THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

CONSTANTIN GEORGIADIS

INGÉNIEUR-CHIMISTE I.C.L.

12re THÈSE: Contribution à l'Étude Chimique et Physico-Chimique des Houilles

2^{ème} THÈSE: Propositions données par la Faculté Soutenues le 3 Février 1945 devant la Commission d'examen.

IMP. A. DURANT
43, Rue d'Artois, 43
LILLE

UNIVERSITÉ DE LILLE FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du Candidat : GEORGIADIS.

Prénom : Constantin.

Date de	la so	utenance		 	 		
Numéro	d'ord	re:	 		 	·	
						Bihli othèque)	

GEORGIADIS (Constantin) — Contribution à l'étude chimique et physico-chimique des houilles — Lille. Imp. A DU-BANT, in 8°, 200 p.

(Thèse d'Ingénieur docteur, Lille 1945, Nº 10). GEORGIADIS (Constantin) — Contribution à l'étude chimique et physico-chimique des houilles — Lille. Imp. A DURANT, in 8°, 200 p.

(Thèse d'Ingénieur docteur. Lille 1945, Nº 10)

GEORGIADIS (Constantin) — Contribution à l'étude chimique et physico-chimique des houilles — Lille. Imp. A DURANT, in 8°, 200 p.

(Thèse dIngénieur docteur, Lille 1945, Nº 10). GEORGIADIS (Constantin) — Contribution à l'étude chimique et physico-chimique des houilles — Lille. Imp. A DU-RANT, in 8°, 200 p.

(Thèse d'Ingénieur docteur, Lille 1945. Nº 10).

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

CONSTANTIN GEORGIADIS

INGÉNIEUR-CHIMISTE I.C.L.

1ère THÈSE : Contribution à l'Étude Chimique et Physico-Chimique des Houilles

2^{ème} THÈSE: Propositions données par la Faculté Soutenues le 3 Février 1945 devant la Commission d'examen.

IMP. A. DURANT
43, Rue d'Artois, 43
LILLE

— 1946

UNIVERSITÉ DE LILLE

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen MM. PRUVOST, Professeur de Géologie et Minéralogie.

Assesseur ROUELLE, Professeur de Physique et Electricité industrielles.

Professeurs honoraires

MM.

CHATELET BEGHIN SWYNGEDAUW
BRUHAT CHAZY MALAQUIN
FOSSE PARESELLE JOUNIAUX
PASCAL FLEURY CHAUDRON

PAUTHENIER

Maître de conférences honoraire: M.OUINET

Professeurs

MM.

CHAPELON.... Analyse supérieure et calcul des probabilités DECARRIERE.... Chimic et Physico-Chimie industrielles DEHORNE... Zoologie générale et appliquée DOLLE... Hydrogéologie, Hygiène de l'eau et du sol DUPARQUE... Pétrographie des roches combustibles FRANCÔIS... Chimie P.C.B.
GALLISSOT... Mathématiques appliquées et Astronomie GAMBIER... Calcul différentiel et intégral HOCQUETTE... Biologie végétale et agricole Mécanique des Fluides Chimie appliquée ct Chimie de la Houille LERICHE... Géologie générale et géographie physique Géologie générale. WIEMANN... Chimie générale et chimie organique

Professeurs sans chaire

MM CORSIN....... Paléobotanique et paléontologie houillère
HEIM de BALSAC.... Zoologie
SAVARD...... Chimie

Maîtres de conférences

MM. ARNOULT, Physique
DELOFFRE, Botanique
MARTINOT-LAGARDE, Mécanique des Fluides
MATHIEU, Physique générale
MICHEL, Chimie appliquée et Métallurgie générale
ROUAULT, Physique générale

Chargé de cours

M. LELONG, Mécanique rationnelle et Mécanique expérimentale Chef du Secrétariat : Mlle BLANCARD de LERY. A MON PÊRE, A MA MÈRE,

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

A MA FEMME.

A MES FRÈRES et SŒURS,

A MES BEAUX-FRÈRES

et BELLES-SŒURS.

A mon Maître, Monsieur Henri LEFEBVRE,

Professeur de Chimie appliquée et Chimie de la Houille à la Faculté des Sciences de Lille, Directeur de l'Institut de Chimie appliquée.

Respectueuse et profonde gratitude.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

CHIMIQUE & PHYSICO-CHIMIQUE

DES HOUILLES

HISTORIQUE

Il y a longtemps que l'on a remarqué que les houilles se comportent de façon très diverse quand on les chauffe en atmosphère non oxydante jusqu'à une température de l'ordre de 1.000°. Les propriétés cokéfiantes de certaines d'entre elles ont particulièrement retenu l'attention, et il est naturel que les premiers hommes de laboratoire qui en ont entrepris l'étude systématique se soient demandé si leur exaltation ne correspond pas à une « composition » particulière.

C'est ainsi que W. STEIN entreprit une étude sur des houilles de Saxe : la conclusion du mémoire (1) qu'il publia en 1857 est que la connaissance de la composition élémentaire d'une houille ne permet pas à elle seule de prévoir son pouvoir cokéfiant. Son assistant Hugo Fleck (2) montra que les atomes d'hydrogène de la houille combinés au carbone les uns directement, les autres avec interposition d'oxygène, et en arriva à cette conclusion que c'est la teneur en hydrogène et son mode de liaison qui sont déterminants pour l'aptitude d'un charbon à l'agglomération. Mais son étude fut sévèrement critiquée par E. RICH-TER (3) et F. MUCK (4). PERCEY (5) signale par ailleurs deux charbons de même teneur élevée en hydrogène lié directement au carbone, dont l'un s'agglomère et l'autre pas.

D'après une communication de E. L. Rhead

- (6) à l'assemblée de la Manchester Section of the Society of Chemical Industry en 1903, le pouvoir agglomérant de la houille et son aptitude à la cokéfaction seraient fonction de sa teneur en carbone: le pouvoir agglomérant, qui apparaîtrait dès que cette teneur atteint 60 %, augmenterait d'abord avec la teneur en carbone, serait maximum pour une teneur de 70 %, puis décroîtrait, et disparaîtrait pour 85 % de carbone.
- O. SIMMERSBACH (7) indique que les teneurs en hydrogène et en oxygène jouent un bien plus grand que la teneur en carbone. Un charbon très riche en hydrogène et en oxygène ne s'agglomère pas plus qu'un charbon très pauvre en ces deux éléments. En effet, un anthracite ne s'agg!omère pas davantage qu'un lignite. Il existerait donc des teneurs limites supérieure et inférieure en dehors desquelles l'agglomération ne serait plus possible, et SIMMERSBACH conclut : « Toutes les tentatives ainsi faites pour baser la fusibilité de la houille sur sa composition chimique sont vouées à l'insuccès, car deux charbons de même composition chimique peuvent cependant être constitués de façons très différentes, et se comporter aussi très différemment au point de vue chimique ».

De la classification de Gruner (8), qui divise les houilles en cinq catégories caractérisées chacune essentiellement par la teneur en matières volatiles et l'aspect du coke, et subsidiairement par les résultats de l'analyse élémentaire, se dégage cette conclusion que les propriétés agglutinantes sont le propre des houilles dont la teneur en oxygène est comprise entre certaines limites en dehors desquelles la pyrogénation ne donne qu'un résidu pulvérulent. Enfin Boudouard (9) a étudié en particulier l'influence de la teneur en matières humiques sur le pouvoir cokéfiant, et établi que ce dernier diminue lorsque la teneur en matières humiques augmente, que l'on fasse la comparaison entre deux charbons différents, ou que l'on considère un même charbon à deux stades différents d'oxydation.

D'autres auteurs ont cherché si le pouvoir agglomérant d'une houille n'est pas lié à la présence de certains constituants séparables par quelque méthode d'analyse immédiate :

- r° La distillation sous très basse pression donne un peu de distillat appelé « goudron de vide », qui semble préexister en cet état dans la houille. Certaines des matières qui le constituent sont peut-être à l'origine des propriétés cokéfiantes. Cependant, du goudron de vide ajouté à une houille non cokéfiante ne permet pas la fabrication d'un bon coke.
- 2° L'extraction par solvant au percolateur ou au Soxhlet a donné des résultats intéressants : R. V. Wheeler et son école (10) ont épuisé systématiquement la houille par la pyridine et traité l'extrait ainsi obtenu par des solvants léger's qui le partagent en différentes fractions β, γ', γ², γ³, γ⁴.

Cette "analyse rationnelle" est aujourd'hui trop classique pour qu'il soit nécessaire de la décrire ici en détail. Illingworth (11) a remarqué que seuls les constituants 4, qui ont d'ailleurs à peu près la même composition que le goudron de vide,

et semblent préexister dans la houille tels qu'on les en retire, sont susceptibles de fondre avant d'être détruits par la pyrogénation; il pense que ce sont eux qui sont à l'origine des propriétés agglomérantes ; c'est en effet dans les seuls charbons gras qu'on les trouve en quantité notable. Franz FISCHER (12) et ses collaborateurs, traitant la houille par le benzène à 275° sous 55 atm., en séparent un extrait dont le poids représente quelques centièmes de celui de la houille, et qui, additionné d'éther de pétrole, donne deux fractions : l'une, appelée bitume solide, est une poudre noire constituée par les asphaltènes; l'autre est une une huile brune et épaisse, dite bitume huileux, formée des malthènes. Le poids total de l'extrait et sa richesse en bitume huileux croissent des lignites aux charbons secs, puis aux charbons gras et décroissent quand on passe de ces derniers aux demi-gras et enfin aux anthracites. Quelle que soit la matière de départ, le résidu n'est jamais cokéfiant. Fischer a montré que lorsqu'on l'additionne dans certaines conditions de bitume huileux, le résidu d'extraction d'une houille à coke redevient, au moins par cuisson rapide, plus ou moins cokéfiable; le coke ainsi obtenu est bien fondu et très compact. Le bitume solide utilisé de facon identique donne un coke plus poreux. Cependant jamais les houilles grasses de synthèse ne s'approchent, du point de vue de leurs qualités cokéfiantes, des houilles à coke naturelles.

E. Berl et H. Schildwachter (13) ont extrait un charbon gras à la tétraline sous pression, fractionné l'extrait en bitume huileux et en bitu-

me solide, et étudié les propriétés cokéfiantes du charbon épuisé partiellement ou totalement, additionné ou non d'une certaine proportion de bitumes. Ils ont constaté que le bitume solide est indispensable au gonflement, et que le bitume huileux ne provoque jamais que l'agglomération. En somme ils ont confirmé, en les précisant et les étendant un peu, les conclusions de FISCHER.

L. CRUSSARD (14) pense que le gonflement est dû au bitume solide, tandis que le bitume huileux est tout au plus capable de communiquer au charbon des propriétés agglutinantes. H. Bro-CHE et H. SCHMITZ (15), reprenant l'extraction au benzène sous pression, confirment une nouvelle fois les conclusions précédentes. Enfin, Ch. ARNU (16), étudiant avec son dilatomètre les propriétés agglutinantes des constituants pétrographiques essentiels des charbons (fusain, durain et vitrain), constate qu'aucun des constituants d'un charbon non cokéfiable n'est lui-même cokéfiable. mais que si l'on part d'un charbon gras, le vitrain fond, se contracte, et se boursoufle toujours beaucoup, tandis que le durain fond bien mais se boursoufle peu ou pas; le fusain, lui, est toujours totalement infusible.

En somme, malgré des travaux nombreux, on n'a pas encore découvert, en admettant qu'elle existe, de relation directe entre les propriétés agglutinantes d'une houille et les résultats de son analyse élémentaire, immédiate, ou rationnelle. Cependant, il semble bien que la teneur d'une houille en oxygène combiné organiquement soit l'un des facteurs (il y en a d'autres) qui condition-

nent son aptitude à la fusion, par conséquent aussi sa tenue au feu. Or, cet oxygène a été généralement « dosé » jusqu'ici « par différence » ; on fait ainsi de cet élément une sorte de dépotoir de toutes les opérations analytiques dont certaines (dosage du carbone, de l'hydrogène, de l'azote, voire même du soufre combustible) sont précises. mais dont d'autres (en particulier l'estimation du poids des matières minérales, qu'il ne faut pas confondre avec le dosage des cendres qui sont le résidu de leur incinération) sont peu sûres; il s'ensuit que l'erreur relative sur la teneur en oxygène combiné organiquement peut être considérable, et que les conclusions basées sur le soi-disant « dosage » de l'oxygène sont pour le moins très incertaines.

Nous avons pensé que pour mener à bien une étude systématique de l'influence de la teneur d'une houille en oxygène sur ses principales propriétés, il convenait d'abord de mettre au point une méthode sûre et aussi simple que possible de dosage de cet élément; nous nous sommes pour cela inspiré très largement des travaux de Ter-Meulen et Heslinga (17). Nous pensons y être parvenu; comme on le verra, cette opération est même à présent presque aussì aisée que le dosage classique du carbone et de l'hydrogène à la grille à combustion.

Cette première partie de notre travail achevée, nous avons étudié, par des procédés classiques, diverses propriétés des houilles, et nous avons constaté qu'effectivement entre certaines d'entre elles et la teneur en oxygène combiné organiquement il y a des rapports extrêmement étroits, que nous avons cherché à dégager sous forme de courbes.

Notre mémoire est ainsi divisé en cinq chapitres, dont le premier traite du dosage lui-même, et chacun des suivants d'une propriété particulière des houilles étudiée dans ses rapports avec la teneur en oxygène.

- CHAPITRE I Le dosage direct de l'oxygène dans les houilles.
- CHAPITRE II Relations entre la teneur en oxygène d'une houille et son aptitude à la co-kéfaction.
- CHAPITRE III Relations entre la teneur d'une houille en hydrogène d'une part, ses teneurs en matières volatiles et en oxygène, et son aptitude au gonflement d'autre part.
- CHAPITRE IV Relations entre la teneur d'une houille en oxygène et son rendement en eau, goudron et phénols par distillation à basse température.
- CHAPITRE V L'oxydation lente des houilles et l'évolution concomitante de leurs principales caractéristiques.

Nous avons cru bon d'ajouter un sixième chapitre, qui n'a pas de rapport direct avec l'étude de l'oxygène dans les houilles, et que nous avons intitulé : « Détermination du pouvoir calorifique des houilles et des cokes sans mesures calorimétriques ». Comme il concerne l'analyse industri-

elle des charbons et des cokes, il nous a semblé qu'il trouverait quand même sa place ici.

Ce travail a été effectué dans les laboratoires de recherches de l'Institut de Chimie appliquée de Lille et de l'Institut de la Houille. Nous remercions tout particulièrement Monsieur Henri Lefebure, Professeur à la Faculté des Sciences, Directeur de l'Institut de Chimie de Lille, qui a guidé et suivi nos travaux avec bienveillance, nous faisant profiter largement de son expérience et de ses counaissances en la matière. Nous prions notre Maître de trouver ici l'hommage de notre profonde reconnaissance.

Qu'il nous soit permis aussi de remercier Monsieur Eugène DECARRIÈRE, Professeur de Chimie et Physico-Chimie industrielles à la Faculté des Sciences, des précieux conseils qu'il nous a donnés, et de l'intérêt qu'il a sans cesse porté à notre travail.

Nous remercions également Messieurs Her-LEMONT, Chef de Travaux, Duhamel, Levas, Des-METTRE et Mademoiselle Chaussecourte, Ingénieurs I.C.L., préparateurs à l'Institut de Chimie, de l'amicale attention qu'ils nous ont témoignée depuis que nous travaillons dans les mêmes laboratoires, et de l'aide qu'ils nous ont apportée pour la rédaction de cette thèse.

Nous exprimons enfin notre gratitude aux différentes Compagnies de Mines qui ont bien voulu nous faire parvenir, chaque fois que nous le leur avons demandé, les échantillons nécessaires à nos recherches, et qui nous ont permis ainsi de donner à nos conclusions une portée plus générale.

- FIBLIOGRAPHIE -

- (1) W. STEIN Untersuchung der Steinkohlen Sachsens, 1857.
- (2) II. FLECK Dingler Polytech, Journ., 195, p. 132.
- (3) E. RICHTER Zeitsch. für Berg-, Hütten-, und Salinenwesen in Preuss. Staat. Dingler Polytech. Journ., 119, 193, 195.
- (4) F. MUCK Chem. Aphorism. p. 15.
- (5)— PERCEY Métallurgie, p. 110.
- (6) E. L. RHEAD The Iron and Coal Trades Review. 1903, 3 Avril.
- (7) O. SIMMERSBACH Chimie du coke. Traduct. Paul Lemoine, Ed. Ch. Béranger, Paris 1924.
- (8) GRUNER Ann. des Mines (7) 1874 4 169.
- (9) O. BOUDOUARD C. R. Acad. Sciences. 1909 148 284 et 348.
- (10) CLARCK et WHEELER; J. chem. Soc., 1913, 103, 1704.— JONES et WHEELER; J. chem. Soc., 1916, 109, 707 COCKRAM et WHEELER; J. chem. Soc., 1927, p. 700. FRANCIS et WHEELER; J. chem. Soc., 1928, p. 2967. Voir aussi J. chem. Soc., 1910, 97, 1917; 1911, 99, 649; 1914, 105, 140; 1915, 107, 1320.
- (11) S. R. ILLINGWORTH Fuel in Science and Practice, 1922, 1, 213.
- (12) F. FISCHER et W. GLUUD Gesammelte Abhandlungen zur Kenntniss der Kohle, 1917, 1, 54.—F. FISCHER, H. BROCHE et J. STRAUCH; Brennstoff Chemie 1924, 5, 299; 1925, 6, 33 F. FISCHER, A. PRANSCHKE, et H. SIESTMANN Brennstoff Chemie, 1929, 10, 480.
- (43) E. BERL et H. SCHILDWACHTER Brennstoff Chemie, 1928, 9, 121.
- (14) L. CRUSSARD Revue de l'Ind. Minérale, 1929, ter Novembre.
- (15) H. BROCHE et H. SCHMITZ Brennstoff Chemic, 1952, 13, 81.

- (16) Ch. ARNU -- Chimie et Industrie, 1934, 32, 276 et 530.
- (17) TER MEULEN et HESLINGA Nouvelles méthodes d'analyse chimique organique. Ed. Dunod. Paris 1932.

CHAPITRE 1

LE DOSAGE DIRECT DE L'OXYGÈNE DANS LES HOUILLES

Dans la plupart des analyses de houille réputées complètes, on dose directement le carbone, l'hydrogène, le soufre, l'azote, les trois premiers éléments par combustion, le dernier par la méthode de Kjeldahl. D'autre part on dose les cendres, c'est-à-dire le résidu de l'incinération. On admet ensuite, si tous ces résultats sont rapportés au combustible desséché par séjour à l'étuve à 105° ou dans le vide sulfurique, que le complément de leur somme à 100 représente l'oxygène de la substance organique. Ce « dosage par différence », qui peut être légitime quand il s'agit d'une espèce chimique bien définie, est ici très hasardeux. Etant donné qu'une houille ne contient jamais qu'assez peu d'oxygène, il est susceptible de conduire à des erreurs relatives énormes. Si chacun des dosages du carbone et de l'hydrogène, voire même du soufre et de l'azote, se fait avec une erreur relative peu considérable, il n'en est pas moins vrai que, dans les cas défavorables, la somme des quatre erreurs absolues dépasse beaucoup I et même 2 %. A cela s'ajoute le risque d'une siccité incomplète de la prise d'essai au moment de sa pesée, susceptible d'entraîner une erreur supplémentaire particulièrement grande en valeur absolue sur le dosage du carbone, et

qui se répercute presque intégralement en sens inverse sur l'oxygène « par différence ». Mais il est aussi une cause d'erreur systématique qu'on oublie souvent : un morceau de houille n'est pas constitué par une substance organique et des cendres, mais par une substance organique et des substances minérales plus ou moins grossièrement dispersées dans la première, et dont la composition et le poids sont bien différents à l'état naturel et après incinération. On peut estimer grossièrement en moyenne à 1,08 le facteur par lequel il faut multiplier le poids des cendres d'une houille pour avoir le poids des matières minérales crues qui leur ont donné naissance; c'est du moins ce que l'on peut conclure d'une étude que nous avons faite sur le pouvoir calorifique des houilles (voir Chapitre VI). La teneur en cendres n'est elle-même connue qu'avec une approximation médiocre, le résultat dépendant sensiblement des conditions dans lesquelles se fait l'incinération. De sorte que, finalement, à moins que l'on ait affaire à un échantillon particulièrement pur, le poids des matières minérales crues qu'il contient réellement peut différer de plusieurs unités du nombre retenu comme pourcentage de cendres. Sans approfondir davantage la question, et sans rechercher les autres causes d'erreur, moins importantes sans doute, mais cependant réelles, on voit déjà qu'au total ce n'est souvent qu'à ± 2 unités près que la teneur en oxygène, exprimée en %, se trouve déterminée quand on opère par différence.

Cette étude critique, qui n'envisage que le cas

d'une « bonne analyse », conduit à cette conclusion : étant donné que la teneur d'une houille en oxygène, rapportée au « charbon pur », varie suivant les échantillons de 1 à 9 %, le « dosage par différence » est, même dans les cas relativement favorables, tout à fait illégitime, et il n'y a rien à attendre d'un essai de rapprochement entre les propriétés des houilles et leur teneur en oxygène ainsi déterminée. En effet, comme nous le verrons, certaines propriétés des houilles sont profondément modifiées par une faible variation de la teneur réelle en oxygène, même quand on ne compare que des charbons d'égale teneur en matières volatiles.

Une recherche sur l'influence de la teneur en oxygène sur les propriétés générales d'une houille n'est donc possible qu'après la mise au point d'une méthode de dosage direct de cet élément suffisamment précise, et assez facile à mettre en œuvre pour être applicable à l'étude systématique de nombreux échantillons. Il nous a semblé que la méthode de dosage de l'oxygène par hydrogénation décrite par H. Ter Meulen et J. Heslinga (18) devait convenir à l'analyse des houilles, et nous avons cherché à l'adapter spécialement au cas qui nous occupe ici.

PRINCIPE DE LA METHODE (TER MEU-LEN et HESLINGA). Quand on pyrogène du charbon dans une atmosphère d'hydrogène, il se transforme peu à peu en coke en émettant des vapeurs qui contiennent, à côté d'hydrocarbures et de produits divers, des composés oxygénés tels que l'eau, l'oxyde de carbone, le gaz carbonique, des

phénols plus ou moins lourds, de l'oxysulfure de carbone, etc.. Si l'on fait passer ces vapeurs sur un corps incandescent (900°), il se produit à son contact diverses réactions : les hydrocarbures, par le seul effet de la température renforcé par la présence de ce corps solide, subissent un cracking donnant un dépôt de carbone et un résidu gazeux formé de molécules extrêmement légères (H2, CH4, etc.), elles seules étant stables dans ces conditions: les molécules plus complexes, dans l'architecture desquelles entrent du soufre, de l'oxygène, de l'azote, etc sont également décomposées. L'hydrogène libre présent en grande quantité intervient peut-être dans ces réactions de cracking. En particulier, dans le cas des composés oxygénés, cet hydrogène peut faciliter la formation de vapeur d'eau qui, réagissant sur le carbone ou les hydrocarbures, engendre de l'oxyde de carbone. Sans entrer dans le détail de toutes ces réactions, on peut estimer — la suite le justifiera — qu'aussi bien l'oxygène dégagé du charbon sous forme de combinaison organique que celui qui s'en échappe directement sous forme de vapeur d'eau de décomposition, d'oxyde de carbone ou de gaz carbonique, se retrouve dans les gaz craqués principalement sous forme de vapeur d'eau et d'oxyde de carbone, avec un peu de gaz carbonique. Il n'est pas exclu cependant que ces gaz renferment également de minimes quantités d'oxygène sous d'autres formes.

Si maintenant on envoie le mélange gazeux craqué et riche en hydrogène sur un catalyseur d'hydrogénation assez actif fonctionnant vers

350°, tout l'oxygène va, cette fois, passer à l'état d'eau. Il s'agit là de réactions classiques sur lesquelles il n'y a pas lieu d'insister. Remarquons seulement qu'elles ne donnent, en dehors de l'eau, que des produits gazeux à la température ordinaire, en particulier du méthane.

Le principe du dosage direct de l'oxygène non minéralisé consiste donc à pyrogéner le charbon et à traiter les vapeurs qu'il émet par cracking et hydrogénation très poussée de telle sorte que tout l'oxygène se retrouve finalement à l'état de vapeur d'eau, facile à doser par simple absorption. Tant pour avoir un bon balayage des gaz que pour faciliter l'hydrogénation, on opère dans un courant d'hydrogène pur.

Pour que cette façon d'opérer soit correcte, il faut :

- r que se dégage du charbon la totalité de l'oxygène des constituants organiques, et rien que lui.
- 2° que tout l'oxygène des matières volatiles passe à l'état d'eau.
- 3° que le dispositif d'absorption permette de connaître exactement la masse d'eau dégagée ou formée.

Nous allons examiner tout de suite le premier de ces trois points, nous réservant de discuter les deux autres après la description complète du mode opératoire. (voir page 44).

On sait que la simple pyrogénation d'une houille vers 1.000° donne un coke qui, en dehors

du carbone qui en est normalement le constituant principal, renferme une petite quantité d'éléments divers et en outre, non pas des « cendres », mais le résidu de la pyrogénation des matières minérales contenues initialement dans la houille, c'est-à-dire du sulfure de fer FeS provenant de la décomposition en atmosphère non oxydante de la pyrite FeS², des silicates, divers autres sels, et des oxydes dont la composition importe peu ici. Il n'est pas facile de déterminer la teneur d'un tel coke en oxygène non engagé dans un composé minéral. Là, plus encore que dans le cas d'une houille crue, le «dosage par différence » serait un nonsens, en raison de la pauvreté du coke en oxygène organique.

Nous avons par contre vérifié que la masse d'oxygène dégagée (presque certainement exclusivement sous forme d'oxyde de carbone) au delà de 1.000° est insignifiante. A cet effet nous avons comparé les résultats du dosage direct de l'oxygène dans trois houilles d'après la méthode qui sera décrite ultérieurement (voir page 36 et suivantes) suivant que la cuisson de l'échantillon en atmosphère d'hydrogène est poussée jusqu'à 1.000° ou 1.200° (dans ce dernier cas le chauffage se fait au moyen d'un four à baguettes de silite). Nous avons trouvé ainsi que la teneur en oxygène passe respectivement de 6,08 à 6,15, de 6,60 à 6,64, et de 10,86 à 10,58 %. Devant ces résultats, il semble légitime d'admettre que du coke cuit à 1.000° ne contient plus que des traces d'oxygène non minéralisé, bien que nous n'en ayons pas la preuve directe.

La proportion d'oxygène non minéralisé qui reste dans le coke cuit à 1.000° est-elle encore abaissée du fait qu'ici le chauffage se fait dans une atmosphère très riche en hydrogène ? C'est possible, sans toutefois être certain.

Pour avoir une idée plus précise de la teneur en oxygène non minéralisé d'un coke cuit à 1.000° il faudrait étudier le mécanisme de formation et le dégagement des matières volatiles au delà de cette température; cela exigerait un matériel spécial qu'il nous est impossible de nous procurer actuellement, et la question nous paraît ici d'un intérêt limité.

A regarder les choses de près, on découvre encore une seconde cause d'erreur : au cours de leur pyrogénation, les matières minérales subissent différentes transformations qui peuvent donner lieu à des dégagements de corps volatils oxygénés: eau de constitution avant résisté à la dessication à 105° effectuée préalablement à l'essai, CO2 provenant de la dissociation des carbonates ou de la réduction de certains oxydes, etc... Or, ces gaz et vapeurs seront, comme on le verra tout à l'heure, comptés au même titre que les composés oxygénés provenant de la pyrogénation de la substance organique. Aussi convient-il de faire le dosage de l'oxygène d'une houille sur des échantillons aussi pauvres que possible en cendres : c'est ce que nous nous sommes toujours imposé.

Au total, les erreurs dont la cause vient d'être mentionnée restent certainement très faibles en valeur absolue, et aussi en valeur relative même lorsqu'il s'agit de charbons maigres, toujours pauvres en oxygène; aussi, il ne nous semble pas que le fait d'ignorer l'oxygène restant dans le coke et les perturbations dues à la pyrogénation des matières minérales réduise la rigueur ou la portée de nos conclusions.

En conséquence, nous désignerons désormais par «oxygène d'une houille» celui qu'on retrouve finalement sous forme d'eau quand on pyrogène dans les conditions décrites ci-après cette houille préalablement desséchée.

DESCRIPTION DE L'APPAREIL. — Nous avons dû apporter à l'appareil proposé par TER MEULEN et HESLINGA (18) diverses modifications, en particulier pour l'adapter au chauffage électrique; nous croyons donc utile de donner une description complète de l'installation qui nous a servi.

Comme les matières volatiles dégagées par la pyrogénation de la houille contiennent une certaine quantité de soufre et d'azote (sous une forme qui ne nous importe pas pour l'instant), nous avons pris les précautions particulières indiquées pour ce cas par ces auteurs.

L'appareil, dont la fig. 1 représente le schéma, comporte trois parties :

- r° Un dispositif de purification de l'hydrogène que l'on envoie de façon continue dans le tube laboratoire proprement dit pendant toute l'expérience.
- 2° Un tube unique dans la longueur duquel se produisent successivement : a) la pyrolyse

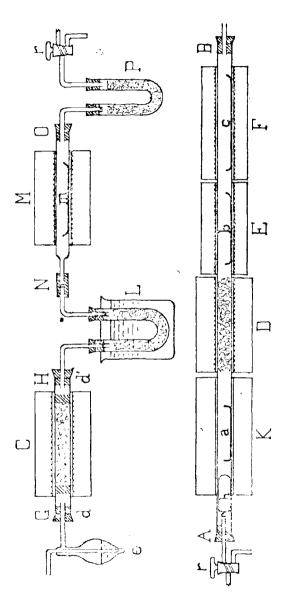
du charbon, b) le cracking des matières volatiles, c) l'élimination du soufre sous toutes ses formes, d) l'hydrogénation catalytique.

3° — Un ensemble de tubes absorbeurs (non représenté sur la fig. 1).

PURIFICATION DE L'HYDROGENE. L'hydrogène servant au balayage et à l'hydrogénation provient d'une bouteille à gaz comprimé ; il est probablement d'origine électrolytique; nous avons constaté qu'il contient environ 1 % d'oxygène. Pour en éliminer complètement cette impureté, et l'avoir sec, conditions absolument indispensables à l'exactitude de la méthode, nous le faisons passer dans un laveur de Cloez garni d'acide sulfurique et servant surtout de compte-bulles. Puis il parcourt lentement un tube GH en silice, de 70 cm de longueur et de 2 cm de diamètre, garni d'une colonne d'amiante platiné de 30 cm environ (préparé en trempant des fibres d'amiante dans une solution de chlorure de platine à 5 %) et . chauffé à 900 - 950° à l'aide d'un four électrique à enroulement de nichrome C de 30 cm de longueur. L'amiante est maintenu en place par deux tortillons de toiles de cuivre d et d'.

L'hydrogène desoxygéné mais humide passe alors dans un gros tube L à chlorure de calcium, plongé dans un bécher rempli d'eau (ceci pour le maintenir constamment à la température ambiante).

Nous avons constaté au cours d'essais à blanc dont il sera question un peu plus loin que ce dispositif de purification de l'hydrogène est insuffi-



Fiz 1

sant. Nous l'avons donc complété de la façon suivante : au sortir de L l'hydrogène passe dans un tube en pyrex de 15 mm de diamètre contenant une nacelle m de 15 cm de longueur chargée de nickel réduit, chauffé vers 350° par un four M à enroulement de nichrome. Puis le gaz traverse un tube en U, P, à chlorure de calcium, et arrive enfin à un robinet r à deux voies parallèles permettant d'envoyer l'hydrogène soit dans le tube laboratoire, soit dans une tubulure dont nous expliquerons l'utilité un peu plus loin. Toutes les canalisations sont en verre, le caoutchouc étant, pour plus de sûreté, complètement proscrit.

TUBE LABORATOIRE. — La partie essentielle de l'appareil est un tube A B formé de 3 morceaux de 18 mm de diamètre intérieur soudés bout à bout, d'une longueur totale de 1,20 m. Chaque extrémité, sur 15 cm, est en quartz transparent, tandis que le reste est en silice translucide. Le chauffage est assuré par quatre fours électriques tubulaires à enroulement de nichrome, K, D, E et F, ayant respectivement 25, 27, 17 et 28 cm de longueur, et presque jointifs. Des couples, logés entre le tube laboratoire et chaque four, permettent de contrôler constamment la température des différentes zones du tube.

A l'extrémité A, qui dépasse du four d'une dizaine de cm, est adapté un bouchon de caout-chouc traversé par un tube de verre capillaire raccordé au robinet r par un petit tuyau de caout-chouc extrêmement fin de très bonne qualité. Contre ce bouchon se trouve une ampoule de ver-

re h de 6 cm de longueur rentrant à frottement doux dans le tube de silice, et destinée à empêcher les matières volatiles émises par le charbon de refluer par diffusion vers le bouchon A. La transparence du quartz permet de s'assurer qu'à aucun moment il ne se produit de condensation de goudron sur l'extrémité du tube non soumise au chauffage intense du four K.

La nacelle en nickel a de 7 cm de longueur contenant la prise d'essai sera placée, au moment voulu, de telle sorte qu'elle soit chauffée par le four K, prévu pour qu'elle puisse être portée à 1.000°.

La partie du tube AB chauffée par le four D à 900° contient une colonne d'amiante destinée à faciliter le cracking des matières volatiles.

A hauteur du four E, qui monte à 150 ou 160°, se trouve une nacelle de nickel b de 15 cm de longueur, garnie de nickel réduit in situ destiné à décomposer l'acide sulfhydrique contenu dans les matières volatiles en en fixant le soufre. Ceci a un double but : protéger le catalyseur proprement dit situé en aval contre un empoisonnement trop rapide, et éviter que les gaz arrivant aux absorbeurs contiennent de l'acide sulfhydrique, qui serait plus ou moins complètement retenu, et fausserait ainsi les résultats.

Enfin, à hauteur du four F, dont la température de régime est de 350°, on place une nacelle de nickel c de 25 cm de longueur contenant le nickel réduit chargé de catalyser l'hydrogénation.

Le tube AB dépasse ce four d'une dizaine de

cm. Il est fermé par un bouchon de caoutchouc traversé par l'ajutage d'arrivée du premier absorbeur. La transparence du quartz permet de s'assurer de l'absence de toute condensation à l'extrémité non chauffée du tube laboratoire.

DISPOSITIF D'ABSORPTION. — Il comprend :

a) — un tube en U (fig. 2) d'un diamètre de

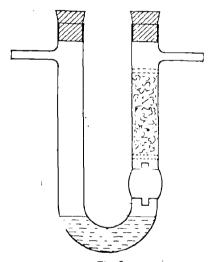


Fig. 2

12 mm environ garni dans sa partie inférieure d'acide sulfurique décinormal destiné à arrêter les traces d'ammoniac qui ont pu se former dans le tube laboratoire par simple pyrogénation du charbon, ou par action de l'hydrogène en présence de nickel réduit sur des matières volatiles contenant de l'azote. Il est muni dans la branche montante d'un dispositif chargé d'arrêter les gouttelettes

de liquide formées par l'éclatement des bulles de gaz. Au-dessus, cette branche est garnie de chlorure de calcium dont le but est d'arrêter la vapeur d'eau.

- b) un second tube en U de mêmes dimensions entièrement garni de chlorure de calcium.
- c) un troisième tube en U garni, dans la première branche, de chlorure de calcium, dans la seconde de chaux sodée, celle-ci destinée à absorber le gaz carbonique que pourraient encore contenir les gaz dans le cas d'une mauvaise hydrogénation catalytique. Ce troisième tube fonctionne comme tube témoin : toute augmentation de son poids prouve qu'il subsistait du gaz carbonique dans les gaz après catalyse, ou que toute l'eau formée n'a pas été absorbée dans les deux premiers tubes. Quand la catalyse et l'absorption de l'eau se font correctement, son poids reste invariable.

MODE OPERATOIRE. —

a) — Préparation du tube laboratoire. — Au début d'une opération, la nacelle a et l'ampoule de verre h sont retirées; l'amiante situé à hauteur du four D est en place, de même que les nacelles b et c, garnies chacune d'une couche d'oxyde de nickel en poudre fine d'un ou deux mm d'épaisseur. L'extrémité A du tube est reliée à l'appareil de purification d'hydrogène, et l'autre B est fermée par un bouchon de caoutchouc traversé par un petit tube de verre débouchant librement à l'atmosphère : le dispositif d'absorbtion n'y est pas relié. On purge par un courant d'hydrogène, puis

on porte les fours de purification C et M à leur température de régime; on fait encore passer de 1'hydrogène pendant 15 minutes pour chasser toute trace d'oxygène du tube laboratoire. Puis on ralentit le courant d'hydrogène, et à ce moment seulement on met en marche les fours K, E et F qu'on règle à 350°, tandis que le four D'est porté à 900°. Dans ces conditions, tout le tube laboratoire et ses accessoires se dessèchent et l'oxyde de nickel des nacelles b et c se réduit; on prolonge la réduction pendant 36 heures, et on contrôle son achèvement complet en ajustant à l'extrémité B un tube absorbeur à CaCl² préalablement L'appareil n'est prêt à fonctionner que si, pendant au moins 2 heures, ce tube absorbeur n'a pas augmenté de poids.

Un peu avant la fin de cette opération, on a coupé le courant sur le four K, afin de laisser refroidir l'extrémité amont du tube. La réduction finie, on continue à laisser passer lentement de l'hydrogène, mais on diminue le courant dans le four E, de telle sorte que la température de la nacelle b se stabilise au voisinage de 150°.

Le tube est alors prêt pour l'analyse.

b) - - Préparation du dispositif d'absorption.

Le premier tube est destiné à retenir non seulement une partie au moins de la vapeur d'eau produite aux dépens de l'oxygène de la prise d'essai, mais aussi l'ammoniac. Il est garni d'un volume connu (3 à 5 cm₃) d'acide sulfurique décinormal, et de sa charge de chlorure de calcium. Il est pesé plein d'air. De même, les autres tubes absorbeurs sont pesés séparément et pleins d'air.

c) — Préparation de la prise d'essai.

On dispose 1,2 à 1,5 g du charbon à essayer (qui doit avoir été broyé jusqu'à passer entièrement au tamis 50 pour que le prélèvement d'une faible quantité de matière initialement aussi hétérogène soit admissible) dans la nacelle a préalablement tarée qu'on porte ensuite à l'étuve à 105° pendant une heure, ou qu'on place dans un dessicateur à vide sulfurique jusqu'à poids constant. On pèse de nouveau pour avoir le poids exact de la prise d'essai complètement desséchée. Au cours de cette manipulation et jusqu'à la mise en place de a dans le tube laboratoire, on prend les précautions voulues pour éviter toute reprise d'humidité, le charbon étant assez fortement hygroscopique.

d) — Mise en route de l'hydrogénation.

Il s'agit maintenant de mettre en place la nacelle a sans introduire d'air dans le tube laboratoire. Pour cela, sans interrompre le courant d'hydrogène qui parcourt le tube laboratoire, on adapte à l'ajutage libre du robinet r (fig. 1) une canne de verre V longue et fine, prolongée par un caoutchouc permettant de la raccorder facilement au tube qui traverse le bouchon B de l'extrémité aval du tube laboratoire. On force alors momentanément le chauffage du four D afin que, grâce à l'élévation progressive de température de la zone correspondante du tube laboratoire, un peu d'hydro-

gène continue à s'évacuer par B pendant les quelques instants où r sera fermé, ainsi qu'on va le voir : on évite ainsi tout risque de rentrée d'air dans le tube laboratoire par son extrémité aval. Tournant le robinet r, on purge soigneusement par un courant rapide d'hydrogène la canne v et son caoutchouc qu'on adapte bientôt sur le tube traversant le bouchon B. On enlève alors le bouchon A : il s'établit aussitôt dans le tube laboratoire un courant d'hydrogène allant de B vers A; on peut ainsi, sans risquer l'introduction intempestive d'air, mettre en place la nacelle a. On remet aussitôt en place l'ampoule h qu'on a soigneusement desséchée, et le bouchon A; on remet le robinet r dans sa position initiale, et on sépare l'ajutage du bouchon B du tube de caoutchouc qu'on y avait fixé un peu auparavant. On établit un courant rapide d'hydrogène de A vers B, et seulement après une dizaine de minutes on met le dispositif d'absorption en place à l'extrémité aval du tube laboratoire.

L'analyse proprement dite peut alors commencer.

On règle le courant d'hydrogène à deux bulles par seconde.

On met en marche le four K, qu'on porte rapidement à 300°, puis on fait croître sa température de 5° par minute jusqu'à 650°. Deux précautions sont à prendre au cours de cette période:

1° — Il faut observer l'extrémité B du tube laboratoire; s'il s'y condense des gouttelettes d'eau, on la chauffe très légèrement et avec précau-

tion (pour ne pas altérer le bouchon de caoutchoucqui, autrement, dégagerait des matières volatiles contenant de la vapeur d'eau), afin que cette eau soit entraînée par le courant gazeux vers les absorbeurs.

2° — Avec un bec Bunsen, on chauffe aussi longtemps qu'il est nécessaire le bout du tube laboratoire qui dépasse le four K afin qu'aucune condensation de goudron ne se produise sur la face interne de ce tube ou sur l'ampoule h. Pratiquement, ces chauffages auxiliaires n'ont jamais à être prolongés au delà du moment où le four K a atteint 650°.

On achève la pyrogénation de telle sorte que l'intervalle 650—1.000° soit franchi en une demi-heure, puis on maintient le four K à 1.000° pendant 15 minutes.

La pyrogénation est alors terminée; on maintient cependant le courant d'hydrogène. On sépare le dispositif d'absorption. Si un nouvel essai doit suivre de près, on maintient les fours C, M, D, E et F en température : on ne laisse refroidir que K. Sinon, on coupe le courant sur tous les fours (progressivement pour les fours C, K, et D, qui sont à haute température), et on n'arrête le courant d'hydrogène qu'après refroidissement complet; on maintient dans l'appareil une légère surpression d'hydrogène pour éviter toute rentrée d'air. Si l'arrêt doit durer très longtemps, il est préférable de retirer les nacelles b et c avec leur charge de nickel; on les conserve dans un tube rempli d'azote.

e) — Détermination du poids d'oxygène cédé par la prise d'essai.

On fait passer dans tout le dispositif d'absorption débranché du tube laboratoire un lent courant d'air soigneusement desséché et privé de gaz carbonique, afin d'en chasser tout l'hydrogène. Puis on pèse chacun des tubes.

L'augmentation de poids du premier est due à la fixation de l'ammoniac des gaz et d'une certaine quantité d'eau. Pour doser l'ammoniac retenu par l'acide sulfurique, on ajoute à ce dernier, dans le tube même, quelques gouttes de phtaléine, et on neutralise l'excès d'acide par une solution de soude décinormale. Un calcul élémentaire permet de trouver le poids d'ammoniac fixé; il est compris le plus souvent entre r et 3 mg pour r g de charbon. En le retranchant de l'augmentation de poids du tube, on obtient le poids de l'eau retenue.

L'augmentation de poids du second tube est toujours faible; on l'ajoute au poids de l'eau arrêtée par le premier.

Le troisième tube aménagé pour arrêter non seulement l'eau qui n'aurait pas été retenue par les deux premiers, mais aussi le CO² éventuel, doit garder un poids constant si la catalyse et l'absorption se sont faites correctement. Nous avons constaté que l'augmentation de son poids, quand il y en a une, est toujours due à l'absorption d'un peu de gaz carbonique; elle ne se produit jamais que dans le cas où le nickel de la nacelle c a déjà servi à analyser une dizaine de grammes de charbon; elle indique donc que ce nickel est devenu

trop peu actif, certainement à cause de son empoisonnement par le soufre, et doit être changé. Nous avons remarqué que si l'augmentation de poids est faible (2 à 3 mg au maximum), on peut à la rigueur ne pas rejeter l'expérience : il suffit d'admettre que cette augmentation de poids est due au gaz carbonique ayant échappé à l'hydrogénation; on calcule le poids d'oxygène correspondant, et on l'ajoute à celui qu'on déduit du poids d'eau absorbée. L'accord d'un résultat ainsi obtenu avec celui d'une expérience correcte reste très satisfaisant.

Toutefois, il va sans dire que si l'augmentation de poids du troisième tube est importante, l'expérience doit être recommencée. Dans tous les cas, dès que le troisième tube a augmenté de poids, il faut renouveler le nickel des nacelles b et c.

Du poids de l'eau retenue par les deux premiers tubes (et éventuellement de l'augmentation de poids du troisième) on déduit le poids d'oxygène cédé par la prise d'essai.

Dans nos premiers essais, au cours desquels la purification de l'hydrogène était assurée seulement par le tube G H à amiante platiné et l'absorbeur L à chlorure de calcium, se glissait systématiquement une petite erreur par excès : en effet nous constations toujours dans les essais à blanc une augmentation totale du poids des tubes absorbeurs d'environ 2 mg. Pour chaque dosage, nous diminuions donc de 2 mg le poids d'eau recueillie pour calculer le poids d'oxygène cédé par la prise d'essai. Par la suite, cet inconvénient fut supprimé grâce à l'adjonction du tube NO (fig. 1)

à nickel réduit et de l'absorbeur P à chlorure de calcium: les essais à blanc donnaient toujours dans ces nouvelles conditions une augmentation nulle du poids des trois absorbeurs situés en aval du tube laboratoire.

f) - Remarques.

- r° Nous avons déjà signalé que le nickel des nacelles doit être renouvelé quand il a servi à 7 ou 8 analyses.
- 2° Le tube laboratoire AB ne peut, lui non plus, servir à plus de 7 ou 8 essais consécutifs, car il se forme sur ses parois internes, particulièrement à hauteur des fours K et D, ainsi que sur l'amiante qui le garnit à hauteur de ce dernier, un dépôt de carbone provenant du cracking des matières volatiles, et qui finit par gêner le passage des gaz. Pour nettoyer le tube, il suffit, après en avoir retiré les nacellles b et c qu'on garde momentanément dans un tube bien fermé rempli d'azote bien exempt d'oxygène, de porter au rouge les fours K et D, et de faire passer un courant d'air ou d'oxygène. Après complet refroidissement on fait passer de nouveau un courant d'hydrogène, et ensuite seulement on remet les nacelles b et c en place. Qu'on ait ou non changé le contenu de celles-ci, une opération de réduction devra précéder tout nouvel essai.
- 3° Le chlorure de calcium du tube absorbeur L doit être renouvelé fréquemment, car il se forme rapidement à l'entrée un bouchon de chlorure de calcium hydraté.

CRITIQUE DE LA METHODE. —

Nous avons soulevé quelques pages plus haut trois questions de principe au sujet de la légitimité de notre dosage. Nous avons tout de suite étudié la première, relative au dégagement de l'oxygène de la prise d'essai sous forme de matières volatiles pendant la pyrogénation. Par contre, nous avons ajourné l'examen des deux autres, relatives au passage à l'état d'eau de tout l'oxygène des matières volatiles, et au dosage de l'eau par détermination de l'augmentation de poids des absorbeurs. Discutons les maintenant.

a) — Est-ce que tout l'oxygène des matières volatiles se retrouve finalement à l'état d'eau ?

La température élevée (900°) du cracking auquel sont soumises les matières volatiles dégagées par le charbon, la durée de ce cracking, ainsi que la présence d'un grand excès d'hydrogène, ne laissent certainement pas subsister des quantités notables de produits organiques oxygénés (même tels que COS), et il est permis de penser qu'après un traitement aussi violent, pratiquement tout l'oxygène doit se retrouver à l'état d'oxyde de carbone. Ultérieurement, les gaz se refroidissent à 150° en passant au-dessus de la nacelle b. Là, en vertu de la réaction de Boudouard, une certaine quantité d'oxyde de carbone peut donner du gaz carbonique, tandis qu'une autre fraction, sous l'action du nickel réduit et du grand excès d'hydrogène, donne du méthane et de l'eau; il n'est pas exclu qu'il en passe également sans altération, en raison d'un brassage insuffisant des gaz et de l'insuffisance de la température. Puis les gaz passent sur le nickel de la nacelle c, maintenue à 350°. On sait que dans ces conditions l'oxyde de carbone disparaît totalement et quasi instantanément. Mais tandis qu'une partie de l'oxygène passe directement à l'état d'eau, une autre donne d'abord du gaz carbonique, et ce n'est que par une action ultérieure de l'hydrogène sur ce dernier que, finalement, tout l'oxygène se retrouve à l'état d'eau, ainsi qu'il résulte des travaux classiques de Sabatier (19). Ainsi le premier signe d'une activité insuffisante du nickel réduit est la présence de CO² dans les gaz; la présence d'oxyde de carbone dans les gaz de queue est la marque d'une dégradation plus avancée. L'absence de CO², contrôlée par le troisième tube absorbeur, donne donc une garantie suffisante du bon fonctionnement du nickel réduit.

Par ailleurs, on peut se demander si le fait de placer le nickel dans des nacelles b et c qui n'occupent qu'une faible section du tube laboratoire ne permet pas à une fraction des gaz d'échapper complètement à l'action du catalyseur; s'il en était ainsi, les gaz sortant du tube laboratoire pourraient contenir encore de l'oxyde de carbone, qu'aucun des absorbeurs suivants ne retiendrait. Nous avons donc analysé, ainsi qu'on le verra plus loin, des corps purs, de teneur en oxygène connue (acide benzoïque, sulfanilique etc...); le fait que nos essais ont permis de trouver la teneur théorique à quelques millièmes près nous a semblé concluant. D'ailleurs, Ter Meulen et Heslinga avaient constaté eux aussi que l'emploi de nacel-

les donnait, du point de vue qui nous occupe ici, toute satisfaction.

b) — Enfin, il reste à trancher cette question : l'augmentation de poids des tubes absorbeurs permet-elle de connaître exactement la masse d'eau formée aux dépens de l'oxygène du charbon ?

Nous avons vu, à propos de la description du mode opératoire, quelles précautions sont prises pour tenir compte des dégagements possibles d'ammoniac, et, en cas de mauvais fonctionnement du catalyseur, de gaz carbonique. Nous avons vu aussi que des essais à blanc permettent de constater la fixité du poids des absorbeurs quand la nacelle a reste vide, pourvu que l'hydrogène soit convenablement purifié. En définitive, on peut donc déduire avec certitude et précision de l'augmentation de poids des tubes absorbeurs le poids d'eau formée à partie de l'oxygène libéré par la prise d'essai.

OPERATIONS DE CONTROLE. —

La méthode de dosage direct de l'oxygène décrite ci-dessus doit pouvoir s'appliquer à des corps autres que la houille. Nous l'avons donc expérimentée avec des corps bien définis et purs, afin de pouvoir comparer les résultats déduits de la pesée des tubes absorbeurs à la teneur en oxygène calculée d'après la formule chimique.

Le tableau suivant résume nos principaux essais.

TABLEAU 1

Matière essayée	o/o d'oxygène d'après la formule	o o d'oxygène d'après l'expérience		
Acide benzolque C ⁶ H ⁵ CO ² H	26.23	26 45 26.26	Moyenne: 26.35	
Acice sulfanilique C ⁶ H ⁴ SO ³ HNH ²	27.74	27.90 27.78 27.84	Moyenne : 27.84	
Dieyclohexylphénol C ⁶ H ³ (C ⁶ H ¹¹) ² OH	6.20	6.14 6.29	Moyenne: 6.21	
Tricyclohexylphénol C ⁶ H ² (C ⁶ H ¹¹) ³ OH	4.70	4 77 4.78	Moyenne : 4.77	

L'erreur relative ne dépasse jamais 0,84 %; sur les moyennes, elle est respectivement de 0,45, 0,36, 0,17, et 1,49 %.

Toutefois, cela ne prouve pas d'une façon certaine que la méthode donne des résultats corrects avec n'importe quel corps. Aussi n'était-il pas superflu de chercher à l'appliquer à d'autres corps : nous avons donc effectué sur un échantillon de gas-oil une analyse élémentaire à peu près complète dont nous donnons ci-dessous les résultats.

TABLEAU II Analyse élémentaire d'un Gas-oil

	1er essai	2 ^{me} essai
Carbone (dosé à la grille)	86.85	87.07
Hydrogène (dosé à la grille)	11.87	11.76
Soufre combustible (dosé à la bombe).	0.49	0.55
Oxygène (dosage direct par hydro- génation)	0.42	0.46
Azote et cendres	non dosé	non dosé
TOTAL	99.63	99.84

Ces derniers essais ne prennent toute leur valeur que si l'on remarque qu'au cours des dosages l'augmentation de poids de l'ensemble des absorbeurs a été très faible; les résultats ne diffèrent cependant l'un de l'autre, en ce qui concerne l'oxygène, que de moins de 10% de leur valeur; la concordance est bonne, mais c'est évidemment tout ce qu'on peut dire ici, car la preuve de l'absence de toute erreur systématique, dont la valeur relative pourrait être assez considérable, n'est aucunement faite

Le tableau III donne les résultats (moyennes de deux essais) de l'analyse élémentaire de 7 charbons, rapportés aux prises d'essais desséchées à l'étuve.

TABLEAU III
Analyse élémentaire de divers charbons

Référence	Cendres c	Carbone à la grille C	Hydrogène à la grille H	Azote Kjeldahl N	Soufre (bombe) S	Oxygène dosage direct O	TOTAL C+H+N+ S+O+ 1,08 c
CN	6.09	85,92	3.295	1.245	0.906	1.427	99.373
Y 2 bis	8 44	81.50	3.70	1.20	0.78	3.65	99.94
Y 3	8.37	76.00	4.52	1.40	0.65	8.20	99 81
Y 4	7.38	77 28	4.88	1.44	0.71	7.48	99.78
Y 5	6.70	80.20	4.81	1.45	0.74	5,42	99.86
Y 6	9.20	75.25	4.40	1 51	0.75	8.12	99.97
Y 7	8.47	76.47	4.65	1.38	0.85	7.42	99.92

Enfin le tableau IV permet de juger de l'écart que donnent deux essais effectués sur un même charbon.

TABLEAU IV Dispersion des résultats du dosage direct de l'oxygène dans les houilles

Référence		dans la prise desséchée	Ecart absolu	Ecart en valeur relative
	1er essai	1er essai Zme essai		0/,
C²	3.22	3 28	0.06	1.83
B6	5.94	5.86	0.08	1.35
B8	4 61	4,61	0.00	0.00
Y 6	8.10	8 14	0.04	0.50
Y7	7.38	7:47	0.09	1.17
ox. B ⁸ (1)	23.21	23.09	0.12	0.51
ox. B10 (1)	19 67 -	19.83	0.16	0.81
эж. Y ⁶ (I)	15.80 15.90		0.10	0.63
			Moye	enne: 0.85

(4) Ces trois échantillons sont respectivent les échantillons B⁸, B¹⁰ et Y⁶, ayant subi une forte oxydation par séjour prolongé à l'étuve vers 175°.

CONCLUSIONS. —

L'examen de ces tableaux permet de conclure:

- 1° Que le dosage de l'oxygène dans le charbon se fait avec une précision qui dépasse largement celle des dosages de l'azote ou du soufre, et s'approche même de la précision du dosage du carbone ou de l'hydrogène.
- 2° Que si le « dosage de l'oxygène par différence», qui consiste à prendre la différence à 100 de la somme des teneurs en carbone, hydrogène, soufre, azote, et cendres, peut encore se défendre pour des charbons très pauvres en cendres et très riches en oxygène, il conduit à des résultats grossièrement faux dans les autres cas.

Rappelons enfin que, pour un laboratoire qui dispose d'un appareil monté en permanence, le dosage direct de l'oxygène est une opération qui n'est ni beaucoup plus compliquée ni beaucoup plus longue qu'une analyse classique à la grille. Elle garde cependant un caractère un peu artificiel, en ce sens qu'il n'est pas évident que l'on dose exactement tout l'oxygène présent dans la houille sous forme de constituants organiques, et rien que lui ; mais l'erreur possible est certainement minime : nous nous sommes expliqué làdessus quelques pages plus haut. On peut d'ailleurs faire le même reproche au dosage du carbone à la grille (qui donne la somme du carbone organique et du carbone des carbonates), à celui de l'eau (qui, sous sa forme classique, ne donne pas l'eau d'hydratation de certains sels mélangés aux éléments combustibles de la houille), à celui des cendres (qui ne donne pas le poids des matières minérales telles qu'elles sont contenues dans la prise d'essai), à celui de l'hydrogène (qui ajoute à l'hydrogène organique celui de l'eau non éliminable par simple dessication dans le vide ou à l'étuve à 105°) etc ...

Par contre, ainsi qu'on va le voir, le dosage direct de l'oxygène permet de classer les houilles avec une grande rigueur, et de prévoir les plus importantes de leurs propriétés : c'est ce qui en fait tout l'intérêt.

— BIBLIOGRAPHIE —

- (18) TER MEULEN et HESLINGA Nouvelles méthodes d'analyse chimique organique. Ed. Dunod. Paris 1932.
- (19) P. SABATIER La catalyse en chimie organique. p. 66. Ed. Béranger. Paris et Liége. 1913.

CHAPITRE II

RELATIONS ENTRE LA TENEUR EN OXYGÈNE D'UNE HOUILLE ET SON APTITUDE A LA COKÉFACTION

On sait que certaines houilles possèdent la propriété de devenir plus ou moins pâteuses sous la simple influence d'une élévation de température; c'est cette particularité que l'on veut mettre en vedette quand on les désigne sous le nom de « houilles grasses » (à des degrés divers). Il s'agit là d'une caractéristique extrêmement importante, puisque du caractère plus ou moins gras d'une houille dépendront, dans une large mesure,. ses possibilités d'emploi, en particulier son aptitude à la fabrication du coke métallurgique. Aussi, attache-t-on toujours de l'importance à l'aspect du résidu obtenu dans le dosage des matières volatiles, toujours effectué sur un échantillon finement pulvérisé; suivant les cas, ce résidu est pulvérulent, présente une certaine cohésion, ou est un culot de coke dense ou boursouflé.

Toutefois ce simple examen ne conduit qu'à une appréciation très grossière des propriétés co-kéfiantes des houilles, c'est-à-dire de leur aptitude à donner un résidu bien aggloméré et solide quand on les pyrogène en absence d'air. Aussi, de nombreux auteurs ont imaginé des expériences beaucoup plus précises qui permettent de chiffrer, d'une façon qui reste cependant assez convention-

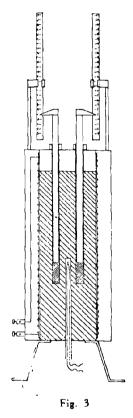
nelle, cette caractéristique fondamentale. Ce n'est pas ici le lieu de les passer en revue. Rappelons simplement que, dans l'état actuel de la technique, c'est l'étude du comportement de la houille au dilatomètre qui donne les renseignements les plus précieux. En France du moins, on utilise à cet effet l'appareil mis au point par Audibert et Delmas dans les laboratoires de la station d'essais du Comité des Houillères à Montluçon (20), ou celui d'Arnu (21), qui en est dérivé. Nous allons décrire le premier, qui nous a servi à faire nos recherches.

LE DILATOMETRE A CHARBON

(modèle du laboratoire de Montluçon)

La partie essentielle est un tube borgne vertical en acier étiré 8/12 mm d'environ 33 cm de longueur, à l'intérieur duquel coulisse une tige d'acier étiré de même longueur, de 7,8 mm de diamètre, pesant 124 g, exerçant par conséquent une pression de 250 g/cm²; son enfoncement dans le tube est repéré à chaque instant par la position de l'index qu'elle porte devant une échelle millimétrique liée au tube. Le tube plonge dans un bain de nitrates de potassium et de sodium voisin de l'eutectique (c'est-à-dire ici du mélange équimoléculaire, qui fond vers 218°), contenu datts un tube borgne chauffé par un enroulement électrique extérieur. Deux tubes dilatométriques fonctionnent côte à côte, et, grâce au dispositif indiqué par la figure 3 qui se passe de commentaire, la température de leur extrémité inférieure

est mesurée en permanence par un couple thermoélectrique en fils fins de chromel et d'alumel.

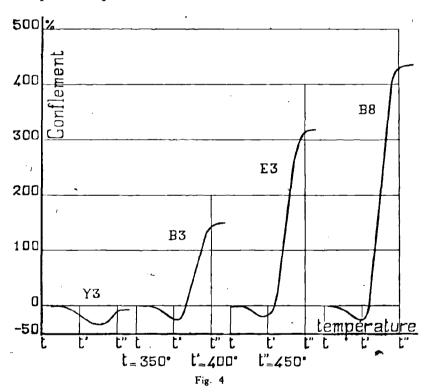


L'échantillon de charbon pulvérisé et humidifié dans des conditions qui seront précisées un peu plus loin est comprimé dans un moule spécial, qui donne à la prise d'essai la forme d'un tronc de cône dont les bases ont 7 et très sensiblement 6 mm de diamètre, et dont la hauteur, légèrement variable d'une expérience à l'autre, mais chaque fois mesurée au pied à coulisse, est d'environ 50

mm. La prise d'essai est placée avec précaution à l'entrée du tube dilatométrique préalablement nettoyé avec grand soin, et tenu horizontalement; on la pousse au fond avec la tige d'acier étiré, on redresse le tout, et, dès que le mélange de nitrates est fondu, on met le tube en place. On continue la chauffe en ayant soin de la conduire de telle sorte qu'à partir de 300° la température indiquée par le couple, très sensiblement égale à celle de la prise d'essai, croisse exactement suivant la loi qu'on a convenu d'adopter. On trace alors la courbe qui donne, en fonction de la température portée en abscisse, les déplacements de l'index de la tige devant l'échelle immobilisée par rapport au tube, en prenant comme unité de longueur le centième de la hauteur initiale du comprimé de charbon. On poursuit l'expérience jusqu'à ce que l'index se soit définitivement immobilisé, ce qui se produit en général vers 500° au maximum : à cette température le semi-coke est en effet déjà formé dans la plupart des cas. On enlève alors le tube du bain. Le nettoyage du tube dilatométrique présente parfois quelques difficultés. On le fait sans risque de détérioration en broyant le coke resté au fond avec une tige de cuivre, puis en s'aidant d'un écouvillon métallique. Au besoin on enlève avec du benzol le brai qui s'est déposé à l'entrée du tube ou sur la tige.

LES COURBES DILATOMETRIQUES.

Les courbes obtenues ont en général l'aspect indiqué par la figure 4. Elles sont maintenant trop classiques pour que nous les commentions longuement ici. Tous ceux qui ont travaillé avec un dilatomètre à charbon savent que les résultats sont largement influencés, pour une houille et un appareillage donnés, par divers facteurs. Nous allons rappeler les plus importants, et donner en même temps les résultats de quelques essais comparatifs que nous avons effectués.



a) Le degré de broyage, que nous évaluons ici uniquement d'après le calibre maximum des grains, influe considérablement sur le gonflement maximum, comme l'indique le tableau suivant :

TABLEAU V
Influence du broyage sur le gonflement maximum
(Vitesse de chauffe : 2º par minute)

Référence	GONFLEMENT MAXIMUM					
de l'échantillon	Echantillon broyé de façon à passer intégralement au tamis 50	Echantillon broye de façon à passer intégralement au tamis 100				
A1	235 °/o	167 º/o				
Ba	300 º/o	220 º/o				

b) L'humidité de la prise d'essai, qui doit, dans certains cas au moins, être fortement mouil-lée avant la confection des comprimés, joue aussi un rôle notable, comme le montre le tableau VI.

Influence de l'humidité de la prise d'essai sur le gonflement maximum

(Vitesse de chauffe : 2º par minute) (Charbon broyé pour passer au tamis 50)

	GONFLEMENT MAXIMUM						
Référence de	Poids d'eau ajouté pour la confection du comprimé à 20 g de houille desséchée						
l'échantillon	1 g	3 g	6 g				
G^1	154 º/o	140 %	133 ° ° 143 °/°				

c) La hauteur initiale h du comprimé doit exercer aussi une certaine influence sur le gonflement maximum. En effet le comprimé se présente sous forme d'un tronc de cône dont la grande base a toujours 7 mm de diamètre et dont la conicité est de 2 % (diamètre de la petite base 6 mm pour une hauteur de 50 mm); son volume croît donc moins vite que h. Mais le tube dilatométrique, lui, est cylindrique, et comme au moment de la resolidification le charbon en occupe la section entière, la hauteur du cylindre de semi-coke, qu'on peut admettre à tout instant comme sensiblement proportionnelle à la masse initiale du comprimé, doit croître moins vite que h. Sur la courbe dilatométrique, cela se traduira par un gonflement maximum (exprimé en pour cent de h) d'autant plus faible que h sera plus grand. Le tableau VII confirme cette prévision.

TABLEAU VII : Influence de la hauteur initiale h du comprimé sur le gonflement maximum

(Vitesse de chauffe : 2º par minute) (Charbon passant au tamis 50)

Référence de	GONFLEMENT MAXIMUM pour					
l'échantillon	h= 40 mm	h= 50 mm				
B ⁶ C ⁴	. 226 vja 429 vjo	214 º/o 410 º/o				

d) L'observation rigoureuse de la loi de chauffe entre 300° et la température de solidification du semi-coke est essentielle pour l'interprétation des courbes dilatométriques. Le tableau VIII montre en effet que la loi de chauffe a une influence considérable sur le résultat des essais de gonflement.

TABLEAU VIII Influence de la vitesse d'échauffement (au-dessus de 300°) sur le gonflement maximum

Référence de l'échantillon	l'échantillon		3º/min.	4º min.
L ⁴	68 %	100 %	126 °/o	144 º/o
Y ⁵	105 %	157 %	189 °/o	220 º/o

On sait que les courbes dilatométriques sont d'un usage courant dans l'industrie du coke; leur interprétation est plus facile et plus sûre si l'on adopte pour leur tracé une vitesse d'échauffement de 2° par minute, car c'est à peu près à ce rythme que la température croît dans la zone écran des grands fours à coke modernes. Pour cette raison c'est elle que nous avous choisie. Pour satisfaire avec une approximation suffisante à cette loi de chauffe, nous avons eu recours à un dispositif automatique, dont nous contrôlions à chaque essai le bon fonctionnement. Cette légère complication n'était pas inutile, car, en raison de l'inertie calorifique considérable du four dilatométrique, le simple réglage à la main nous aurait fait rater de nombreuses expériences. Avant de décrire plus complètement notre appareil, tirons la conclusion des considérations développées ci-dessus.

Puisque nous nous proposons de comparer différentes houilles du point de vue de leurs propriétés cokéfiantes par leur courbe dilatométrique, il est essentiel que toutes soient essayées au dilatomètre dans les mêmes conditions. Nous avons adopté les suivantes :

1° — Broyage de l'échantillon de telle sorte qu'il passe entièrement au tamis 50, mais qu'il ne contienne que peu d'éléments d'une plus grande finesse. Pour cela, nous pulvérisions l'échantillon dans un mortier à main après l'avoir séché à l'étuve à 105°, et dès qu'un peu de poudre était obtenue, nous tamisions; nous remettions dans le mortier ce qui était trop gros, et après un nouveau broyage de très courte durée nous tamisions de

nouveau, et ainsi de suite, jusqu'à ce que tout soit passé; puis nous homogénéisions la poudre par remuage. Nous avons étudié de plus près dans quelques cas la composition granulométrique de l'échantillon final ainsi obtenu: nous avons alors constaté que 100 % passaient au tamis 50, mais que seulement 3 à 4 % passaient au tamis 70. C'était donc un véritable calibrage que nous avions opéré. Remarquons que nous n'avions pas le droit de réaliser ce calibrage en broyant sans précautions, et rejetant ce qui aurait traversé par exemple le tamis 70 : la houille est en effet un corps très hétérogène, dont les différents éléments n'ont pas la même friabilité : en\rejetant la folle farine. nous aurions modifié la composition pétrographique de l'échantillon (en particulier nous aurions diminué sa teneur en fusain), donc aussi ses propriétés cokéfiantes et sa courbe dilatométrique.

- 2° Addition à l'échantillon ainsi préparé de 20 % de son poids d'eau, et confection d'un comprimé avec la pâte ainsi obtenue. Nous nous efforcions de réaliser un tassement aussi constant que possible d'un essai à l'autre, et d'obtenir un comprimé d'une hauteur très voisine de 50 mm.
- 3° Détermination à l'aide d'un papier millimétrique de la hauteur exacte du comprimé. Nous ne retenions que ceux qui mesuraient 50±1 mm.
- 4° Mise en place du comprimé dans le tube dilatométrique, introduction de la tige, et vérification de sa parfaite mobilité; installation de l'ensemble dans le bain de nitrates préalablement fondu par chauffage à 220-240°.

- 5° Installation d'un second tube, préparé comme le précédent à partir du même échantillon à côté du premier.
- 6° Amenée du o de chaque réglette mobile en face de l'index fixé à la tige après quelques minutes de chauffe, pendant lesquelles le comprimé se dessèche.
 - 7° Mise en marche du dispositif de chauffe automatique assurant l'accroissement de température de 220 à 300° en une demi-heure, et ensuite une élévation de température de 2° par minute.
 - 8° Observation de la température et de la position de l'index toutes les deux minutes du début de l'affaissement à la fin de la contraction, puis toutes les 30 secondes pendant la période de gonflement.

Ce mode opératoire assure la bonne reproductibilité des résultats, comme l'indique le tableau IX.

TABLEAU IX Ecart entre deux essais faits sur un même charbon

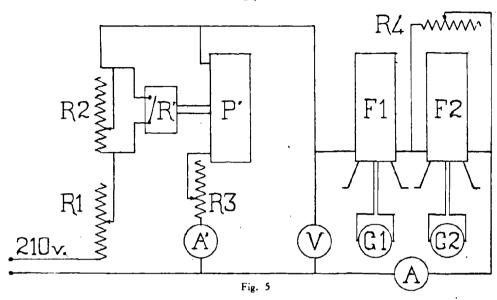
Référ e nce	GONFLEMENT MAXIMUM %						
Keterence	1er essai	2me essai	Ecart relatif º/o				
I e	50	50	9				
\mathbf{B}_{6}	212	216	1.85				
B8	455	465	2.15				
B ¹¹	135	133	1.50				
C ⁴	407	412	1,20				
C ⁵	202	202	0				
Y ³	25	25	0				
Y ⁴ a	46	46	0				
Y ⁵	156	157	0.64				
Y 7	54	5 3	1.85				
D^2	118	120	1.70				
D_3	371	3 - 1	2.60				
	188	192	2.08				
L4	98	100	2.00				
$\widetilde{\mathbf{E}}^{1}$	241	237	1.70				

Remarquons enfin que les différents tubes dilatométriques que nous utilisions avaient été fabriqués en même temps à partir des mêmes barres d'acier, et étaient suffisamment semblables pour donner avec un même charbon des courbes si voisines que, dans une étude comme celle-ci, elles n'avaient pas à être différenciées.

DISPOSITIF AUTOMATIQUE DE REGLAGE DU CHAUFFAGE.

A la rigueur, on aurait pu réaliser la loi de chauffage choisie en s'astreignant à faire varier par une opération manuelle l'intensité du courant en fonction du temps suivant une loi établie empiriquement dans des essais préliminaires. Mais ces réglages continuels sont fastidieux; de plus, les variations fréquentes de la tension du secteur et les écarts inévitables entre l'intensité réelle et celle que prévoit la courbe guide occasionnent des variations parfois importantes de la progression de la température entre les diverses expériences. La substitution d'un compteur d'énergie à un ampèremètre aurait certainement donné de meilleurs résultats en permettant de compenser plus judicieusement les écarts accidentels par rapport à la loi idéale de chauffage. Mais nous avons préféré adopter une solution automatique et plus efficace encore, consistant à utiliser un four pilote à programme de température (type CT2 des aciéries d'Imphy, 'système Chévenard). Le montage qui fut utilisé pour nos essais est schématisé par la figure 5.

Deux fours dilatométriques F1 et F2 type



Montluçon, permettant donc le traçé simultané de 4 courbes, sont mis en série; le plus facile à chauffer est shunté par une résistance R4. En parallèle avec eux se trouve le four pilote P' de très faible inertie calorifique et muni d'une résistance additionnelle fixe R3. Cet ensemble est alimenté par le courant du secteur (210 volts) avec interposition de deux rhéostats R1 et R2 placés en série, dont l'un, R2, peut être court-circuité par le relai R' actionné par le four pilote. Deux ampèremètres A et A' permettent de contrôler les intensités à chaque instant.

Dans une opération préliminaire, on manœuvre à la main les rhéostats R_I et R₂ de telle sorte que la température de F_I croisse suivant la loi choisie (chauffage rapide jusqu'à 220°, passage de 220 à 300° en 30 minutes, puis élévation de la température de 2° par minute); R₄ est ajusté

une fois pour toutes pour que la loi d'échauffement de F2 soit la même, un léger décalage dans le temps pouvant très bien subsister, mais étant sans importance: R3 est également ajusté une fois pour toutes de telle sorte que le four pilote arrive à 900° environ quand F1 atteint 520, ce qui marque la fin de l'expérience. Au cours de ce premier essai, on enregistre sur le tambour du régulateur du four pilote la montée en température de ce dernier. Puis on matérialise la courbe ainsi obtenue par une bande de clinquant, qui, dans les expériences proprement dites, astreindra le four pilote à s'échauffer suivant la même loi. On met en place le relai du four pilote, et on règle une fois pour toutes les rhéostats R1 et R2 de telle manière que, placés tous deux en série, ils réalisent un chauffage trop lent du four pilote, mais que R2 étant court-circuité, ce chauffage soit au contraire trop rapide. Ceci fait, pour l'exécution d'un essai, il suffit de brancher directement l'ensemble du montage sur le secteur, et de mettre en marche le mouvement d'horlogerie du four pilote. Celui-ci s'échauffera sans aucune intervention manuelle suivant la loi imposée, et du même coup la température des fours F1 et F2 s'élèvera rapidement jusqu'à 300°, puis de 2° par minute jusqu'à ce qu'on arrête l'essai. Toutefois, par mesure de précaution, et pour permettre un meilleur tracé des courbes dilatométriques, F1 et F2 sont munis chacun d'un couple thermoélectrique dont on suit constamment les indications au moyen de deux galvanomètres G1 et G2.

L'essai fini, on coupe le courant; on peut re-

mettre le dispositif en marche pour un nouvel essai dès que la température des fours dilatométriques est retombée à 220°; à ce moment, il y a longtemps que le four pilote est complètement refroidi, mais c'est sans importance, la légère perturbation que cela entraîne sur le début du réchauffage de F1 et F2 n'étant que de courte durée, et se trouvant amortie bien avant que ceux-ci aient atteint de nouveau 300°.

RESULTATS DES ESSAIS DES HOUILLES AU DILATOMETRE.

La figure 4 reproduit quelques unes des courbes dilatométriques que nous avons obtenues avec l'appareil et selon le mode opératoire décrits précédemment. Nous avons étudié de cette manière près de 100 échantillons de houille grasse provenant des divers sièges des houillères du Nord et du Pas-de-Calais. Chacun d'eux était desséché. puis broyé comme indiqué plus haut, sans avoir subi aucun autre traitement ni aucun tri. La teneur en cendres était déterminée par incinération dans un moufle à 800° environ traversé par un léger courant d'air. La teneur en matières volatiles. toujours rapportée au charbon simplement desséché à l'étuve à 105°, était déterminée par cuisson dans un double creuset en porcelaine introduit brutalement dans un moufle électrique porté en permanence à 1050°. Nous ne traçions pas toujours la courbe dilatométrique entière, mais nous notions à chaque essai la température de début d'affaissement, la contraction maximum et la température correspondante, la température de resolidification, et la position finale de la tige du dilatomètre. La contraction est toujours exprimée en «pour cent» de la hauteur initiale h du comprimé. Remarquons en passant qu'en raison de la différence de diamètre du comprimé et du tube dilatométrique, un cylindre ayant pour volume celui de la prise d'essai, et pour diamètre celui du tube dilatométrique, aurait pour hauteur très approximativement 0,66 h. La contraction qu'on aurait observée par simple tassement de la prise d'essai au fond du tube aurait donc été 34 %.

Par gonflement, nous entendons la hauteur totale dont remonte la tige du dilatomètre, depuis son point le plus bas (fin de contraction) jusqu'à son immobilisation qui marque la fin de l'essai (resolidification); nous l'exprimons toujours, pour faciliter les comparaisons, en « pour cent » de la hauteur initiale h du comprimé. Si l'on examine de près le comportement de la prise d'essai, on voit que la contraction et le gonflement ainsi définis gardent quelque chose d'arbitraire; le premier surtout de ces deux termes est assez impropre, car il s'agit plutôt d'un affaissement dû au comblement, lors de la fusion pâteuse, du vide laissé primitivement autour de l'échantillon, cet affaissement étant toutefois contrarié par un début de gonflement. Cependant, pour nous conformer à l'usage, et attendu que cela ne présente aucun inconvénient sérieux pour les comparaisons que nous avons en vue, nous adopterons la terminologie habituelle.

Pour chaque échantillon, toutes les mesures (dosage des cendres, des matières volatiles et de

l'oxygène, essai dilatométrique) ont été faites en double. Nous ne donnons que la moyenne des résultats.

DOSAGE DES MATIERES VOLATILES

Nous croyons utile de décrire sans plus tarder la méthode que nous avons toujours utilisée pour le dosage des matières volatiles.

La prise d'essai est pulvérisée de façon à passer entièrement au tamis 50, sans qu'ici aucune précaution spéciale soit prise pour éviter un broyage trop poussé de certains éléments. On en dépose environ 3 g dans un creuset en porcelaine émaillé de Bayeux, forme haute, de 14 cm³, préalablement taré. On met ce creuset à l'étuve pendant une heure, on le laisse refroidir dans un dessicateur, on le pèse de nouveau; on a par différence le poids de la prise d'essai sèche. On met en place un couvercle à léger emboîtement en porcelaine émaillée. Puis on dispose ce petit creuset dans un autre analogue, mais d'une capacité de 45 cm³, muni aussi d'un couvercle plein. Entre les deux creusets on met quelques fragments de charbon de bois. Six tels creusets sont placés sur un support en nickel qu'on enfourne dans un four à moufle (dimensions intérieures : 11 × 22 × 9 cm) chauffé par baguettes de silite, et porté préalablement à 1.050° (température contrôlée par un couple installé à demeure). On défourne après 15 minutes. On pèse de nouveau chaque petit creuset après refroidissement. La teneur en matières volatiles sur sec V est la perte de poids ainsi observée rapportée à 100 g de la prise d'essai sèche.

Souvent on considère la teneur en matières volatiles V' sur « pur ». Soit donc c% la teneur en cendres de la houille en expérience desséchée à l'étuve. Nous conformant à l'usage, nous appellerons teneur en matières volatiles sur « pur » la

quantité
$$V' = V \times \frac{100}{100-c}$$

Enfin, bien que cela n'ait aucun intérêt pour la question posée ici (rapports entre la teneur en oxygène d'une houille et ses propriétés cokéfiantes), nous avons mentionné dans le tableau X, pour chaque échantillon étudié, la teneur en hydrogène (déterminée à la grille), et la catégorie à laquelle il appartient d'après l'aspect du coke obtenu au cours du dosage des matières volatiles (la signification des lettres a, b, ... sera donnée page 81). Cela nous évitera d'avoir à reproduire plus loin un tableau presque aussi long.

TABLEAU X
Principales caractéristiques des charbons étudiés

Réfé-	Candras aur sec	Matières volatiles 1050- au double creuset sur see	Bxygène sur sec par dosage direct	H Sur sec	Contrac- tion	Bonfle- ment	Tempé- rature de début d'affais- sement oC	Tempé- rature de fin de contrac- tion oC	Tem pé- rature de resolidi- fication oC	Caté- gorie d'après l'aspect du soke
I	П	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
Z4	3.67	20.25	3.25	n.d.	23	74	339	395	448	9 9 9 9
15	6.42	20.92	3.25	3.82	25	100	359	417	464	
16	10.04	21.15	3.68	3.90	22	50	355	415	470	
17	7.85	22.34	3.48	4.16	21	119	342	400	459	
Z3	5.05	22.86	3.71	n.d.	25	114	332	405	452	
C5	2.96	23.16	3.17	4.51	26	202	376	407	462	c b c e b
S3	4.50	23.68	3.98	4.22	21	102	348	406	445	
C1	4.32	23.90	3.25	4.56	26	218	360	414	464	
Z2	4.72	23.90	4.28	n.d.	22	79	361	412	461	
S4	2.50	24.00	3.86	4.32	25	125	350	398	438	

TABLEAU X (suite)

	_									
I	II	111	_IV_	V	VI	VII	VIII	lX	_X_	XI
Sı	2.98	24.05	4.38	4.02	25	63	350	415	469	е
, B10	5.36	24.65	3.70	4.43	22	187	392	407	455	b
C4a	3,65	25.25	3.52	4.54	25	223	361	400	490	С
S2	5.10	25.25	4.52	4.25	25	82	344	400	435	e
XI	4.75	25,32	4.10	n.d.	75	125	345	405	460	b
S 5	5.25	25.75	4.50	4.40	22	102	360	414	470	b
Cla	5.25	26.00	3.50	4.62	26	276	360	398	468	C
14	5.07	26.02	3.40	4.76	24	274	357	405	465	d
Z1 S1	2.15 8.87	26.22 26.15	5.00 8.42	n.d. n.d.	24	64	350	402	457	е
(Lignite)	0,07	20,13	0.42	n.u.	0	0	infus	sible		
Bia	4.85	26,25	4.75	4.42	21	101	355	402	452	b
D7	7.79	26.62	4.39	4 51	25	150	365	416	463	b
K4	9.94	26.75	3.98	4.66	24	229	366	408	469	č
B5	5.22	26.85	3.75	4.66	20	269	347	391	454	Č
X2	5.70	27.05	4.25	n.d.	25	175	339	397	445	b
E2	2.58	27.20	3.54	4 96	24	320	356	395	460	d
C5a	4.90	27.55	4.25	4.72	23	202	352	405	465	С
R3	2.72	27.58	3.88	n.d.	23	255	341	402	460	С
B2a	6.37	27.75	5.48	4.19	20	70	342	407	461	е
	5.72	27.78	4.00	4.75	24	276	350	400	463	
D5	2.75	2 7 .82	3.60	5.05	27	369	353	398	463	d
X3	3,25	28.12	5.00	n.d.	24	114	361	414	467	b
A2a C2a	4.19 11.70	28 25 28 25	4.52	4.70 4.65	26	187	357	412	475	b
K5	7.69	28.66	4.08 4.32	4.86	24 22	249 255	347 357	409 408	445 462	C
DI	8.40	28.69	4.40	4.78						
D2	2.10	28.71	5 36	4.61	26 25	254 119	346	403	465	C
RI	4.50	28.75	4.00	n.d.	27	311	365 345	415 400	469 463	b
R4	3.78	28.79	4.10	n.d,	26	285	357	409	458	d
D3	2.20	28.90	3.80	5.00	26	376	350	396	462	C d
C2	3,44	28.95	3.75	5.08	26	395	343	384	463	
A3	3.87	28.95	4.72	4.58	24	185	345	403	454	b
K3	5.04	29.22	4.25	4.84	23	273	356	408	469	c
R2	5.92	29.65	5.05	n.d.	22	179	357	406	451	b
P2	4.36	29.68	4.60	4.88	24	260	_345_	404	459	C
M3	7.38	29.82	4.25	4.92	22	324	349	408	465	q
M4	3,50	29,94	4.25	5.08	22	335	347	408	469	d
C3a	3.45	29 95	4.81	4.91	27	212	352	412	465	C
B9 C4	3.26 2.35	29.95 29.98	5.15	4.70	25 21	165	353	399	453	þ
			3 90	5.12		410	345	394	463	d d
D4	4.88	30,00	4.05	5.14	26	382	349	394	463	d
KI	11.20	30.00	4.55	4.75	22	287	356	408	464	d
L4 L1	11,43 4,68	30,00	5.75	4.28	25	100	345	410	456	е
B3a	6.71	30.75 30.75	4.62 6.25	4.94 4.52	23 23	267	350	402	462	C
ا المراد	0.71	30.73	0.20	7.02	23	88	360	412	468	b
I '	-	1	J		1					

— 69 — TABLEAU X (fin)

I	11	III	ΙV	V	VI	VII	VIII	lX	Х	XI
E3	4.15	30.76	4.32	5.14	23	349	357	400	464	ď
L3	8.05	30.78	5.45	4.71	24	159	342	410	456	b
C3	3.42	30.82	5.10	4.95	22	214	348	407	466	C
L2	4.94 6.70	30.85	5.18	4.85	23	190	350	402	454	C
Y5		31.00	5.42	4.81	_25	157	354	400	_449	
X5	5.17	31.08	6.50	n.d.	23	74	340	406	449	e
Z5	5.82	31.75	6.55	n.d.	25	97	355	401	460	е
K2	8.02 4.57	31.95	5.50	4.95	22	202	356	409	467	C
Ala	6.07	31.95	6.26	4.70	22	116	341	400	448	b
X6		32.21	6.88	n.d.	24	65	354	400	458	8
X4	2.64	32.27	4.75	n.d.	27	300	352	401	452	C
13	3.75	32.29	4.14	5.25	23	436	345	405	462	d
E1	2.89	32.55	5.34	5.11	23	239	340	395	454	C
B3	11.26	32.69	6.00	4.72	23	175	345	395	448	b
B4	3.35	32.74	5.26	5.12	23	264	345	395	453	<u>c</u>
A1	4.65	32.79	5.45	4.98	24	235	347	396	454	С
B4a	9.65	33.25	7.02	4.60	24	80	348	398	458	e
Y3	8,37	33.62	8.20	4.52	24	25	371	412	440	e
B7	3.50	33.67	5 70	5.12	22	245	361	4⊍3	457	C
MI	3.44	33.75	5.15	5.24	22	326	352	398	460	С
Y4a	7.42	33.87	7.48	4.68	24	46	362	403	432	е
B2	2.62	33.96	5.70	5.18	22	300	345	400	450	С
Y7	8.47	34.00	7.42	4.65	23	54	366	401	435	e
12	4.05	34.05	4.47	5.32	24	449	350	405	452	d
A4a	6.40	34.25	7.98	4.49	24	30	345 .	398	437	Θ
В6	2.74	34.35	5.90	5.12	20	214	342	399	439	c
Y6	9.20	34.42	8.12	4,40	23	48	356	400	431	e
M2	5.11	34.58	5.50	5 22	23	314	~ 352	401	460	С
B8	2.22	35.00	4.61	5.32	25	460	349	396	485	d
A5a	4.72	35.00	7.78	4.60	25	71	355	411	450	е
Z6	8.40	35.09	6.48	n.d.	26	174	351	403	458	b
B5a	10.25	35.14	7.55	4.51	24	85	355	402	440	b
II I	4,12	36.00	4.88	5.38	25	450	344			ď
Hi	6.75	36.07	12 55	n.d.	ō	0		nfusible		_
B6a	6.12	36.10	8.75	4.59	25	21	369	416	460	е
PI	2.44	36,20	6.50	5.22	23	201	345	395	427	
A2	3.92	36.20		4.71	23 20	37	344	405	449	c e
Bil	2.73	36.28		5.01		134	338	395	431	b

La lecture du tableau X est assez peu suggestive. Aussi nous avons tracé une figure où chaque échantillon était représenté parun point ayant pour

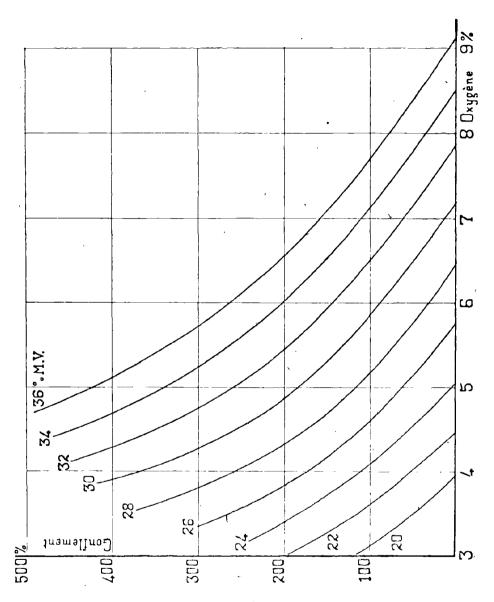


Fig. 6

abscisse sa teneur en oxygène, pour ordonnée son gonflement, et pour cote sa teneur en matières volatiles arrondie au nombre entier le plus voisin. Nous avons remarqué alors que tous les points de même cote se plaçaient avec une excellente approximation sur des courbes sensiblement parrallèles et équidistantes, que nous avons tracées et reproduites fig. 6. La dispersion est vraiment insignifiante, surtout si l'on remarque que les charbons essayés sont inégalement cendreux. Il est vrai que les teneurs en matières volatiles et en oxygène se trouvent multipliées par le même facteur si on les prend sur « sec » au lieu de les prendre sur « pur », et l'on se rend facilement compte en examinant la figure que si l'on substituait ces dernières quantités aux premières, les courbes se trouveraient simplement un peu distordues.

Nous n'avons pas étudié systématiquement l'influence des matières minérales incluses dans un charbon sur son gonflement; signalons pourtant l'essai suivant : le charbon Ar mentionné à la 71° ligne du tableau X, et titrant 4,65 % de cendres, 32,79 % de matières volatiles sur sec, et 5,45 % d'oxygène également sur sec, donnait un gonflement de 235 %. Après avoir été additionné de silice précipitée en quantité telle que son incinération laissait un résidu de 10,14 %, il donnait un gonflement de 211 %. La contraction et les températures de début d'affaissement, de fin de contraction, et de resolidification, étaient, du même coup, passées de 24 %, 347, 396 et 454°, à respectivement 23 %, 338, 400 et 451°.

CONCLUSIONS. —

L'examen de la figure 6 nous conduit à ces trois premières conclusions, auxquelles nos essais permettent d'ajouter la quatrième.

- 1° Le gonflement, défini et mesuré comme il a été indiqué précédemment, est une fonction de deux variables indépendantes : la teneur en matières volatiles et la teneur en oxygène.
- 2° Si l'on compare différents charbons ayant une même teneur en matières volatiles, leur gonflement est d'autant plus grand que leur teneur en oxygène est plus faible.
- 3⁶ Si l'on compare différents charbons ayant une même teneur en oxygène, leur gonflement, s'ils sont fusibles, est d'autant plus grand que leur teneur en matières volatiles est plus grande.
- 4° Pour chaque teneur en matières volatiles, il y a une teneur en oxygène au-dessus de laquelle le gonflement est nul; mais pour cette teneur limite, la fusion est encore nette, puisque la contraction est encore de l'ordre de 25 %. Ce n'est que pour une teneur en oxygène supérieure que les houilles deviennent infusibles.

CAS DES MELANGES DE CHARBONS.

Nous avons étudié de la même façon que précédemment quelques mélanges de deux ou trois charbons, très différents par leur aptitude au gonflement, pris en poids égaux. Le tableau XI donne les résultats de quelques uns de ces essais.

TABLEAU XI

Etude du gonflement de quelques mélanges de charbons

Référence	Cendres sur sec	Mat. Vol. à 1050° au double creuset sur sec ^O /o	Oxygène sur sec (par dosage direct) ^O lo	Gonflement observé º/o	Gonflement lu sur la courbe (fig. 6) °/o
B8	2.22	35.00	4.61	460 Moyenne:	
B10 B8 + B10 poids égaux	5.36 3.79 (calc.)	24.65 29.82 (calc.)	3.70 4.15 (calc.)	187) ³²³	3 2 5
Y3 B8	8.37 2.22	33.62 35.00	8,20 4,61	25 Mayenne: 460 242	
Y3 B8	5.29 (calc.)	34.31 (calc.)	6.40 (calc.)	168	175
Y6 Bi	9.20	34,42 29,45	8,12 6.16	48) Moyenne :	
C2 Y6+BI+C2	3.44	28.95	3.75	395) 16 8	1 2 0
poids fgaux	10.56 (calc.)	30,94 (calc.)	6.01 (calc.)	119	120

De ce tableau se dégage cette conclusion : le gonflement d'un mélange de charbons est très sensiblement le même que celui que donnerait une houille d'origine unique ayant les mêmes teneurs en matières volatiles et en oxygène. Cette loi est extrêmement importante, car :

1° — Elle montre que la figure 6 peut servir à calculer à priori le gonflement en fonction des teneurs en matières volatiles et en oxygène, qu'il s'agisse d'un charbon d'origine unique ou d'un mélange.

- 2° Elle permet de rechercher facilement dans quelles proportions il convient de mélanger des charbons étudiés séparément pour avoir un gonflement donné à priori s'il s'agit d'un mélange binaire, ou pour avoir à la fois un gonflement et une teneur en matières volatiles donnés s'il s'agit d'un mélange ternaire (pour un mélange de plus de trois constituants le problème resterait indéterminé).
- , 3° Elle montre enfin que le gonflement d'un mélange ne peut pas se déduire du gonflement de chaque constituant par le calcul dit « de la loi des mélanges ». Cette remarque avait déjà été faite par divers auteurs (22) (23).

— BIBLIOGRAPHIE —

^{(20) —} E. AUDIBERT — Revue de l'Industrie minérale. 1926, Mémoires, p. 115.

^{21) —} Ch. ARNU — Chimie et Industrie. 1934, 32, 276 ef 530.

^{(22) —} G. LAMBRIS — Brennstoff Chemie. 1931, 12, 181.

^{(23) —} K. PETERS et W. CREMER — Brennstoff Chemie. 1933, 14, 445.

CHAPITRE III

RELATIONS ENTRE LA TENEUR
D'UNE HOUILLE EN HYDROGÈNE
D'UNE PART,
SES TENEURS EN MATIÈRES VOLATILES
ET EN OXYGÈNE,
ET SON APTITUDE AU GONFLEMENT
D'AUTRE PART.

La teneur des houilles en hydrogène

On sait depuis longtemps que la teneur d'une houille en hydrogène, facile à déterminer avec une excellente précision par le procédé classique de la combustion à la grille organique, n'est pas une simple fonction de sa teneur en matières volatiles. La classification de Gruner (24) semble même indiquer qu'il n'y a pas grand rapport entre ces deux quantités, la teneur en hydrogène étant susceptible de varier considérablement quand on compare des charbons de même type, et les limites extrêmes correspondant aux divers types chevauchant largement les unes sur les autres. A priori, rien ne semble imposer une relation quelconque entres les teneurs en oxygène, en hydrogène, et en matières volatiles; mais rien ne s'oppose non plus à ce qu'il y en ait une, et nous avons voulu profiter des dosages d'oxygène que nous avons faits sur de très nombreux échantillons de houille pour trancher cette question par voie purement statistique. Nous avons donc dosé aussi l'hydrogène par combustion à la grille dans tous les charbons étudiés. La plupart des résultats sont consignés dans le tableau X (p. 67). relatif aux charbons agglutinants. Le tableau XII les complète en ce qui concerne les houilles non agglutinantes titrant moins de 20 % de matières volatiles sur sec.

TABLEAU XII

Teneur en hydrogène de charbons non agglutinants
(tous les résultats sont rapportés au charbon séché à l'étuve)

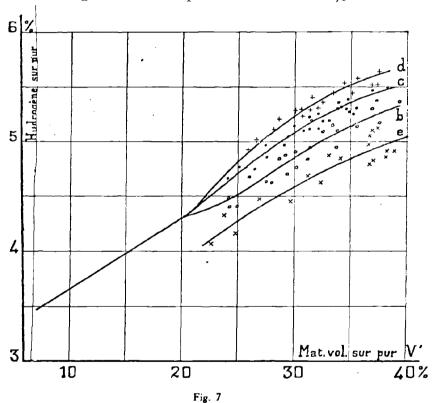
Cendres º/o	Matières volatiles à 1050° par la méthode du double creuset V º/o	H º/o	Cendres º/o	Matières volatiles à 1050° par la méthode du double creuset V°/o	н
9.10	8.50	3.30	8.90	14.50	3.53
9.48	9.44	3.40	14.46	15.19	3.54
6.09	10.46	3.48	7.00	17.00	3.55
8.00	12.50	3.65	8.44	17.62	3.65
9.00	13.00	3.52	7.20	19.05	3.65

Pour mieux saisir les conclusions que l'on peut tirer de ces tableaux quant aux rapports qui existent entre la teneur des houilles en hydrogène et leurs autres caractéristiques, nous avons transcrit les résultats de nos essais sur un graphique (fig. 7): en abscisse nous avons porté la teneur en matières volatiles V', et en ordonnée la teneur en hydrogène, le tout rapporté à la houille pure, c'est-à-dire séchée à l'étuve à 105° et supposée sans cendres (1). Pour les charbons titrant plus de 20 % de matières volatiles, nous avons utilisé:

$$H' = H \times \frac{100 - \epsilon}{100}$$

⁽¹⁾ Soit H la teneur en hydrogène d'une houille réchée à l'étuve à 1050 et donnant dans cet état c % de cendres. Soit H' sa teneur en hydrogène sur « pur ». On pose, d'une façon d'ailleurs un peu conventionnelle :

- 1° des croix inclinées × dans le cas d'un. gonflement compris entre 25 et 100 %.
- 2° des petites circonférences o dans le cas d'un gonflement compris entre 100 et 200 %.



- 3° des points noirs dans le cas d'un gonflement compris entre 200 et 300 %.
- 4° des croix droites + dans les cas d'un gonflement compris entre 300 et 460 %.

Relation entre la richesse en hydrogène d'une part. la teneur en matières volatiles et le gonflement d'autre part

A l'examen du graphique établi précédemment, on constate ce qui suit :

- 1° jusqu'à 20 % de matières volatiles, la teneur en hydrogène est très sensiblement une fonction linéaire de la teneur en matières volatiles.
- 2° au-dessus de 20 %, la dispersion dans la teneur en hydrogène pour une même teneur V' en matières volatiles est très considérable, mais pour chaque valeur de V' la teneur en hydrogène est d'autant plus grande que le gonflement est plus important.

Relation entre la richesse en hydrogène et les teneurs en oxygène et en matières volatiles

Si l'on combine les résultats précédents avec ceux qui ont été établis au chapitre II, on arrive à ces conclusions relativement aux charbons agglutinants:

- 1° La teneur en hydrogène dépend de la teneur en matières volatiles et de la teneur en oxygène.
- 2° La teneur en hydrogène est, pour une teneur donnée en matières volatiles, d'autant plus grande que la teneur en oxygène est plus faible.
- 3° La teneur en hydrogène est, pour une égale teneur en oxygène, d'autant plus grande que la teneur en matières volatiles est plus grande.

Ces deux dernières propositions ne sont cependant pas absolument rigoureuses, et il ne serait pas difficile de trouver des couples d'échantillons de composition voisine pour lesquelles elles seraient en défaut. Elles ne valent que « grosso modo », mais elles sont toujours vérifiées quand on compare deux échantillons de même teneur en matières volatiles et de teneur nettement différente en oxygène, ou deux échantillons de même teneur en oxygène mais de teneur nettement différente en matières volatiles.

Relation entre la teneur en hydrogène et les résultats de l'analyse industrielle courante

Nous venons de montrer que la teneur d'une houille en hydrogène est fonction de deux variables dans une certaine mesure indépendantes: teneur en matières volatiles et, à volonté, teneur en oxygène ou gonflement. Nos conclusions n'ont. sous cette forme, qu'un intérêt pratique bien limité : s'il est courant et relativement aisé de déterminer la teneur en matières volatiles d'une houille, il l'est beaucoup moins d'y doser l'oxygène ou de l'essayer au dilatomètre; si la teneur en oxygène est une propriété intrinsèque de l'échantillon, son gonflement, lui, est essentiellement fonction des conditions dans lesquelles on fait l'essai; un expérimentateur qui n'opérerait pas comme nous devrait donc transposer ses résultats numériques avant d'utiliser nos graphiques ou abaques. Bref, sauf cas exceptionnels, les lois établies précédemment ne sont, sous leur forme initiale, d'aucun secours à l'analyste en quête d'une valeur même approximative de la teneur d'une houille en hydrogène. Et pourtant cette teneur est indispensable à connaître quand on veut calculer le pouvoir calorifique inférieur à partir du pouvoir calorifique supérieur à pression constante, qui se confond pratiquement, à quelques calories près, avec le pouvoir calorifique supérieur à la bombe, le seul qu'on mesure directement. Nous reviendrons au chapitre VI sur cette importante question, et nous nous contenterons pour l'instant des remarques suivantes :

r° — L'écart relatif entre les teneurs en hydrogène H des charbons agglutinants ayant même teneur en matières volatiles V ne dépasse jamais 20 % (voir tableau X et figure 7), et pour chaque valeur de V, les valeurs de H les plus élevées correspondent toujours au plus fort gonflement. Il est à présumer que l'examen du coke obtenu au cours de la détermination des matières volatiles renseigne suffisamment sur l'aptitude au gonflement qui intervient ici à la manière d'un terme correctif, pour que l'on puisse déduire H de V avec assez d'exactitude pourvu que les matières volatiles soient déterminées suivant un mode opératoire bien défini.

Nous avons cherché à vérifier cette dernière assertion dans l'espoir d'arriver à rédiger un tableau donnant la teneur en hydrogène en fonction de la teneur en matières volatiles et de l'aspect du résidu de coke, avec une approximation suffisante pour le calcul du pouvoir calorifique inférieur à partir du pouvoir calorifique supérieur.

Rien n'est plus facile que de noter l'aspect du coke produit au cours du dosage des matières volatiles. Par un compromis entre le souci de conserver une précision suffisante, et celui de ne pas trop multiplier les types de houilles, nous avons été amené à ranger celles-ci en cinq catégories définies comme suit (1):

- r° catégorie a : V' ≤ 20 %. Aspect du coke sans importance.
- 2° catégorie b : V' > 20 %, et le culot de coke est bien formé et légèrement gonflé; sa surface est bombée; sa hauteur n'atteint pas ou ne dépasse qu'un peu la moitié de celle du creuset.
- 3° catégorie c : V' > 20 %, et le culot de coke, bien gonflé, a une hauteur voisine des deux tiers ou des trois quarts de celle du creuset.
- 4° catégorie d : V' > 20 %, et le culot de coke est si gonflé qu'il est venu se mouler sur le dessous du couvercle du creuset, ou a même débordé; dans ce dernier cas, des précautions particulières qu'il n'y a pas lieu d'indiquer ici doivent être prises pour le dosage des matières volatiles.
- 5° catégorie e : V' > 34 %, et le coke est légèrement aggloméré, mais il n'a pas gonflé du tout et sa surface est plate ou irrégulière, ou bien le coke est resté pulvérulent. C'est en particulier le cas des flénus.

⁽¹⁾ Cette classification est celle que nous avons proposée antérieurement pour la détermination du pouvoir calorifique par le calcul à partir des résultats de l'analyse industrielle : voir H. LEFEBVRE et C. GEORGIADIS — Chimte et Industrie, 1941, 46, 147.

La figure 8 résume cette classification qui ne vaut, nous croyons bon de le répéter, que si le dosage des matières volatiles est effectué comme indiqué page 66. h désigne la hauteur du culot de coke; la prise d'essai occupe avant cuisson environ le tiers de la hauteur H du creuset.

PRISE D'	PRISE D'ESSAI		RIE a	CATÉ	GORIE b	
	Charbon : 3 à 3,2 gr.				> 20 %	
H Fig. 1.		Aspect (sans imp		1 1 1		
CATÉGORIE c		CATEGORIE d		CATÉGORIE e		
V'>20~%	•	$\mathrm{V}'>2$ 0 %		V' > 34%		
$\frac{2H}{3} \leqslant h < H$		h = H		$h=\frac{\mathrm{H}}{3}$		
Fig. 3.	P	ig. 4.	Fig.	5.	Fig. 6.	

Fig. 8

Ainsi qu'on pourra s'en rendre compte par l'examen du tableau X (page 67), le gonflement,

mesuré au dilatomètre comme il a été indiqué plus haut (page 58) est compris :

entre 85 et 187 % pour la catégorie b, entre 190 et 326 % pour la catégorie c,

entre 320 et 460 % pour la catégorie d (avec deux exceptions pour lesquelles les gonflements sont de 274 et de 287 %).

entre 25 et 100 % pour la catégorie e.

Si l'on examine le graphique 7 à la lumière de ces faits on peut dire qu'à l'intérieur de chaque catégorie la teneur d'une houille en hydrogène n'est plus, avec une approximation largement suffisante dans la majorité des cas, fonction que de la seule teneur en matières volatiles. Ainsi se trouve justifié le tableau XIII qui donne une valeur approchée de H' en fonction de V' pour les différentes catégories de houilles. Si on le rapproche du tableau X, on constate qu'entre le résultat du dosage de l'hydrogène à la grille et celui que l'on extrait du tableau XIII, utilisable dès que l'on connait V' et la catégorie, la différence atteint très rarement en valeur absolue 0,2; elle est généralement moindre, et, même dans les cas défavorables, elle est encore très admissible si l'on a en vue le calcul du pouvoir calorifique inférieur à partir du pouvoir calorifique supérieur, une erreur de 0,1 sur le pourcentage d'hydrogène entraînant une erreur en sens inverse de 5,5 calories sur un pouvoir calorifique qui est couramment de 7.000 calories. Nous reviendrons là-dessus au chapitre VI.

TABLEAU XIII Teneur des houilles en hydrogène

Teneur enmat.vol. à 10500		pour chaqu	hydrogène le catégorie approchée de	de houille	
sur pur V'°/o		Ь	c ·	d	e
7 8 9 10	3.46 3.53 3.60 3.66				
11 12 13 14 15	3.73 3.79 3.85 3.92 3.99	·	`		
16 17 18 19 20	4.05 4.11 4.17 4.23 4.29				
21 22 23 24 25		4.34 4.37 4.40 4.44 4.50	4.39 4.47 4.56 4.65 4.73	4.72 4.82	4.05 4.11 4.18 4.25
26 27 28 29 30	•	4.56 4.63 4.70 4.78 4.84	4.80 4.88 4.95 5.02 5.09	4.92 5.01 5.10 5.16 5.22	4.31 4.38 4.44 4.50 4.57
31 32 33 34 35		4.90 4.96 5.01 5.07 5.12	5.14 5.20 5.26 5.31 5.35	5.29 5.35 5.40 5.44 5.48	4.63 4.68 4.74 4.80 4.85
37 36 38 39		5.17 5.22 5.27 5.32	5.38 5.41 5.44 —	5.51 5.55 5.59	4.89 4.93 4.97 5.00

— BIBLIOGRAPHIE —

(24) — GRUNER — Annales des Mines (7) 1874, 4, 169.

CHAPITRE IV

RELATIONS ENTRE LA TENEUR D'UNE HOUILLE EN OXYGÈNE ET SON RENDEMENT EN EAU, GOUDRON ET PHÉNOLS

PAR DISTILLATION A BASSE TEMPÉRATURE

La distillation d'une houille à basse température provoque, comme l'on sait, le départ de vapeurs provenant en majeure partie de réactions de décomposition, et non d'une simple évaporation. Le refroidissement de ces vapeurs donne de l'eau et du goudron primaire toujours riche en éléments acides formés d'un peu d'acide carbolique et d'une quantité beaucoup plus importante de ses homologues, et laisse des gaz incondensables (CH⁴, CO² etc...). Une proportion élevée de l'oxygène contenu dans la houille se trouve ainsi éliminée sous des formes diverses; il nous a paru intéressant de rechercher comment il se répartit entre les produits liquides que l'on recueille au cours de la distillation à basse température.

Description du mode opératoire

a) Distillation. - La distillation se fait dans une cornue Fischer (25) de 95 cm₃ de capacité utile du type classique le plus simple, sans dispositif d'introduction de vapeur vive. Nous avons équipé cette cornue pour la chauffer électriquement; à cet effet nous l'avons entourée d'une feuille de papier d'amiante, sur laquelle nous avons disposé un fil de nichrome de 70 centièmes de mm replié de nom-

breuses fois sur lui-même, ses éléments rectilignes étant parallèles aux génératrices du cylindre constitué par la paroi latérale de la cornue; cette disposition, beaucoup moins commode à réaliser que l'enroulement en spirale, est imposée par la présence du nez de la cornue. Le tout est garni d'une couche épaisse d'amiante (carton ramolli par trempage dans l'eau) épousant bien les formes extérieures de la cornue.

Sur le tube de dégagement, en acier, est enroulé jusqu'à mi-longueur un petit tube de plomb parcouru par un courant d'eau froide: ainsi le ballon à distiller servant à achever le refroidissement des vapeurs et à recueillir le condensat peut être assujetti sur le tube de dégagement par un bouchon de caoutchouc sans que celui-ci se détériore.

Dans un essai préliminaire, nous avons déterminé quelle devait être la loi de variation de l'intensité du courant de chauffage en fonction du temps pour que l'élévation de température soit conforme au programme suivant :

montée de 20 à 300° en 40 minutes, augmentation de température au delà de 300° de 3° par minute jusqu'à 525°, maintien de la température de 525° pendant 15 minutes.

Le fait d'adopter la même loi de chauffage pour tous les essais permet de reporter sur la seule composition de la prise d'essai les différences constatées dans le rendement en produits primaires ou leur composition.

Chaque essai se faisait, en principe, sur 20 g de charbon préalablement desséché à l'étuve à 105°. Toutefois, certains charbons très gonflants nous ont causé quelques difficultés: ils envahissaient le tube de dégagement dont l'extrémité libre, maintenue froide, se bouchait rapidement, de sorte que le couvercle de la cornue, pourtant bien coincé à froid, ne tardait pas à sauter. Pour parer à cet ennui, nous avons pu généralement nous contenter de mélanger à la prise d'essai versée dans la cornue environ 5 g de silice précipitée bien sèche. Dans les quelques expériences où cet artifice se révéla insuffisant, nous réduisîmes à 10 g le poids de la prise d'essai qui, par surcroît de précautions, fut additionnée avant introduction dans la cornue d'environ 3 g de silice précipitée.

b) Condensation.

Dans tous les cas, le tube de dégagement débouche au fond d'un ballon à distiller en Pyrex de 50 cm³ préalablement taré, constamment arrosé par de l'eau froide. Cette simple réfrigération, à peu près suffisante pour arrêter la totalité des goudrons proprement dits, laisse certainement échapper une notable proportion des hydrocarbures qui constitueraient normalement l'essence. Mais comme il s'agit pour nous d'expériences comparatives, nous avons adopté la technique couramment suivie par Fischer et ceux qui utilisent sa cornue; l'adjonction de condenseurs à basse température se serait d'ailleurs heurtée, au moment où nous avons effectué nos essais (1943), à de sérieuses difficultés matérielles.

La distillation achevée, on pèse le ballon : son

augmentation de poids P représente la somme des poids pe et pg d'eau et de goudron primaire.

c) Dosage de l'eau.

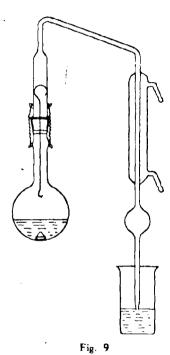
Le dosage de l'eau condensée se fait par l'une ou l'autre de ces deux méthodes, suivant que son volume est supérieur ou inférieur au cm³.

1° — le distillat renferme plus de 1 cm3 d'eau.

Au moyen de deux raccords en caoutchouc, on adapte sur le tube de dégagement du ballon dans lequel on a recueilli le distillat un manchon en verre muni de deux tubulures, de façon à constituer sur ce tube lui-même un petit réfrigérant à cau. On ajoute ensuite 15 cm³ de xylène au contenu du ballon, et l'on distille lentement en prenant les précautions voulues pour que toute l'eau qui se vaporise se rassemble bien, après condensation, au fond de l'allonge spéciale dont l'extrémité inférieure est conique et graduée en dixièmes de cm³. On arrête la distillation dès que le volume d'eau recueilli n'augmente plus; on lit ce volume, et on ne s'inquiète pas des hydrocarbures légers qui se sont condensés dans cette opération.

2° — le distillat renferme moins de 1 cm³ d'eau.

La quantité d'eau distillée ne peut pas être déterminée avec une précision suffisante par la simple lecture de son volume : en effet, il est impossible de la recueillir correctement dans un tube étroit, et si le tube est assez large pour qu'elle s'y rassemble facilement, la lecture est susceptible d'une erreur relative considérable. Nous avons donc opéré suivant une méthode recommandée pour des cas semblables par Boisselet et Rachkani (26), en utilisant toutefois un appareil un



peu particulier représenté par la figure 9. On

commence par réaliser l'entraînement de l'eau par le xylène comme indiqué ci-dessus, en faisant tomber le condensat non dans un tube à fond co-nique, mais dans un ballon de Pyrex de 50 cm² à col rodé. Cette opération achevée, on adapte à ce col une allonge en forme d'U renversé, dont la branche descendante, munie d'un réfrigérant à eau et d'une boule, est terminée par une pointe

effilée, le tout entièrement soudé. On a eu soin de placer dans la branche ascendante un fil de nickel maintenu en place par la spirale élastique qui le prolonge vers le haut, et supportant une petite coupelle en verre garnic de 1,5 g environ de nitrure de magnésium. Lorsque tout est monté, on présente à l'extrémité du tube de dégagement un bécher contenant un volume connu d'acide chlorhydrique N, et on frappe de petits coups sur le ballon; on arrive ainsi à faire tomber la coupelle dans le ballon, qu'on chauffe d'abord au bain-marie pendant une heure, puis directement avec un bec Bunsen pour chasser la totalité de l'ammoniac formé par la réaction

$$N^{2}Mg^{3} + 6 H^{2}O = 3 Mg (OH)^{2} + 2 NH^{3}$$

On dose alors l'excès d'acide par une solution normale de soude. De la quantité d'ammoniac formé, ou déduit le poids de l'eau contenue dans le distillat initial.

Nous avons vérifié l'exactitude de cette méthode par deux essais à blanc : nous avons introduit dans le ballon du xylène et un poids connu d'eau, et avons dosé l'ammoniac dégagé. Partant de 0,748 et 0,876 g d'eau, nous en avons retrouvé respectivement 0,739 et 0,862, ce qui correspond à une précision largement suffisante pour nos essais.

d) Dosage des phénols.

Le goudron primaire contient une multitude de corps, parmi lesquels on distingue en général « les phénols », c'est-à-dire l'ensemble de ceux qui sont éliminables par lavage aux solutions d'alcali caustique. Nous avons donc, à chacun de nos essais, dosé les phénols; ceci nous a semblé d'autant plus intéressant que nous pouvions nous attendre à trouver une certaine relation entre la teneur d'un charbon en oxygène et la masse des phénols produits par semi-carbonisation.

Le dosage des phénols se fait ainsi : la deshydratation du goudron avant été faite comme vient d'être indiqué, on verse dans le ballon utilisé avec la cornue Fischer, et ne contenant donc que le goudron deshydraté souillé d'une certaine quantité de xylène, 15 à 20 cm3 d'éther sulfurique et 20 cm3 d'une solution de soude caustique 2,5 N. On agite violemment pendant quelques minutes, et on transvase le tout dans une petite auipoule à décanter. On recueille la couche lourde (solution de phénolates dans l'excès de soude), qu'on traite par 10 à 15 centimètres cubes d'éther pour bien en éliminer les huiles neutres. On sépare la couche aqueuse par décantation, puis on la traite, en présence de phénol-phtaléine, par un léger excès d'acide sulfurique approximativement normal. Les phénols sont ainsi libérés et se rassemblent en surface. Mais comme ils sont en faible quantité, pour les séparer plus exactement, on traite le tout par l'éther, on décante la couche éthérée, on épuise deux fois la couche aqueuse par agitation avec de l'éther. On rassemble dans un ballon taré les trois portions d'éther obtenues, et on évapore l'éther par chauffage au bain-marie à 60°. On termine l'élimination de l'éther et de la minime quantité d'eau qu'il avait dissoute en reliant le ballon, maintenu au bain-marie à 60°, à une trompe à vide pendant une heure.

On a ainsi isolé dans le ballon la totalité des phénols du goudron primaire. Une nouvelle pesée permet d'en connaître le poids.

Par différence entre le poids de goudron primaire humide et la somme (eau + phénols), on a le poids d'huiles neutres.

e) Précision des dosages.

En général, nous faisions-une seule distillation de chaque charbon. Pourtant, sur quelquesuns, nous en avons fait deux; la concordance des résultats a été très satisfaisante, comme le montre le tableau XIV.

TABLEAU XIV

Dosage des produits de semi-distillation des houilles.

Reproductibilité des résultats.

Référence de l'échantillon		Eau pour 100 g de houille séchée	Goudron anhydre (poids total) pour 100 g de houille séchée	Phénols dans 100 g de goudron anhydre
De l	ler essai	2.72	12.40	12.74
B8 (2me essai	2,64	12.24	12.58
	ler essai	3,44	9.70	20.37
Y5	2™• essai	3.40	9.80	2 0. 5 7
	ler essai	3.29	11.12	18.42
ΕI	Zme essai	3.21	10.88	18,28

Résultat des essais

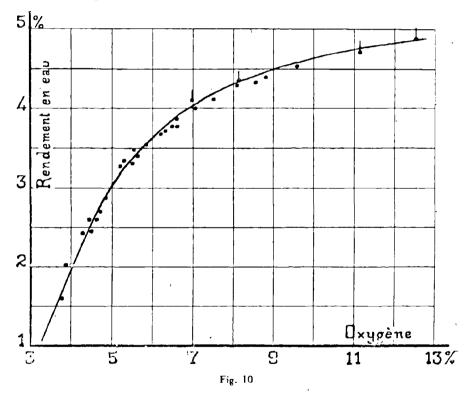
Le tableau XV donne les résultats des essais effectués sur un certain nombre d'échantillons, déjà mentionnés dans le tableau X.

TABLEAU XV

Référence de l'échantillon	Mat. vol. à 10500 au double creuset sur charbon desséché V %	Oxygène sur charbon desséché Ox. º/o	Eau de semi-distillation pour 100 g de charbon desséché	Goudron anhydre total pour 100 g de charbon desséché g	Poids de phénois dams 100 de goudron amhydre total
C1	23.90	3.25	1.08	6.75	8.05
B10	24.65	3.70	1.67	7.00	9.00
S5	25.75	4.50	2.60	7.20	12.50
B1a	26.25	4.75	2.82	7.35	14.10
D7	26.62	4.39	2.45	7.60	11.35
K4	26.75	3.98	2.05	7.70	10.04
B2a	27.75	5.48	3.32	8.00	19.50
D1	28.69	4.40	2.60	8.45	11.50
B1	29.45	6.16	3.64	8.78	25.12
M4	29.94	4.25	2.40	9.35	11.25
C4	29.98	3.90	2 06	9.10	9.66
L4	30.00	5.75	3.50	9.25	21.60
B3a	30,75	6.25	3.68	9.75	26.01
C3	30.82	5.10	3.20	9.75	15.80
Y5	31.00	5.42	3.42	9.75	20.47
Z5	31.75	6.55	3.85	10.27	28.30
E1	32.55	5.34	3.25	41.00	18.35
B4a	33.25	7.02	4.02	11.25	31.55
Y6ox.	33.65	9.52	4.52	11.62	39.15
B2	33.96	5.30	3.25	11.64	16.62
Y7	34.00	7.42	4.22	11.77	33.10
Y6	34.42	8.12	4.26	11.85	35.00
B8	35.00	4.61	2.68	12.32	12.66
Z6	35.09	6.48	3.75	12.25	28.30
B5a	35.14	7.55	4.12	12.20	33.42
B6a	36.10	8.75	4.40	12.72	37.56
P1	36.20	6.50	3.75	12.75	29.10
A2	36.20	8.50	4.30	12.62	37.02

a) Rendement en eau.

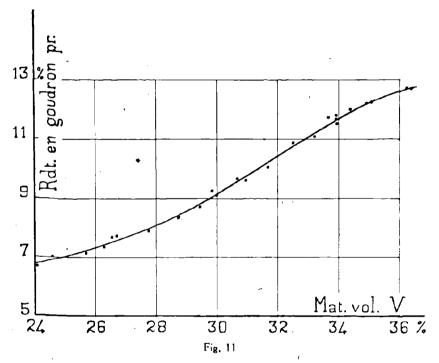
Aucune relation simple n'apparaît à première vue entre le rendement en eau de décomposition par semi-cokéfaction, et la teneur en matières volatiles à 1.050°. Par contre, comme l'indique la figure 10, ce rendement est une fonction très



simple de la teneur en oxygène; il varie régulièrement dans le même sens que cette dernière. C'est là un résultat qui ne choque pas, mais que rien n'aurait permis de formuler à priori.

b) Rendement en goudron anhydre.

Le simple examen du tableau XV montre que le rendement en goudron primaire anhydre est une fonction croissante et parfaitement définie de la teneur en matières volatiles à 1.050°. La figure 11,



sur laquelle nous avons placé les points représentatifs des 28 échantillons étudiés, permet de saisir mieux encore cette particularité. Un parallélisme aussi étroit entre le rendement en goudron primaire anhydre et le rendement en matières volatiles à 1.050° est presque inattendu car le fait que deux charbons aient la même teneur en ma-

tières volatiles V ne prouve aucunement qu'ils soient en tous points semblables; nous savons même qu'il n'en est rien : leur composition centésimale (voir tableau X) peut différer beaucoup, de même que la composition chimique des matières qu'ils dégagent par semi-carbonisation (voir en particulier, tableau XV, la production d'eau, et la teneur du goudron primaire en phénols).

c) Teneur en phénols du goudron primaire anhydre.

Sur la figure 12, nous avons également porté, en fonction de la teneur en oxygène, la teneur en

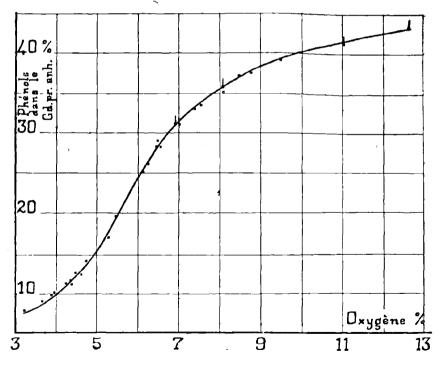


Fig. 12

phénols du goudron primaire anhydre. Les points se placent au voisinage immédiat d'une courbe très régulière, que nous avons tracée, et qui est constamment ascendante. Rien là encore qui soit très étonnant, mais rien là non plus d'évident à priori : il ne faut pas oublier en effet que l'oxygène des phénols et de l'eau ne représente qu'une fraction (dont un calcul très grossier permet d'évaluer l'ordre de grandeur à 0,5) de l'oxygène total dosé dans la houille par notre méthode.

CONCLUSIONS. —

De cette étude on peut conclure ce qui suit : dans la semi-carbonisation à la cornue Fischer, tandis que la production de goudron primaire anhydre est fonction de la seule teneur en matières volatiles à 1.050°, la production simultanée d'eau, et la proportion de phénols dans le goudron primaire, ne dépendent que de la teneur de la houille en oxygène; elles sont des fonctions croissantes de cette dernière.

- BIBLIOGRAPHIE -

- (25) F FISCHER et H. SCHRABER Brennstoff Chemie, 1920, 1, 87.
- (26) E. BOISSELET et M. RACHKANI Annales des Combustibles liquides. 1935, 10, 449.

CHAPITRE V

L'OXYDATION LENTE DES HOUILLES ET L'ÉVOLUTION CONCOMITANTE DE LEURS PRINCIPALES CARACTÉRISTIQUES

Il est bien connu que la houille s'altère à l'air, et que cette oxydation, pour être généralement lente, n'en modifie pas moins profondément certaines propriétés : elle provoque l'effritement des gros morceaux et même des grains, diminue l'aptitude au gonflement et à la cokéfaction des charbons gras, abaisse le pouvoir calorifique, modifie le rendement de la distillation en produits de valeur, etc... De nombreux auteurs ont étudié ces phénomènes (27 à 47) en se plaçant de divers points de vue, et cependant la question reste, sinon entière, du moins encore très mal connue : on a trouvé quelques-unes des lois auxquelles ils obéissent, mais on a à peine soulevé le voile dont s'entoure le mécanisme de fixation de l'oxygène.

Nous avons voulu apporter à notre tour une modeste contribution à l'examen de ce problème, dont l'intérêt pratique ne le cède en rien à l'intérêt scientifique, puisque si l'on doit malheureusement subir l'oxydation de la houille au cours de son stockage, on la provoque systématiquement pour le « dégraissage » de certains charbons trop

collants en vue de leur emploi dans la fabrication du coke métallurgique ou de certains semi-cokes à usage domestique.

Dans la plupart des travaux consacrés à l'étude de l'oxydation de la houille, celle-ci est suivie par la variation du poids de la prise d'essai, et la variation concomitante de la propriété envisagée : aptitude à la cokéfaction, pouvoir calorifique, etc.. Cette façon de repérer l'état d'oxydation par pesée est commode, mais bien arbitraire, et la mesure ainsi faite n'est susceptible d'aucune interprétation simple : on sait en effet que, sauf à ses débuts, la fixation d'oxygène est accompagnée d'un dégagement de vapeur d'eau, de gaz carboni-'que, et d'oxyde de carbone (46). Il est plus logique de suivre la marche de l'altération par dosage direct de l'oxygène dans la houille en cours d'oxydation. C'est ce que nous avons fait en utilisant la méthode que nous avons mise au point.

Nous avons étudié ainsi sur quelques charbons déjà mentionnés dans le tableau X (page 67) la variation de la teneur de la prise d'essai en oxygène, les variations de son poids et de ses teneurs en hydrogène et en matières volatiles, la nature et la masse des corps dégagés au cours de l'altération, la perte progressive de l'aptitude au gonflement, la diminution du pouvoir calorifique, et les modifications qualitatives et quantitatives des produits de distillation à basse température.

I.— VARIATIONS DU POIDS TOTAL ET DE LA TENEUR EN OXYGENE AU COURS DE L'OXYDATION. INFLUENCE DE LA NATURE DE LA HOUILLE, AINSI QUE DE LA DUREE ET DES CONDITIONS D'EXPERIENCE.

L'oxydation a toujours été étudiée sur un échantillon préparé comme pour l'étude du gonflement, c'est-à-dire broyé de façon à passer entièrement au tamis 50 tout en contenant très peu d'éléments passant au tamis 70, puis desséché avant pesée par séjour d'une heure à l'étuve à 105°. Une première série de prises d'essai de 5 g environ, chacune uniformément étalée sur le fond d'une nacelle rectangulaire en porcelaine (3,5 × 4,5 cm), était placée dans une étuve électrique légèrement ventilée, réglée à 100 ou 180°. Périodiquement nous faisions un prélèvement d'un gramme pour y doser l'oxygène par la méthode décrite au chapitre I.

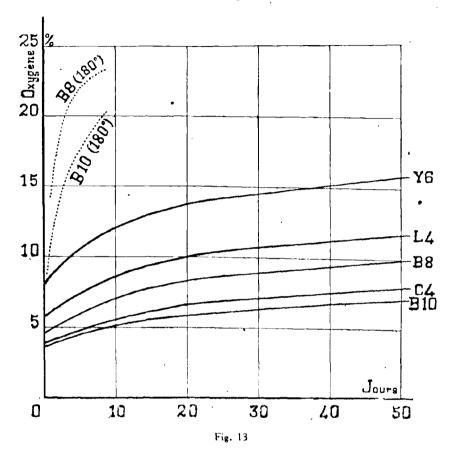
Simultanément était placée dans l'étuve une autre série de nacelles garnies avec les mêmes charbons, et que nous nous contentions de peser périodiquement.

Le tableau XVI résume les résultats de quelques expériences. A p désigne en % l'augmentation de poids de la prise d'essai depuis le début de l'oxydation, et Ox la teneur en oxygène du charbon parvenu à l'état d'oxydation considéré, rapportée à un poids 100 du charbon pris dans cet état.

TABLEAU XVI

Variations de poids et de teneur en oxygène de diverses houilles au cours de leur oxydation

M. V. de	M. V. de å 1050° s	Cendra	Jurée total de séjour à l'éture	0 15 jours 30 * 40 *	0 5 jours	3 jours 8 % & 8	17 heures 1 1. 17 h. 2 1. 17 h. 6 1. 17 h. 9 1. 17 h.
Référence de l'échantillon	M. V. de la prise d'essai à 1050º sur sec : V º/o	Cendres sur sec o/o	Mode d'oxydation	Sejour d l'étuve d 1000	Séjour à l'étuve à 1250	Sejour à l'étuve à 1800	Courant modéré d'O sur la prise d'estat placée dans un four électrique tubulcire d 1750
B 10	24.	5.	△ p.	1.38 2.10 2.43 2.70		5.00 6.02 5.72 1.04	
10	24,65	36	\triangle p. Ox. \triangle p.	3.70 5.61 6.42 6.78 7.08		3.70 15.51 16.70 n.d.	•
S	29.98	2.	Δp.	1.58 2.48 2.81 3.10			
4	9 8	Ox.	3.90 6.17 7.17 7.64 8.10			,	
2	30.00	11,43	D p.	2.21 2.72 3.45 4.10			, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,
	00	8.3		5.75 9.57 10.70 11.37		-	
×	Y6 34.42	9.	Ox. A p.	2.92 3.98 4.35 4.85			
9	77	20	Ox, \triangle p.	8.12 13.09 14.60 15.85		•	
B8	35,00	2.	Δ p.	2.17 3.22 3.60 3.94	7. d.	5.90 6.30 1.00	
_	00	22	Ox. \(\Delta \) p.	4.61 7.82 9.00 9.55	4.61	4.61 n.d. 21.04 21.92 23.15	\
<u>x</u>	30.00	11.20	Δ p.				6.70 10.40 12.60 11.10 8.90 6.10
00	20	Ox.				4.55 12.75 18.35 21.25 23.05 23.55 24.07	
۲ <u>۲</u>	28.95	3.87	Ox.		6.08		
Z3	22.86	5,05	Ox.		3.71		-
ខ	28.95	3,44	Ox.		3.75 5.05		



Le graphique 13, qui donne les teneurs en oxygène du charbon à ses différents stades d'oxydation, illustre les conclusions suivantes :

1° — La teneur en oxygène du résidu solide de l'oxydation croît constamment (dans la limite de durée de nos expériences) avec la durée de séjour à l'étuve, mais, à température constante, cependant de moins en moins vite. Pour un charbon donné, durant les premiers jours, la fixation d'oxygène est d'autant plus intense que la température est plus élevée. Nos expériences n'ont pasété prolongées suffisamment pour que nous puissions nous prononcer sur l'existence d'une limitede la teneur en oxygène du résidu solide, ni, éventuellement, sur les facteurs dont dépendrait sa valeur.

2° — Si l'on compare des charbons en cours d'oxydation depuis le même temps et à la même température (résultats portés sur une même ligne du tableau XVI), on constate que la vitesse d'oxydation, définie par l'accroissement de la teneur en oxygène du résidu solide pendant l'unité de temps (proportionnelle à la pente des courbes de la figue 13), est d'autant plus grande que la teneur en oxygène du charbon frais était plus grande; elle lui est même approximativement proportionnelle (les courbes relatives à différents échantillons traités de la même façon se déduisent à peu près rigoureusement les unes des autres par un simple changement de l'échelle des ordonnées).

Nous n'avons pas fait assez d'expériences pour assurer que cette dernière règle est absolue, ce qui reviendrait à dire que la teneur initiale en oxygène est, parmi les caractéristiques propres au charbon, la seule qui fixe la marche de l'oxydation. Il semble cependant qu'il en est bien ainsi, du moins dans l'étendue du domaine que nous avons exploré, et nous en savons assez pour affirmer que, contrairement à une opinion assez répandue, l'oxydabilité n'a qu'un rapport assez lâche

avec la teneur en matières volatiles, et ne croît pas forcément avec elle. Ainsi, des deux charbons C4 et L4, également riches en matières volatiles, le premier fixe l'oxygène beaucoup moins vite que le second, qui à l'état frais est plus riche en oxygène; observation analogue pour les couples C2 et A3 (ici pourtant la différence est moins nette), ou B8 et Y6. De même on remarque que B8, pour lequel on a V = 35 et Ox = 4,61 est moins oxydable que L4 pour lequel V ne vaut que 30, mais qui titre à l'état frais 5,75 d'oxygène. Il est intéressant enfin de noter qu'à 125°, A3 (V = 28,95) n'est guère moins oxydable que B8 (V = 35), et que justement leur teneur en oxygène est sensiblement la même (4,72 et 4,61).

La suite de notre exposé montrera d'ailleurs. dans un cas que nous avons étudié beaucoup plus complètement, que pour les charbons oxydés comme pour les charbons frais, la teneur en oxygène est, à l'exclusion de la teneur en matières volatiles, le seul facteur dont dépend une autre propriété importante des houilles: la richesse en phénols de leur goudron primaire. Cela nous conduit à accepter plus facilement l'idée que la teneur en oxygène joue un rôle primordial en ce qui concerne la vitesse d'oxydation dans des conditions opératoires données, ainsi que le suggèrent les quelques essais décrits dans le tableau XVI et la figure 13. Toutefois, nous nous garderons d'une généralisation hâtive et trop absolue, et nous n'érigerons pas en loi les résultats d'essais trop fragmentaires. Nous conclurons seulement que, dans la -gamme des charbons gras riches en matières volatiles, ce ne sont pas les plus gonflants qui sont les plus oxydables; nos essais montrent en outre que les flénus (type Y6) sont plus oxydables que les gras à longue flamme (type B8). Mais l'éventement des gras est rendu particulièrement visible par la perte de leur aptitude au gonflement, tandis que celui des flénus passe plus facilement inaperçu. Il n'en est pas moins vrai que le danger d'auto-inflammation par stockage à l'air est, toutes choses égales d'ailleurs, particulièrement grand avec les flénus.

Enfin, avant d'abandonner ces études comparatives de l'oxydabilité des houilles, signalons qu'Erdmann (31) a conclu d'une étude très approfondie des causes d'autoinflammation des houilles et des lignites que l'oxydabilité est considérablement renforcée par la présence d'une proportion relativement élevée de polyphénols; notre travail n'est certes pas une preuve de l'exactitude de cette affirmation, mais l'influence que nous avons mise en évidence de la teneur initiale en oxygène sur l'oxydabilité serait un sérieux argument en sa faveur si l'on établissait que la teneur en oxygène et la teneur en polyphénols marchent de pair.

3° — l'augmentation de poids de la prise d'essai toujours observée au début de l'oxydation est d'autant plus grande que la fixation d'oxygène est elle-même plus importante; toutefois, que l'on considère des états successifs d'un même échantillon en cours d'oxydation, ou différents échantillons oxydés à la même température pendant le même

temps, il n'y a pas proportionnalité rigoureuse, même au début, entre l'augmentation de poids et l'augmentation de la teneur en oxygène. On sait d'ailleurs que l'augmentation de poids due à la fixation d'oxygène est plus ou moins compensée par le départ de matières volatiles dans les conditions de l'essai : H²O, CO², CO.

- 4° après être passé par un maximum atteint à une époque qui dépend surtout de la température à laquelle se fait l'oxydation, le poids de la prise d'essai diminue; mais cela n'empêche pas la teneur en oxygène de la houille oxydée de continuer à croître.
- 5° dans les essais à 175 et 180°, la pente des courbes relatives à la variation de poids et à la teneur en oxygène du charbon oxydé change brusquement après quelques jours d'oxydation; nous reviendrons sur ce point dans les conclusions générales du présent chapitre.

II — VARIATION DES TENEURS EN HY-DROGENE ET EN MATIERES VOLATILES AU COURS DE L'OXYDATION.

Trois échantillons de houille ont été analysés au cours de leur oxydation au double point de vue de leur teneur en hydrogène, déterminée par la méthode classique de la grille organique, et de leur teneur en matières volatiles à 1.050° dosées comme indiqué plus haut (page 66). Le tableau XVII résume les résultats ainsi obtenus. Dans la dernière colonne nous avons mentionné la catégorie dans laquelle se rangerait le résidu solide si on

lui appliquait le critérium qui nous a servi à définir le classement des houilles d'après l'aspect du résidu du dosage des matières volatiles (page 81).

TABLEAU XVII

Variations des teneurs en hydrogène
et en matières volatiles au cours de l'oxydation

Référence de l'échantillon	Teneur en oxygène sur sec avant oxydation Ox. %	Teneur en cendres sur sec ⁹ / ₀	Durée totale du séjour à l'étuve à 1000 (jours)	Mat. Vol. à 10500 sur sec V 970	Hydregène sur sec H 70	Catégorie d'après l'aspect du coke
C5	3.17	2.96	0 5 22	23,16 22,75 22,50	4.51 4.34 3.94	c b e
D3	3.80	2.20	0 3 7 22	28.90 28.30 28.00 27.42	5.00 4.78 4.50 4.20	d c b
В8	4.61	2.22	0 5 8. 20	35.00 34.45 33.67 33.00	5.32 5.10 4.85 4.50	d c b

De ce tableau on peut déduire les conclusions suivantes, dont nous nous garderions bien d'affirmer le caractère général, puisqu'elles sont basées sur l'examen de trois cas seulement, si elles n'étaient en parfait accord avec les travaux plus étendus d'autres auteurs.

1° — l'oxydation à 100° fait baisser légèrement la teneur en matières volatiles (à 1.050°). Cette diminution, relativement rapide pendant les 6 ou 8 premiers jours, se ralentit ensuite brusquement.

^{2° —} l'oxydation à 100° fait baisser réguliè-

rement la teneur en hydrogène, relativement vite pendant les 6 ou 8 premiers jours, beaucoup plus lentement après ; la masse d'hydrogène présente dans le produit solide de l'oxydation diminue elle aussi régulièrement; rien d'étonnant à cela puisque la production de vapeur d'eau au cours même de l'oxydation (voir ci-dessous) est un phénomène absolument général, qui entraîne forcément la diminution de la masse d'hydrogène resté combiné dans le charbon oxydé.

3° — la vitesse avec laquelle diminuent les teneurs en matières volatiles (à 1.050°) et en hydrogène s'abaisse assez brusquement après quelques jours d'oxydation. C'est juste au moment de ce changement d'allure que la houille oxydée perd définitivement tout pouvoir agglutinant (passage de la catégorie b à la catégorie e). Nous reviendrons sur ce point dans les conclusions générales de ce chapitre.

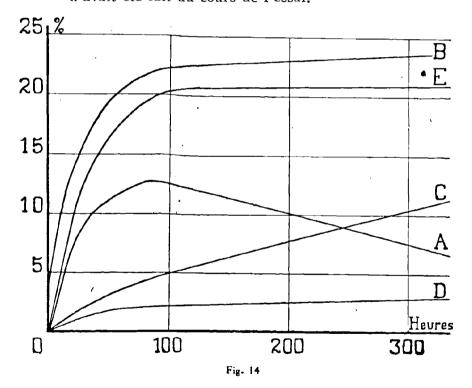
III — LA FIXATION D'OXYGENE ET LE DEGAGEMENT CONCOMITANT DE PRODUITS GAZEUX.

On sait que l'oxydation lente de la houille s'accompagne d'un certain dégagement de produits gazeux; on ne mentionne souvent que la vapeur d'eau et le gaz carbonique, mais tous les auteurs qui ont opéré des analyses systématiques s'accordent à trouver toujours avec eux une proportion importante d'oxyde de carbone. Selon LEFEBURE et FAIURE (46) il ne se produit aucun autre composé gazeux en quantité appréciable.

Nous avons voulu nous rendre compte des vitesses auxquelles se font la fixation de l'oxygène sur le résidu solide, et le départ de gaz carbonique et de vapeur d'eau.

A cet effet, nous avons étudié un échantillon de charbon (référence K1; cendres sur sec : 11,20 %; matières volatiles à 1.050° sur sec : 30,00 %; teneur en oxygène sur sec 4,55 %) passant au tamis 50 et contenant peu d'éléments passant au tamis 70, et déjà mentionné dans le tableau XVI.

Une nacelle en nickel contenant une dizaine de grammes de ce charbon était placée dans un four électrique tubulaire qui la portait à 175°. Un courant modéré d'oxygène provenant de la liquéfaction de l'air (emmagasiné sous pression dans une bouteille d'acier), donc absolument sec. mais par surcroît de précaution astreint à traverser des tubes à chlorure de calcium et à potasse solide, parcourait le tube laboratoire. L'extrémité aval de celui-ci était reliée à trois tubes absorbeurs contenant, le premier du chlorure de calcium, le second une solution concentrée de potasse, et le troisième de la potasse en pastilles. Ces trois tubes étaient pesés périodiquement au cours des essais, après avoir été purgés par de l'air sec et décarbonaté. L'augmentation de poids du premier donnait immédiatement le poids de la vapeur d'eau dégagée par la prise d'essai, celle des deux autres (l'augmentation de poids du troisième tube était toujours extrêmement faible) le poids de gaz carbonique. Périodiquement aussi, nous prélevions une petite quantité de charbon oxydé pour y doser l'oxygène par la méthode décrite au début de ce mémoire. Des séries de règles de trois et d'additions permettaient de déduire de chacune des pesées ce qu'auraient été les variations de poids du contenu de la nacelle et les masses de vapeur d'eau et de gaz carbonique qu'aurait dégagées la prise d'essai initiale aux différents stades d'oxydation si aucun prélèvement de charbon oxydé n'avait êté fait au cours de l'essai.



La figure 14 résume les résultats de ces expériences. Nous y avons porté en fonction du temps total d'oxydation à 175°:

- a) l'augmentation de poids du contenu de la nacelle en % du poids initial de la prise d'essai (courbe A).
- b) la teneur en oxygène du contenu de la nacelle (en % du poids de celui-ci) à tout instant au cours de l'oxydation (courbe B).
- c) la masse de carbone perdue depuis le début de l'oxydation sous forme de gaz carbonique, en % du poids de la prise d'essai initiale (courbe C).
- d) la masse d'hydrogène perdue depuis le début de l'oxydation sous forme de vapeur d'eau, en % du poids de la prise d'essai initiale (courbe D).
- e) la différence entre la masse d'oxygène que renferme le contenu de la nacelle à tout instant au cours de l'oxydation, et la masse d'oxygène contenue dans la prise d'essai à l'état frais, en % du poids de la prise d'essai initiale (courbe E).

L'examen de cette figure conduit aux conclusions suivantes :

- 1° Le début de l'oxydation (ici les trois premiers jours) est marqué par une activité chimique relativement intense : le contenu de la nacelle s'enrichit rapidement en oxygène, ce qui entraîne une notable augmentation de son poids; le départ de l'eau formée aux dépens de l'hydrogène, sans porter sur des masses considérables, est lui aussi relativement rapide. On peut en dire autant, bien qu'à un degré moindre, du départ de gaz carbonique.
 - 2° Après cette période, l'activité chimique

ralentit brusquement, pour prendre une allure qui va rester sensiblement la même pendant long-temps. La fixation d'oxygène sur la houille déjà oxydée se poursuit, mais elle est si lente qu'elle ne suffit pas à compenser pondéralement le départ d'eau, de gaz carbonique et d'oxyde de carbone.

Des remarques analogues ont déjà été faites au sujet de l'abaissement des teneurs en matières volatiles et en hydrogène au cours de l'oxydation.

3° — Le rapport des masses de CO² et H²O dégagés au cours de l'oxydation est loin de rester constant : tandis que la production d'eau ralentit fortement après quelques jours, la production de CO², elle, tout en devenant moins intense, reste relativement importante même après une longue période d'oxydation.

IV. — LE GONFLEMENT DES CHARBONS OXYDES.

On sait que l'oxydation de la houille modifie son aptitude à la cokéfaction. Selon ARNU (42) le gonflement mesuré au dilatomètre diminue progressivement au cours de l'oxydation, et un léger éventement le réduit déjà sensiblement. Selon Jung (44) la fusibilité mesurée avec le plastimètre de GIESELER (43) diminue aussi. D'une façon générale, l'oxydation fait évoluer les charbons à coke dans un sens défavorable à la qualité du coke. Mais, par contre, dans le cas des charbons à gaz, elle peut, quand elle n'est pas trop poussée, améliorer la qualité du coke, en particulier sa soli-

dité (38, 41 et 47); l'exemple si important des cokes métallurgiques de la Sarre est frappant. Cela s'explique : la diminution du gonflement et celle de l'indice de retrait augmentent la densité du coke, atténuant ainsi l'infériorité des houilles à gaz par rapport aux houilles à coke proprement dites.

Notre but, en essayant au dilatomètre des houilles oxydées, n'était pas de chercher à confirmer ou à infirmer les travaux analogues faits par nos devanciers, mais bien de voir :

- r° si le graphique 6 (page 70) qui donne, pour les houilles grasses non éventées, les rapports entre la teneur en oxygène, la teneur en matières volatiles, et le gonflement, est encore utilisable pour les houilles oxydées.
- 2° si le graphique 7 (page 77) qui donne, pour les houilles non éventées, les rapports entre les teneurs en hydrogène et en matières volatiles, et qui nous a conduit à définir les 5 catégories de houilles a, b, c, d, e, d'après l'aspect du culot de coke obtenu dans le dosage des matières volatiles, est également applicable aux houilles oxydées.

Nous avons donc choisi quelques échantillons pris parmi ceux qui sont cités dans le tableau X page 67. Nous les avons oxydés à des degrés divers, et nous y avons dosé l'oxygène, l'hydrogène et les matières volatiles; trois d'entre eux ont été essayés au dilatomètre dans les conditions indiquées précédemment (p. 58). Les tableaux XVII et XVIII résument les résultats de nos expériences, et leur examen permet de formuler les conclusions suivantes :

TABLEAU XVIII

Etude au dilatomètre de quelques charbons oxydés à l'étuve à :100°

Référence de l'échan- tillon	Teneur en cendres sur sec	Nombre de jours d'étuvage à 100°	Teneur en oxygène (dosage direct) sur sec Ox. %	Mat. Vol. à 1050° au double creuset sur sec V %	Gonflement observé au dilatomètre	Gonflement calculé par l'emploi du graphique 6 (page 70) à partir des valeurs de Ox. et V
B 6	2.22	0 3 6 12	4.61 5.25 6.20 7.30	35.00 34.45 33.65 33.20	460 314 170 55	. 430 312 165 55
C4 '	2.35	0 3 12	3.90 4.50 6.02	29.98 29.25 28.50	410 229 52	410 232 50
E2	2.58	0 3 10	3.54 4.30 • 5.25	27.90 26.50 25.90	320 137 23	325 140 25

- 1° le graphique 6, bien qu'établi d'après l'étude des houilles de fraîche extraction, s'applique encore correctement aux houilles peu ou moyennement oxydées, telles que l'on peut en rencontrer dans la pratique courante. D'ailleurs, les houilles très oxydées sont toujours infusibles, et pour elles il n'est plus question de gonflement.
- 2° si nous voulons déterminer à quelle catégorie b, c, d, e, appartient une houille oxydée, nous constatons que nous trouvons le même résultat, que nous nous basions sur ses teneurs en hydrogène et en matières volatiles à 1.050° et utilisions le graphique 7 (établi pour les houilles fraîches), ou que nous nous en rapportions à l'aspect

du coke obtenu dans le dosage des matières volatiles. Ce résultat n'était nullement évident à priori: il aurait très bien pu se faire, par exemple que l'aspect du coke se soit modifié extrêmement vite au cours de l'oxydation, faisant passer une houille d'après ce critérium de la catégorie d à e, bien que la diminution de la teneur en hydrogène ait été si lente que le point représentatif sur le graphique 7 se soit abaissé à peine pendant le même temps.

Ainsi le graphique 7, tout comme le graphique 6, s'applique aussi bien aux houilles oxydées qu'aux houilles fraîches.

Nous verrons au chapitre suivant un autre exemple de l'identité, à égalité de teneur en matières volatiles, d'une houille naturellement peu gonflante, et d'une houille rendue artificiellement peu gonflante par oxydation ménagée d'une houille très gonflante à l'état frais.

3° — nous avons vu que l'évolution d'une houille, rapide au début de l'oxydation, se poursuit beaucoup plus lentement; il y a même une cassure nette dans chacune des courbes qui indiquent en fonction de la durée d'oxydation à température fixe, les teneurs en oxygène, en hydrogène, en matières volatiles, ou encore la production de vapeur d'eau ou de gaz carbonique. Cette cassure se présente simultanément pour toutes ces courbes, et correspond sensiblement au moment où le poids de la prise d'essai passe par son maximum. Si l'on rapproche ce résultat des indications données dans la dernière colonne des tableaux XVII et XVIII, on arrive à cette conclusion qu'une houille grasse,

qui perd progressivement ses propriétés agglutinantes au cours de la phase d'oxydation rapide, cesse d'être cokéfiante précisément au moment où l'oxydation entre dans sa deuxième phase, beaucoup plus lente. Nous verrons à la fin de ce chapitre comment il convient d'interpréter ce fait, qui nous semble digne de remarque.

V. — LE POUVOIR CALORIFIQUE DES CHARBONS OXYDES.

En complément à ce qui vient d'être établi au sujet de l'extension aux houilles oxydées de certains résultats établis initialement dans l'étude des houilles de fraîche extraction, mentionnons dès à présent les conclusions des expériences décrites au chapitre VI, qui se rapportent au pouvoir calorifique des houilles : la formule que nous proposons au chapitre VI pour le calcul du pouvoir calorifique supérieur en fonction des teneurs en humidité, cendres et matières volatiles, et de l'aspect du coke obtenu au cours du dosage de celles-ci, s'applique aussi bien aux houilles oxydées (jusqu'à un stade déjà assez avancé) qu'aux houilles de fraîche extraction.

VI. — LES PRODUITS DE DISTILLA-TION A BASSE TEMPERATURE DES HOUILLES OXYDEES.

Nous avons oxydé deux charbons à l'étuxe à 180°, et nous avons prélevé à deux époques un échantillon sur lequel nous avons déterminé les

teneurs en oxygène par dosage direct, et en matières volatiles à 1.050° par la méthode du double creuset, ainsi que les rendements de la distillation à basse température avec la cornue Fischer; nous avons dosé l'eau, le goudron total et les phénols du distillat.

Le tableau XIX résume les résultats obtenus.

TABLEAU XIX
Influence d'une oxydation préalable de la houille sur le rendement
de sa distillation à la cornue Fischer

Référence de l'échan- tillon	Cendres sur sec	Durée de l'étuvage à 180° heures	Mat. Vol. à 1050° au double creuset sur charbon desséché V °70	Oxygène sur charbon desséché °/o	Eau de semi- distillation pour 100 g de charbon desséché g	Goudron anhydre total par 100 g de charbon desséché g	Poids de phénols dans 160 de goudron anhydre total
C4	2.35	0 17 24	29.98 29.58 28.28	3.90 7.00 11.10	2.06 4.09 4.70	9.10 9.00 8.58	9.66 30.87 41 25
B8	2.22	0 15 24	35.00 34.30 33.80	4.61 8.12 12 70	2.68 4.30 4.84	12.32 11.80 11.55	12.66 35.20 43.58

Ce tableau ne prend tout son sens que si on le rapproche du tableau XV relatif aux charbons frais, et des figures 10, 11 et 12 (pages 94 à 96) qui lui correspondent. Nous avons extrapolé en pointillé jusqu'à l'abscisse 13 les courbes représentées sur la première et la dernière; évidenment c'est peut-être là une opération un peu osée, mais en contesterait-on le bien fondé que l'exemple des charbons C4 oxydé 17 heures, et B8 oxydé 15 heures à 180°, ce qui correspond à une altération déjà importante, suffirait à asseoir la conclusion

suivante: les courbes des figures 10, 11 et 12, établies pour des houilles de fraîche extraction donnant de 24 à 36 % de matières volatiles à 1.050°, sont encore valables pour les houilles fortement oxydées. Pour bien mettre ce fait en évidence, nous avons, sur ces figures, marqué par des points ronds les résultats des essais faits sur charbons frais, et par des points surmontés d'un petit trait vertical les résultats des essais faits sur des charbons oxydés.

En définitive, on voit que :

- r° le rendement en eau lors de la distillation à la cornue Fischer ne dépend que de la teneur de la houille en oxygène; qu'il s'agisse d'une houille fraîche ou d'une houille fortement oxydée, c'est la même fonction, uniforme et constamment croissante, qui relie les deux quantités.
- 2° le rendement en goudron primaire anhydre à la cornue Fischer ne dépend que de la teneur de la houille en matières volatiles; qu'il s'agisse d'une houille fraîche on d'une houille fortement oxydée, c'est la même fonction, uniforme et constamment croissante, qui relie les deux quantités.
- 3° la teneur de ce goudron primaire anhydre en éléments acides (phénols) ne dépend que de la teneur de la houille en oxygène; qu'il s'agisse d'une houille fraîche ou d'une houille fortement oxydée, c'est la même fonction, uniforme et constamment croissante, qui relie les deux quantités.

VII — REMARQUES AU SUJET DE LA DISTRIBUTION DE L'OXYGENE DANS LA HOUILLE.

Nous avons donné dans le présent chapitre les conclusions auxquelles aboutit l'étude de l'oxydation de la houille quand on la fait en se plaçant successivement à tel ou tel point de vue particulier. Nous voudrions indiquer maintenant quelles idées, ou quelles hypothèses, se dégagent de l'ensemble de ces recherches.

L'oxydation par séjour à l'étuve aérée des houilles grasses, les seules que nous ayons étudiées, se fait en deux phases successives; la première, relativement rapide si la température dépasse une limite qui semble être de l'ordre de 120 à 140°, est caractérisée par une fixation intense d'oxygène et un départ très lent de vapeur d'eau, de gaz carbonique et d'oxyde de carbone, de sorte qu'elle se traduit par une élévation de poids; au cours de la seconde la fixation d'oxygène est beaucoup plus lente, et est accompagnée d'un dégagement des mêmes composés qui, bien que lui aussi sensiblement ralenti, l'emporte cette fois de loin sur la fixation d'oxygène : le poids diminue.

La fin de la première période est marquée par la perte de toute aptitude au gonflement.

On peut se demander si cette brisure dans l'évolution de la houille vient de ce que *l'ensemble de sa masse* atteint à ce moment un état plus réfractaire à l'action de l'oxygène, ou bien si elle est due à ce que la houille contient un faible poids de corps facilement oxydables, évoluant rapide-

ment vers un état plus stable, le reste subissant l'action de l'oxygène très lentement dès le début, mais pendant un temps qui se prolonge bien davantage.

Le fait que la vitesse de fixation de l'oxygène est, au début, et toutes choses égales d'ailleurs, à peu près proportionnelle à la teneur initiale en oxygène, rend cette dernière hypothèse assez séduisante : différence de teneur initiale en oxygène et différence d'oxydabilité résulteraient des différences de pourcentage de ces corps facilement oxydables, déjà riches en oxygène - Erdmann voit en eux des polyphénols (31) - et dont la composition serait sensiblement la même dans les diverses houilles de teneur en matières volatiles du même ordre.

Mais à l'encontre de cette idée on peut citer plusieurs faits : l'eau de décomposition recueillie à la cornue Fischer et les phénols des goudrons primaires se forment à coup sûr aux dépens des corps contenant de l'oxygène dans leur molécule. Or, les rendements en eau et en phénols ne sont pas, et de loin, proportionnels à la teneur en oxygène, bien qu'ils varient dans le même sens qu'elle. D'autre part, une élévation de la teneur en oxygène va de pair avec une diminution de l'aptitude au gonflement, voire même avec une perte de tout pouvoir agglutinant; cela s'expliquerait mal si la majeure partie de l'oxygène était portée par un corps (ou mélange de corps) de composition et de propriétés constantes mais présent en quantité variable, imprégnant en quelque sorte les constituants essentiels de la houille.

Il nous semble donc que c'est plutôt la première hypothèse qui doit être retenue. Les différences dans la teneur en oxygène ne correspondraient pas aux variations de la proportion d'un certain corps (ou mélange de corps) identique à lui-même, riche en oxygène et facilement oxydable, qui serait plus ou moins intimement mélangé (voire même combiné) à la substance fondamentale. Cet oxygène sert peut-être de pont entre divers groupements d'atomes; lorsqu'il est présent en grande quantité, les édifices qu'il cimente, ces macromolécules, sont plus gros, et par suite moins peptisables par la petite quantité de corps fusibles directement : d'où aptitude moins marquée à la fusion pâteuse et au boursouflement. Quoi d'étonnant par ailleurs à ce que les rendements à la cornue Fischer en eau et en phénols croissent en même temps que la teneur en oxygène? Puisqu'il y a plus d'oxygène, on recueille davantage de produits oxygénés; c'est assez naturel; mais le mécanisme de leur formation, qui reste une énigme, est sans doute si compliqué et si divers qu'il n'y a aucune raison de s'attendre à ce que les rendements restent proportionnels à la teneur en oxygène.

Une autre chose est vraiment curieuse : c'est l'identité que nous avons notée de divers points de vue entre deux houilles ayant sensiblement même teneur en matières volatiles et même teneur en oxygène, dont l'une est telle naturellement (de fraîche extraction), tandis que l'autre provient de l'oxydation d'une houille initialement pauvre en oxygène. L'aptitude au gonflement est devenue

sensiblement la même pour les deux, alors que la houille oxydée était, à l'état frais, bien plus gonflante que l'autre: la teneur en hydrogène est devenue à peu près la même, le pouvoir calorifique aussi (sous réserve qu'il ne s'agit pas d'une oxydation trop poussée); les rendements à la cornue Fischer en eau de décomposition et en phénols de goudron primaire sont devenus exactement les mêmes. De là à conclure qu'une houille de fraîche extraction riche en oxygène est en réalité une houille qui s'est oxydée au sein de la terre, il n'y a qu'un pas ... qui, à notre avis, ne doit cependant pas être franchi, car il v a une différence fondamentale entre deux houilles de même teneur en matières volatiles et de même teneur en oxygène. dont l'une est fraîche et l'autre oxydée artificiellement : c'est la facilité avec laquelle elles s'oxydent à l'étuve à 100° par exemple. Si l'on compare les houilles Y6 et B8, ou encore L4 et C4 (tableau XVI, page 102), on constate que Y6 et L4, les plus riches en oxygène à l'état frais sont beaucoup plus sensibles à l'oxydation que B8 et C4 avant séjourné à l'étuve juste le temps nécessaire pour les amener à contenir la même quantité d'oxygène (soit près de 20 jours pour B8, une douzaine pour C4).

Ainsi nous conclurons en disant que si les houilles naturellement riches en oxygène sont très voisines des houilles oxydées artificiellement ayant les mêmes teneurs en matières volatiles et en oxygène, il n'est cependant pas prouvé que les premières aient obligatoirement subi au cours de leur formation ou ultérieurement une oxydation

comparable à celle que nous pouvons réaliser à l'étuve en quelques jours. C'est pourtant vraisemblable : à notre connaissance on n'a jamais mis en évidence des différences systématiques de structure macrographique ou micrographique entre des houilles de teneurs voisines en matières volatiles. mais inégalement riches en oxygène au moment de leur extraction ; si le matériau originel est le même, c'est seulement l'évolution qui a différé. Pour élucider cette question, et, éventuellement, réduire la portée de l'objection que nous avons faite à l'acceptation pure et simple de l'oxydation in situ à des degrés divers, d'autres expériences seraient nécessaires; l'étude de l'action des solvants et des produits de distillation dans un vide poussé apporterait peut-être la solution, mais nous n'avons pas eu le loisir de la faire.

— BIBLIOGRAPHIE —

- (27) M.P. MAHLER C.R. Acad. Sciences, 1910, 150 1921; 1917, 165, 634.
- (28) G. CHARPY et M. GODCHOT C.R. Acad. Sciences, 1916, 163, 745.
- (29) M. GODCHOT C.R. Acad. Sciences, 1920, 171, 32.
- (30) G. CHARPY et G. DECORPS C.R. Acad. Sciences, 1921, 173, 807; 1924, 178, 1588.
- (31) E. ERDMANN Brennstoff Chemie, 1922, 3, 257, 278 et 293.
- (32) G. COLES et J. IVON GRAHAM Fuel in Science and Practice, 1924, 3, 384.
- (33) PARR et MILNER Journ. Ind. eug. Chem., 1925, 17, 115.
- (34) S.W. PARR et R.T. MILNER Fuel in Science and Practice, 1926, 5, 298.
- (35) D.J.W. KREULEN Fuel in Science and Practice, 1926, 5, 345.
- (36) J.D. DAVIS et D.S. REYNOLDS Fuel in Science and Practice, 1926, 5, 405.
- (37) S.W. PARR et C.C. COONS Fuel in Science and Practice, 1926, 5, 306.
- (38) D.J.W. KREULEN Brennstoff Chemie, 1927, 8, 241.
- (39) FRANCIS et R.V. WHEELER Brennstoff Chemie, 1928, 9, 79.
- (10) R.V. WHEELER et T.G. WOOLHOUSE Fuel in Science and Practice, 1932, 11, 44.

- (41) G. AGDE et A. WINTER Brennstoff Chemie, 1934, 15, 46.
- (42) Ch. ARNU Chimie et Industrie, 1934, 32, 276 et 530.
- (43) GIESELER Glückauf, 1934, 70, 178.
- (44) G. JUNG Glückauf, 1935, 71, 1141.
- (45) P. MICHAELIS Glückauf, 1935, 71, 413.
- (46) H. LEFEBVRE et R. FAIVRE C.R. Acad. Sciences, 1936, 203, 881.
- (47) A.O. PURDON Chimie et Industrie, 1940, 44, 3.

CHAPITRE VI

DÉTERMINATION DU POUVOIR CALORIFIQUE DES HOUILLES ET DES COKES SANS MESURES CALORIMÉTRIQUES.

A. - CAS DES HOUILLES

La détermination du pouvoir calorifique d'une houille à la bombe est une opération trop délicate et trop longue pour qu'elle soit faite couramment dans les analyses industrielles.

La connaissance de cette caractéristique avec une bonne approximation, inutile dans beaucoup de cas, est cependant parfois nécessaire; pour l'établissement des bilans thermiques, pour le calcul du prix de certaines matières d'après le prix de la calorie-charbon, elle est absolument indispensable. On a donc cherché empiriquement des formules, dont la structure est plus ou moins directement inspirée de considérations théoriques, qui permettent de calculer le pouvoir calorifique d'après les données de l'analyse courante : teneur en humidité, cendres, et matières volatiles (48, 49, 50). On a proposé également des formules où interviennent, quelques résultats de l'analyse élémentaire (51, 52, 53, 54), voire même la teneur en oxygène, jusqu'à ces dernières années impossible à connaître sans la détermination préalable de C, H, N, S. Les formules de ce dernier type ont un intérêt pratique absolument nul, ne seraitce que parce que la mesure directe à la bombe est bien plus rapide que l'analyse élémentaire.

Au demeurant, les formules le plus généralement utilisées jusqu'ici, en particulier la formule de Goutal, d'un emploi très pratique et d'un usage courant en France, ne donnent souvent que des résultats grossièrement approchés.

L'occasion s'étant présentée pour nous de faire un très grand nombre de déterminations calorimétriques précises à la bombe sur des houilles des types les plus variés, nous avons voulu voir si nous ne pouvions condenser nos résultats dans une formule qui, tout en étant d'un usage aussi commode, donne des résultats meilleurs que la formule de Goutal. Nous avons pu y parvenir, et mettre du même coup en évidence les causes de l'insuffisance de cette dernière.

Pour des raisons d'ordre pratique, nous avons cherché à garder comme variables définissant le combustible en expérience son humidité, sa teneur en cendres, et sa teneur en matières volatiles; nous verrons que nous avons dû ajouter à cela une quatrième variable : l'aspect du résidu de la détermination des matières volatiles. Il se trouve en effet. ce qui n'était pas évident à priori, mais ce que l'expérience à montré très exact, que le pouvoir calorifique «à la bombe», ainsi que le pouvoir calorifique inférieur, est une fonction parfaitement définie et uniforme de ces quatre variables qui sont, dans une certaine mesure, indépendantes. Nous commencerons donc par indiquer en détail comment nous déterminons la valeur qu'elles ont dans un échantillon donné.

Puis nous envisagerons la mesure proprement dite du pouvoir calorifique et nous expliciterons les relations qui existent entre le pouvoir calorifique d'une part, les teneurs en humidité, en cendres, en matières volatiles, et l'aspect du résidu de pyrogénation d'autre part. Pour conclure, nous donnerons les formules et tableaux qui permettent, par un calcul extrêmement simple, de trouver avec une très bonne approximation le pouvoir calorifique supérieur à volume constant d'une houille définie par les résultats de son analyse industrielle courante. L'essentiel de notre travail a d'ailleurs donné lieu antérieurement à une publication déjà largement diffusée (55). Nous avons pensé que l'exposé des recherches que nous avons effectuées dans cette voie serait néanmoins à sa place dans le présent mémoire, consacré à l'ensemble de nos travaux sur les houilles.

I — L'ANALYSE INDUSTRIELLE DES HOUILLES.

Nous supposons que l'échantillon a été prélevé avec tous les soins désirables, et réduit de telle sorte que le contenu du flacon d'une centaine de grammes dont dispose le laboratoire représente correctement le lot à étudier. On trouve dans différents ouvrages techniques ou dans des normes (56 et 57) les directives qu'il convient de respecter scrupuleusement pour arriver à ce résultat, et sur lesquelles nous n'avons pas à revenir ici. Un tel échantillon réduit est toujours peu humide, et finement pulvérisé; au besoin, par un broyage sup-

plémentaire, nous l'amenons toujours à passer entièrement au tamis 50.

a) Dosage de l'humidité — Une prise d'essai d'environ 3 g est répartie uniformément dans une nacelle de porcelaine à fond plat d'environ 20 cm² de surface. La perte de poids par séjour d'une heure à l'étuve à 105° légèrement aérée permet, par une règle de trois, de calculer l'humidité de la prise d'essai. Ce dosage est toujours fait en double; si l'écart est très faible, on prend la moyenne, sinon, on recherche autant que faire se peut la cause de la différence constatée, et on recommence jusqu'à obtention de résultats corrects.

Nous désignerons par h l'humidité de l'échautillon, évaluée en « pour cent » du poids de celuici pris à l'état brut.

b) Dosage des cendres — Pour déterminer la teneur en cendres, on incinère dans une capsule du modèle décrit ci-dessus une prise d'essai de 4 à 5 g pesée humide (c'est-à-dire telle qu'elle se trouve dans le flacon où l'échantillon est conservé), ou après dessication. L'incinération se fait dans un petit moufle électrique légèrement ventilé; suivant que la prise d'essai donne lieu ou non à des décrépitations, on porte progressivement le four à 700-750°, et on le maintient ensuite à cette température, ou on enfonce les nacelles dans le moufle déjà porté au rouge naissant. De toute façon il est indispensable de poursuivre l'incinération à 700-750° (1) jusqu'à poids constant, ce qui

⁽¹⁾ Dans un rapport qu'il a présenté dernièrement à l'AFNOR, M. Henri MOUREU recommande l'adoption de la température de 825°, qui nous semble en effet préférable; mais nous ne connaissions pas ses travaux quand nous avons entrepris les nôtres, et nous avons cru bien faire en ne dépassant pas 750°, température indiquée comme optimum par la norme AFNOR-B11-6 de mars 1937.

demande en général une heure si l'enfournement peut se faire brusquement dans le four déjà porté à sa température de régime, mais quelquefois davantage.

Pour chaque échantillon on effectue deux essais; le résultat moyen est exprimé en «pour cent» du charbon humide ou sec; nous le représenterons par « ch » dans le premier cas, par « c » dans le second.

La précision découle de la remarque suivante : l'écart maximum entre les résultats extrêmes des dosages faits sur le même échantillon et non viciés par une erreur accidentelle est inférieur à :

0,07 si la teneur en cendres est inférieure à 7 %, 0,10 si elle est de l'ordre de 10 %, 0,15 si elle est de l'ordre de 20 %.

c) Dosage des matières volatiles — Tandis que les dosages précédents ne donnent lieu que rarement à des difficultés, encore que le résultat du dosage des cendres dépende sensiblement de la température d'incinération, celui des matières volatiles est, sinon plus délicat, du moins plus conventionnel et plus discuté : aucune méthode ne s'est encore universellement imposée, et comme le résultat dépend assez largement du mode opératoire adopté, il est essentiel que chaque auteur décrive minutieusement le sien. Nous tenons donc à préciser comment nous avons déterminé les teneurs en matières volatiles auxquelles nous nous référerons par la suite.

Nous avons toujours utilisé la méthode dite du double creuset et, sauf cas exceptionnels, introduit

rutalement la prise d'essai préparée comme cidessous dans un four à moufle électrique de grande capacité calorifique porté en permanence (si l'on néglige le léger refroidissement passager produit par l'introduction des creusets) à 1.050° exactement. Le creuset intérieur, en porcelaine émaillée (capacité 14 cm³, hauteur 30 mm, diamètre supérieur 30 mm, diamètre du fond 15 mm), taré sans son couvercle, mais fermé par un petit verre de montre, contient une prise d'essai de 3 à 3,2 g pesée après dessication par séjour d'une heure à l'étuve à 105°; elle le remplit jusqu'au tiers environ de sa hauteur. Le couvercle est d'un modèle à léger emboîtement sans cheminée. Le creuset extérieur, d'une capacité d'environ 45 cm3, est en nickel et garni de quelques fragments de charbon de bois; il possède également un couvercle en nickel ou en porcelaine. On introduit simultanément dans le moufle six creusets disposés sur un plateau en nickel percé de six trous; on les v laisse 15 minutes. Après défournement, on laisse refroidir à l'air libre d'abord, puis dans un dessicateur. On pèse de nouveau chaque petit creuset recouvert de son verre de montre. La perte de poids en grammes, divisée par le poids en grammes de la prise d'essai desséchée, et multipliée par 100, est la teneur. en matières volatiles V du charbon en expérience pris à l'état desséché.

Cette opération, en principe fort simple, donne quelquefois lieu à des difficultés, qui peuvent être de deux ordres différents.

Dans le cas où l'on essaye des charbons maigres ou des anthracites, il arrive que des particules solides soient entfaînées hors du petit creuset par le dégagement des gaz trop violent en raison de la brutalité du chauffage; on constate alors que des étincelles jaillissent du grand creuset, et, au moment où l'on dégage le petit creuset, on trouve au fond du grand une certaine quantité de poussière charbonneuse. L'essai est évidemment à annuler. Il faut le recommencer dans des conditions telles que la chauffe soit beaucoup plus progressive, en particulier entre 400 et 800°; on y parvient soit en réglant convenablement l'intensité du courant électrique, soit en introduisant très progressivement le creuset dans le moufle chauffé sous intensité normale. Dans un cas comme dans l'autre. il faut s'assurer que la prise d'essai a été portée pendant plus de 5 minutes à la température finale de 1.050°. Nous avons vérifié, ce que Goutal avait d'ailleurs déjà nettement établi (58), que si cette dernière condition est bien remplie, le résultat ne dépend que très peu de la loi de chauffe.

Un autre artifice qui permet d'éviter des pertes de charbon par entraînement consiste à additionner la prise d'essai d'un poids connu de charbon très agglutinant dont on a déterminé séparément et depuis peu la teneur en matières volatiles à 1.050°. Le poids des matières volatiles dégagées par le charbon maigre s'obtient alors par différence; mais cette méthode, qui donne souvent des résultats corrects, conduit parfois à des résultats erronés, influencés par la quantité de charbon gras ajoutée. Mieux vaut donc, pour éviter d'avoir à faire des contrôles fastidieux, ne l'utiliser que si le chauffage très progressif ne donne pas satisfac-

tion, et dans ce cas, limiter au minimum l'addition de charbon gras.

Enfin, certains auteurs assurent que les risques de pertes par entraînement disparaissent si l'on a soin d'humecter la prise d'essai disposée dans le petit creuset par trente gouttes d'alcool à 50°. Nous avons en effet utilisé récemment ce tour de main avec succès, mais nous l'ignorions quand nous avons fait les essais dont il sera question plus loin.

L'autre ennui qu'on peut avoir se rencontre, lui, avec les charbons à gaz dont certains, très riches en matières volatiles, fondent si complètement et dégagent dans cet état tellement de gaz qu'ils débordent du petit creuset. Il est cependant tout à fait exceptionnel quand on opère, comme indiqué ci-dessus, avec 3 g de charbon. Le remède est ici très simple : on abaisse le poids de la prise d'essai à 2 g, et on lui ajoute, dans le creuset même, un poids connu de silice précipitée et calcinée; si l'on tient à conserver une prise d'essai de 3 g, on utilise un creuset un peu plus grand, et on ajoute de la silice précipitée. La présence de cette dernière n'altère pas les résultats.

Avant d'en terminer avec la question des matières volatiles, rappelons que, nous conformant à l'usage, si une houille prise à l'état desséché a des teneurs (pour cent) V en matières volatiles, et c en cendres, nous dirons que sa teneur en matières

volatiles sur «pur» est la quantité V' = $V \times \frac{100}{100-c}$

Il est inutile d'insister sur la bizarrerie de cette

terminologie, qui pose implicitement que 100 g de houille à c% de cendres contiennent 100-c g de matières organiques intégralement combustibles, seules capables de donner des matières volatiles par pyrolyse, et c grammes de matières minérales de poids invariable au cours d'une incinération ou d'une pyrogénation.

II — CLASSEMENT DES HOUILLES EN CINQ CATEGORIES D'APRES L'ASPECT DU RESIDU DE LA DETERMINATION DES MATIERES VOLATILES

Du moment que la préparation de la prise d'essai et la loi de chauffe sont bien définies, l'aspect du résidu de coke retrouvé dans le petit creuset après détermination des matières volatiles est caractéristique de la houille en expérience. Mais il est bien certain que si l'on venait à changer par exemple la loi de chauffe (pour rendre celle-ci plus progressive ou plus brutale), l'aspect du coke pourrait être différent. Les critères que nous avons adoptés pour classer les houilles d'après l'aspect de leur coke ne sont donc utilisables que si la méthode de dosage des matières volatiles est exactement celle qui a été décrite ci-dessus. Des essais comparatifs entre l'aspect du coke obtenu d'après cette méthode, et l'aspect du coke que fournirait tout autre mode opératoire, permettraient de transposer une fois pour toutes notre classification, que nous avons décrite en détail au chapitre III (page 81); nous prions le lecteur de bien vouloir s'v reporter.

III — LA MESURE DIRECTE DU POUVOIR CALORIFIQUE A LA BOMBE

1° — Le calorimètre et son utilisation.

Pour mesurer le pouvoir calorifique des houilles nous avons utilisé une bombe Mahler émaillée intérieurement, et un calorimètre à eau « Rhone-Poulenc, type Recherches ». Une longue étude des causes d'erreurs systématiques nous a conduit à mettre au point un mode opératoire que nous ne croyons pas utile de décrire ici en détail; elle nous a fait voir l'importance d'un certain nombre de précautions qu'on oublie trop souvent de prendre, et dont nous énumérerons les principales :

- a) déterminer la constante calorimétrique (équivalent en eau du calorimètre) et effectuer les mesures proprement dites dans des conditions aussi voisines que possible; en particulier, employer le même thermomètre calorimétrique et la même zone de graduation de celui-ci (température initiale et élévation de la température toujours les mêmes à peu de chose près); cela peut nécessiter l'utilisation de deux zones différentes de la graduation d'un même thermomètre. mieux de deux thermomètres différents, suivant que l'on est en été ou en hiver; la constante calorimétrique ne sera pas forcément la même (ainsi, notre constante d'hiver était 2.670, et notre constante d'été 2.693, correspondant à deux thermomètres différents).
- b) s'assurer que l'étalon calorimétrique est bon; se rappeler que l'acide benzoïque, couramment utilisé, est souvent humide.

- c) si l'on utilise pour l'étalonnage un corps fusible, se servir d'une nacelle non poreuse.
- d) utiliser pour l'étalonnage et les mesures des nacelles de même matière et de même poids.
- e) amener la température de l'eau de garde à une valeur en rapport avec la température initiale de l'eau du seau calorimétrique, afin que la correction calorimétrique soit toujours faible.

2° - Les corrections.

Nous avons toujours tenu compte des corrections suivantes, aussi bien pour l'étalonnage que pour les mesures proprement dites :

a) correction de chaleur de formation d'acide sulfurique et d'acide nitrique. Le mieux aurait été de doser séparément ces deux acides et de calculer la chaleur de formation de chacun d'eux. Mais, dans un but de simplification, nous avons opéré autrement. Remarquons d'abord que notre bombe, dans laquelle nous versions toujours 5 cm³ d'eau, était fermée pleine d'air, et chargée à 25 atmossphères d'oxygène venant d'une bombe fournie par la Société de l'Air Liquide. Nous avons observé que, dans le cas de la combustion d'un corps exempt de soufre et pauvre en azote, la quantité d'acide nitrique formé est très sensiblement proportionnelle à la quantité de chaleur dégagée, ceci dans de larges limites (2.000 à 10.000 calories), Si donc on connaît la quantité de chaleur dégagée au cours de la combustion d'une houille ou d'un coke (produit de la constante calorimétrique par

l'élévation de température corrigée), on peut calculer avec une approximation ici bien suffisante la masse d'acide nitrique formé. Il suffit alors de doser volumétriquement, par emploi de soude o, 1 N et d'hélianthine, l'acidité totale des eaux de lavage de la bombe, pour avoir par différence la masse d'acide sulfurique formé. Il est commode d'exprimer les quantités d'acide par le nombre de cm³ de soude o, 1 N qui les neutraliseraient. Soit donc n le nombre de cm³ utilisés pour la neutralisation de la totalité des eaux de lavage. et n' le nombre de cm³ correspondant à l'acide nitrique formé calculé d'après la chaleur dégagée. Suivant la formule classique, la chaleur de formation de ces acides à retrancher de la chaleur de combustion observée est :

Correction d'acide = 1,43 n' + 3,6 (n-n') calories.

Exemple: dans un essai portant sur un échantillon de charbon, le dégagement total de chaleur fut de 7.755 calories; pour cette quantité de chaleur on trouve d'après la courbe (très voisine d'une droite) établie auparavant une fois pour toutes n' = 7,8. Or on a eu n = 14,6. La formule précédente donne comme correction calorimétrique d'acide: 1,43. 7,8 + 3,6. 6,8 = 35,6 calories. Le dosage pondéral de SO⁴H², et la détermination de NO³H par différence, ont donné dans ce cas une correction de 34,0 caloriés. Aucune des vérifications que nous avons faites à mainte reprise n'a fait apparaître un écart supérieur à 2 calories. Nous n'avons donc pas hésité à adopter définitivement notre méthode simplifiée qui permet un gain

de temps considérable, sans nuire à la valeur des résultats.

- b) correction de courant et de combustion du fil de fer d'allumage. La première était de 3 calories, la seconde, proportionnelle au poids de fer effectivement brûlé, de l'ordre de 25 calories. Cette correction n'a d'ailleurs aucun besoin d'être faite avec grande précision pourvu qu'elle reste constante d'un essai au suivant ce qui est le cas quand on emploie la même longueur de même fil disposé de façon toujours identique et que la chaleur totale dégagée soit à peu près la même pour l'étalonnage et pour les mesures proprement dites.
- c) correction calorimétrique proprement dite. Nous la faisions suivant la formule classique de REGNAULT-PFAUNDLER. Notre calorimètre était de bonne construction puisque pour une différence de 1° entre le seau calorimétrique et l'eau de garde, la variation de température du premier était de l'ordre 0,0015 degré par minute. En choisissant convenablement la différence initiale entre la température de seau et celle de l'eau de garde, ce qui était facile car la cuve de garde et le seau calorimétrique étaient tous deux pourvus d'un agitateur mécanique et d'un dispositif de réchauffage réglable, on arrivait à une correction calorimétrique totale toujours inférieure à 0,002°.

3° — La précision des mesures.

Nos appareils nous permettaient, moyennant beaucoup de soin et de minutie dans leur utilisation, d'obtenir des résultats très concordants, compte tenu surtout de l'hétérogénéité de la matière sur laquelle portaient les essais.

Pour chaque échantillon, nous faisions au moins deux mesures et nous adoptions la moyenne. Leur différence relative était inférieure à 1/1.000 dans plus d'un cas sur trois, comprise entre 1 et 2/1.000 dans un peu plus de la moitié des cas, très rarement comprise entre 2 et 3/1.000, et jamais supérieure à cette dernière limite.

Enfin, signalons qu'à titre de contrôle nous faisions périodiquement des essais sur des étalons calorimétriques de nature et d'origine diverses, et sur des charbons analysés en même temps par l'Office Central de Chauffe rationnelle, le Conservatoire des Arts et Métiers, et une grande usine métallurgique : les écarts entre les résultats des différents expérimentateurs ne présentaient aucun caractère systématique, et même dans les cas les plus défavorables, se groupaient dans un intervalle de moins de 50 calories, sur 8.000.

IV — LE POUVOIR CALORIFIQUE SUPERIEUR DES HOUILLES

Nous avons déterminé le pouvoir calorifique à la bombe de plusieurs centaines d'échantillons de houilles d'origine exactement connue, représentant toute la gamme des combustibles produits par les différentes compagnies minières, auxquelles nous renouvelons ici l'expression de toute notre gratitude. Nous avons examiné avec le même soin environ 2.000 autres échantillons de houilles, généralement très cendreuses, provenant du même bassin, mais d'une origine connue avec moins de

certitude, et destinées à une centrale électrique. Nous désignerons dorénavant par P le pouvoir calorifique supérieur à volume constant, en grandes calories par kilogramme, de l'échantillon desséché par séjour d'une heure à l'étuve à 105°.

Nous avons déterminé également selon les méthodes indiquées plus haut (pages 130 et 131) les teneurs en humidité, cendres, et matières volatiles à 1.050° de chacun d'eux. Malgré la critique que nous avons faite de la teneur en matières volatiles sur pur«V'», nous nous servirons largement de cette caractéristique, car elle est quand même préférable, surtout dans le cas de charbons riches en cendres, à la teneur V en matières volatiles sur sec.

Pour essayer de saisir une relation éventuelle entre P d'une part, c, V', et éventuellement d'autres caractéristiques d'autre part, nous avons représenté sur un graphique chaque échantillon par un point d'abscisse V' et d'ordonnée P' = $\frac{P \times 100}{100 - c}$ Nous avons alors constaté que, pour chaque valeur de V' inférieure à 20, les points se placent d'autant plus haut qu'ils correspondent à un charbon moins cendreux, mais qu'en remplaçant l'or- $\frac{P}{\sqrt{100}} \times 100$

donnée P' par la quantité $Q = \frac{P \times 100}{100 - 1,08 c}$ tous

les points se placent sur une bande extrêmement étroite (largeur comptée parallèlement à l'axe des ordonnées), même pour des valeurs de c atteignant 25. Par contre, pour V' supérieur à 20, même en prenant pour ordonnée la quantité Q, la disper-

sion reste très grande, surtout dans le cas des très hautes teneurs en matières volatiles; nous y reviendrons un peu plus loin.

L'observation précédente à propos des charbons pour lesquels V' est inférieur à 20 s'explique facilement : la houille est en effet formée d'une partie organique combustible, et de substances minérales dont l'incinération provoque une déshydratation, une décomposition, une oxydation ayant parfois le caractère d'une combustion. Dans l'ensemble, compte tenu de la composition habituelle des schistes et autres impuretés minérales de la houille, ces réactions ne mettent en jeu qu'un nombre de calories bien faible en comparaison de la chaleur de combustion d'un poids égal de charbon, et donnent un résidu, les cendres, d'un poids sensiblement inférieur à celui qu'elles avaient à l'état originel; de sorte qu'au total le poids de combustible contenu dans 100 g de charbon cendreux est inférieur à 100 - c. La statistique que nous avons établie montre qu'il est environ 100 - 1,08c g. Des remarques du même ordre ont déjà été faites par plusieurs auteurs, en particulier par A. Purdon et S. SAPGIRS (59), et R. STUMPER (60).

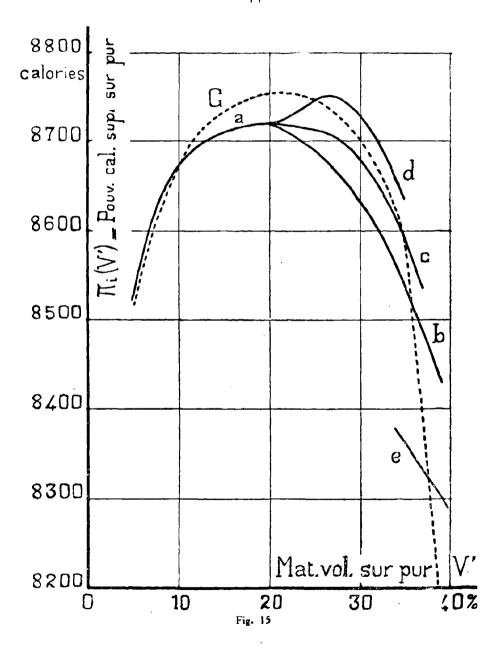
Un premier fait est donc acquis : tant que V' est inférieur à 20, c'est-à-dire tant qu'on a affaire à une houille appartenant à la catégorie a définie page 80, on peut trouver une fonction uniforme πa (V') telle que la quantité $\frac{(100 - 1,08c) \times \pi a}{100}$

ne diffère de P, pouvoir calorifique à la bombe d'une houille de teneurs en cendres c et en matiè-

res volatiles sur pur V', que de quelques unités. Pour obtenir les valeurs de cette fonction 7a (V') il suffit de tracer sur le graphique où sont portés les points de coordonnées V' et Q une courbe régulière parmi ces derniers (figure 15).

Dès que V' est supérieur à 20, les choses cessent d'être aussi simples : les points de coordonnées V' et Q se répartissent en deux plages; l'une comprend les points représentatifs des houilles qui, dans le dosage de leurs matières volatiles selon la méthode exposée plus haut, donnent un culot de coke aggloméré et plus ou moins gonflé; l'autre ne compte aucun point d'abscisse inférieure à 34, et correspond aux houilles qui, dans ce même essai, donnent un coke légèrement aggloméré mais non gonflé, ou tout à fait pulvérulent, et appartiennent par conséquent à la catégorie e précédemment définie (page 80).

Examinons de plus près la première plage. On remarque que pour chaque valeur de V' les points dont l'ordonnée est maximum représentent les houilles qui, au dosage des matières volatiles, donnent le résidu le plus gonflé; les points bas correspondent au contraire à un coke bien aggloméré, nettement mais peu gouflé; les points intermédiaires sont obtenus avec les houilles moyennement gonflantes. Ainsi on peut décomposer la plage entière en trois autres, de forme très allongée, ne se recouvrant qu'extrêmement peu, correspondant respectivement aux houilles appartenant aux catégories d, c, ou b. Et comme chaque bande est très étroite parallèlement à l'axe des ordonnées,



on peut la remplacer par une courbe πi (V') (i = d, c, ou b) qui joue le même rôle que la courbe πa (V') caractéristique des charbons de la catégorie a.

Quant à la plage où se cantonnent les houilles de la catégorie e, elle est suffisamment étroite parallèlement à l'axe des ordonnées pour que l'on puisse la remplacer par une courbe ne (V') jouissant elle aussi de la même propriété que la courbe na (V').

Il est curieux de constater que jamais nous n'avons eu à hésiter pour le classement d'un charbon en catégorie e ou b : ou bien il n'est pas gonflant du tout, et il est à ranger parmi la catégorie e, ou il l'est déjà très nettement, de sorte qu'il est à ranger parmi la catégorie b : il y a là une sorte de discontinuité assez inattendue dans l'aptitude au gonflement au cours du dosage des matières volatiles. Cette discontinuité va de pair avec un saut brusque dans le pouvoir calorifique supérieur : les points d'abscisse V' et d'ordonnée Q dont nous avons parlé tout à l'heure se placent, pour ces charbons pas ou peu gonflants, respectivement le long de la courbe ne (V') (fig. 15) ou le long de la courbe nb (V'), mais jamais à mi-chemin entre elles.

Comme conclusion de notre étude statistique sur le pouvoir calorifique des houilles, nous voyons qu'en raison de la forme des cinq plages où se groupent respectivement les points représenta-

20 <v'<39< th=""></v'<39<>
Légèrement gonflé, davec surf. bombée; hauteur h égale ou très légèrement supérieure à la moitié du creuset. $\frac{H}{3} < h \leqslant \frac{H}{2} + \frac{H}{2}$

																	976	0,000		8,362	4,354	3	8,338	8,331	8,324	8,316	8.308	8.500	8, 243
	8.723	8.727	8 740		8,745 0,745	0.740	8.748	8.742	6	65/.8	27/20	201.0	80%		8.688	8.678	8.668	8.657	8, 643	8.632			•		•				
	8.720 8.720	8.719	8.718	617.8	8.712	8,708	\$0.70¢	8,039		8.683	8,675	8, 667	80.50	8.650	079 8	8.630	8,619	8,607	8.595	607	400.0	5 00 W	0 0 0	2000	0.00				
	8.720	8.704	8,696	8.688	8.680	8,671	8,663	8,655	8.613	8 635	8.629	8,622	8,612	8.602		0.00	00.00	ט מ ט מ	20.00		8.532	8.520	8.:07	8.494	8.481	8 468		8,441	8.428
8.712 8.715 8.718	8.720						-				1													- 					
17.00 18.00	20.00	21.00	22,00	23.00	00.47	25,00	26.00	00.72	00.66		30.00	30.50	31.00	31,50	37.00	32 50	33.00		34.00	34.50	00	00.4	00.00	36.00	37.00	•	37.50	38.00	38.50 39.00

tifs des cinq catégories de houilles, nous avons pu réduire chacune d'elles à une ligne idéale représentant les variations d'une fonction πi (V') uniforme pour V' \leq 20, non uniforme pour les valeurs de V' > 20, et telle qu'étant donné un charbon appartenant à la catégorie i, de teneurs en cendres c sur sec et de teneur en matières volatiles à 1.050° sur pur V', la quantité

$$R = \frac{(100-1,08 c). \pi i}{100} \frac{(V')}{}$$

donne avec une très bonne approximation son pouvoir calorifique supérieur à volume constant.

Les valeurs des fonctions π sont données dans le tableau XX et la figure 15.

Naturellement, le pouvoir calorifique supérieur à volume constant d'une houille contenant h % d'humidité et dont on connaît le pouvoir calorifique supérieur à volume constant à l'état sec est donné par la formule suivante, que le pouvoir calorifique à l'état sec ait été déterminé à la bombe ou calculé par notre formule approchée :

Pouvoir calorifique supérieur à l'état brut = $\frac{100 - h}{100} \times \text{pouvoir calorifique sup.}$ à l'état sec.

Exemple:

Une houille, analysée comme il a été indiqué précédemment (pages 64 et 66), a les caractéristiques suivantes.

humidité (rapp. au comb. brut): 2,25 %.

cendres: 8,45 %

matières volatiles
à 1050°: 27,12%

rapportées au combustible
complètement desséché
à l'étuve à 105°

aspect du coke obtenu dans le dosage des matières volatiles : aggloméré, gonflement moyen (hauteur maximum légèrement supérieure au double de la hauteur initiale).

On désire calculer le pouvoir calorifique supérieur à la bombe (volume constant) : 1° à l'état sec, 2° à l'état brut, c'est-à-dire par kilogramme de combustible humide.

L'aspect du coke nous fait classer cette houille dans la catégorie c.

A une teneur V en matières volatiles sur sec 27,12 correspond une teneur V' sur pur égale à

$$27,12 \times \frac{100}{100 - 8,45} = 29,62.$$

Le tableau XX nous montre que pour $V' = 29,62 \pi c (V') = 8.687$. Donc le pouvoir calorifique supérieur à la bombe sur sec est :

P.C.Sv. sur sec =
$$8.687 \times \frac{100 - (1,08 \times 8,45)}{100} =$$

 $8.687 \times 0.9087 = 7.894$ grandes calories par kg.

Si l'on veut le pouvoir calorifique supérieur à la bombe sur *brut*, il suffit de multiplier le résul-

tat précédent par
$$\frac{100-2.25}{100} = 0.9775$$

puisqu'un kilogramme de houille humide renferme 0,9775 kg de combustible sec et 0,0225 kg d'eau. On a donc P.C.Sv. sur brut = 7.894 × 0,9775 = 7.804 grandes calories par kg.

Naturellement, si, comme il arrive quelquefois, l'analyse donne la teneur en cendres sur brut, il suffit, pour être ramené au cas précédent, de la

multiplier par
$$\frac{100}{100 - h}$$
, h étant le taux d'humidi-

té rapporté à l'état brut. Ainsi, la houille dont il vient d'être question contient, rapporté à l'état brut (humide), 8,26 % de cendres. Si on l'avait définie par cette caractéristique, on aurait dû calculer d'abord :

c'est-à-dire ici cendres sur sec =

$$8,26 \times \frac{100}{100 - 2,25} = \frac{8,26}{0,9775} = 8,45 \%.$$

Remarques. — Ce travail appelle différentes remarques:

r° — l'écart entre la valeur P du pouvoir calorifique mesuré à la bombe, et sa valeur calculée R, est toujours très faible : le tableau XXI, relatif à 100 échantillons pris au hasard en dehors de ceux qui ont servi à l'établissement de nos courbes, le montre bien.

TABLEAU XXI

calorifique c	ive de l'écart entr alculé à partir du 1 mesure à la bo	Tableau XX	Nombre de cas sur 100
Ecart nul			5
Ecart infér	ieur à 1 pour 1.0	00	51
Ecart comp	25		
	— 2 et 3		9
	— 3 et 4		6
_	- 4 et 5		4
	ieur à 5 pour 1. 5 cal. au maximur		0

- 2° notre formule vaut aussi bien pour des charbons très purs que pour des charbons tels que ceux que brûlent les centrales électriques de la région des mines, contenant jusqu'à 30 % de cendres sur sec.
- 3° il arrive parfois que pour classer un charbon on hésite entre les catégories d et c, ou c et b. Dans ce cas, il est tout à fait recommandé de prendre pour calculer son pouvoir calorifique, la moyen ne des valeurs des deux fonctions a correspondantes pour la valeur considérée de V'; une pratique déjà longue nous a montré que l'on obtient ainsi un résultnt extrêmement satisfaisant,
 - 4° notre formule risque de conduire à une

erreur sensible dans le cas où on l'applique à un mélange de charbons de teneurs très différentes en matières volatiles : en effet la teneur en matières volatiles et le pouvoir calorifique réels suivent la loi des mélanges, tandis que les courbes π ont une forme telle que la quantité R, elle, ne suit pas la loi des mélanges. La formule de Goutal présente le même inconvénient.

5 ° — si l'on dose les matières volatiles autrement que nous le faisons, l'aspect du coke (critère qui permet de déterminer la catégorie à laquelle appartient un charbon) peut se trouver modifié, et la valeur de V (donc aussi celle de V') risque fort d'être changée, de sorte que le tableau XX n'est plus directement utilisable. Ce n'est pas là à notre avis un inconvénient majeur, car il suffit d'effectuer sur les mêmes échantillons quelques dosages de matières volatiles par notre méthode et par l'autre, pour être en mesure de modifier la définition des catégories et de transformer le tableau XX en un autre se présentant de la même façon, mais où les valeurs de R seront données en fonction des deux variables (aspect du coke et teneur en matières volatiles sur pur) déterminées selon le mode nouveau. L'essentiel est de ne pas perdre de vue que le rapport du pouvoir calorifique sur sec

au pouvoir calorifique sur pur est $\frac{100 - 1,08c}{100}$

et non pas $\frac{100 - c}{100}$, et qu'il y a nécessité absolue de tenir compte, pour trouver le pouvoir calorifi-

que sur pur, non seulement de la valeur de V', mais aussi de l'aspect du coke dans le cas des houilles titrant plus de 20 % de matières volatiles sur pur.

6° — notre formule est prévue exclusivement, comme la formule de Goutal, pour les houilles et les anthracites naturels, et on risquerait des erreurs grossières en l'utilisant pour des agglomérés des semi-cokes, etc...

V — LE POUVOIR CALORIFIQUE DES HOUILLES OXYDEES.

Il est bien connu que l'éventement des houilles fait baisser leur pouvoir calorifique et leur teneur en matières volatiles, modifie leur poids et par conséquent leur teneur en cendres, et réduit leur aptitude au gonflement (voir en particulier les tableaux XVI, XVII, XVIII et XXII). Il n'est donc pas du tout certain à priori que la formule que nous venons de proposer pour le calcul du pouvoir calorifique soit applicable aux charbons oxydés. Nous n'avons entrepris aucune étude systématique de cette question, mais nous croyons utile de donner cependant dans le tableau XXII les résultats de quelques essais faits sur des houilles appartenant à l'état frais à la catégorie c ou d.

La conclusion est la suivante : l'application de notre formule, établie pour des charbons frais, est encore possible dans le cas des houilles qui, ayant appartenu à la catégorie c ou d, ont subi une certai-

TABLEAU XXII

Pouvoir calorifique de charbons oxydés

Référ. de	Durée de l'étuvage		v	V'	Caté-		alorifiqu e sec
l'échan- tillon	à 100° (en jours)	sur sec	ળ ૦	olo	gorie	mesuré à la bombe	calculé par notre formule
C5	0 5 22	2.96 2.94 2.84	23.16 22.75 22.12	23.82 23.40 22.75	c b e	8449 8400 8238	8437 8416 *
D3	0 3 7 22	2.20 2.18 2.15 2.10	28.90 28.30 28.00 27.42	29.55 29.00 28.68 28.15	d c b	8527 8472 8448 8290	8522 8488 8450
B 6	0 5 8 20	2.22 2.19 2.12 2.08	35.00 34.15 33.67 33.00	35.80 34.90 34.45 33.65	d c b	8438 8373 8322 8168	8410 8390 8345 8192

ne oxydation, pour autant que celle-ci ne leur a pas fait perdre complètement leur aptitude au gonflement lors du dosage des matières volatiles selon la méthode que nous utilisons. Si l'oxydation est plus profonde, le pouvoir calorifique se trouve abaissé davantage que ne l'indique notre formule (en admettant que V' soit > 34 puisque la catégorie e n'est pas définie pour les valeurs plus faibles de cette variable); en particulier, si une houille initialement gonflante a été rendue sèche par oxydation, il faut bien se garder de l'assimiler ici à une houille fraîche de catégorie e, même si sa teneur en matières volatiles sur pur est > 34.

Comme les houilles grasses riches en matières

volatiles, sans être les plus sensibles à l'action de l'oxygène, sont néaumoins assez altérables, il n'est pas sans intérêt pratique de remarquer que notre formule leur est applicable tant qu'elles ne sont pas trop profondément altérées.

Etant donné la rapidité avec laquelle baisse (en valeur absolue) le pouvoir calorifique au cours d'une oxydation qui n'altère que peu (en valeur absolue) la teneur en matières volatiles, il est très probable à priori que notre formule ne s'applique pas d'une façon satisfaisante aux houilles oxydées titrant de 10 à 20 % de matières volatiles sur pur (pente très faible de la courbe π a), et il est certain qu'elle ne s'applique pas aux houilles oxydées qui, à l'état frais, appartenaient à la catégorie e (le sens de la pente de la courbe π e suffit à le prouver).

VI — CRITIQUE DE LA FORMULE DE GOUTAL

La formule de GOUTAL (48) étant d'un usage très courant en France, nous croyons utile de l'analyser en détail, car la plupart de ceux qui l'emploient sont, faute de temps et parfois aussi de moyens matériels, dans l'impossibilité d'apprécier son exactitude.

Certes, elle est très commode, car les seules variables qui s'y trouvent implicitement ou explicitement sont les teneurs en humidité, cendres et matières volatiles, que donne toujours l'analyse industrielle d'une houille envisagée comme combustible.

Mais cette simplicité est une faiblesse, puisque nous avons vu que le pouvoir calorifique des houilles à plus de 20 % de matières volatiles sur pur est fonction d'une quatrième variable indépendante des trois précédentes, donc irréductible avec aucune d'elles; inévitablement, il faut s'attendre à de grands écarts possibles entre le pouvoir calorifique mesuré à la bombe et le pouvoir calorifique calculé par la formule de Goutal dans le cas de ces houilles puisque, comme le montre le tableau XX qui serre de très près la réalité, à égalité de teneur en matières volatiles, le pouvoir calorifique d'une houille peu cendreuse varie d'une centaine de calories (pour V' de l'ordre de 30) suivant qu'elle gonfle fort ou peu, et même de 180 (pour V' = 34) suivant qu'elle est très gonflante ou flénue. Nous estimons que la prise en considération de l'aptitude au gonflement est indispensable pour arriver par le calcul à des résultats vraiment appochés; sous la forme que nous proposons, elle n'introduit aucune complication supplémentaire, mais conduit cependant à des résultats d'une précision déjà grande. A ce point de vue, notre formule jouit très sensiblement du même avantage de simplicité que la formule de Goutal, tout en étant beaucoup plus exacte.

Un autre reproche doit être fait à la formule de GOUTAL: il a trait à l'influence des cendres sur le pouvoir calorifique. Nous avons vu précédemment (page 141) que si l'on compare le pouvoir calorifique P d'une série de houilles prises à l'état sec, ayant sensiblement la même teneur en matières volatiles sur pur, et appartenant à la même ca-

tégorie, mais donnant des résidus de cendres c% différents pour chacune d'elles, la quantité

 $P \times \frac{100}{100-c}$ est d'autant plus petite que c'est plus

grand, tandis que le rapport $Q = \frac{P \times 100}{100 - 1.08c}$ reste,

lui, sensiblement constant. Autrement dit, le pouvoir calorifique est, pour l'ensemble des houilles considérées ici, proportionnel à 100 - 1,08c, et non à 100-c. Pour les grandes valeurs de c, la différence est loin d'être négligeable : par exemple pour c = 20, 100 - 1,08c = 78,4 tandis que 100-c = 80.

La formule de Goutal respecte-t-elle ce résultat ? Non : en effet, soit Pg le pouvoir calorifique attribué par la formule de Goutal à un charbon humide contenant, dans cet état, h% d'eau, ch% de cendres, et Vh% de matières volatiles (eau d'humidité non comprise). On sait que la formule s'écrit Pg = 82C + aVh, C désignant la quantité 100-h-ch-Vh, et a une certaine fonction empirique de la teneur V' en matières volatiles sur pur.

On a Vh =
$$\frac{100 - h - ch}{100}$$
 × V'. Soit c la teneur en cendres du même combustible exempt

d'humidité; on a $ch = c \times \frac{100 - h}{100}$. Il vient donc

$$Pg = 82 (100 - h - ch - \frac{100 - h - ch}{100} V') + a \frac{100 - h - ch}{100} V' = \frac{100 - h - ch}{100} [82 (100 - V') + aV'] = c'est à dire $Pg = \frac{100 - h}{100} \cdot \frac{100 - c}{100} \cdot F(V').$$$

Autgement dit, pour chaque valeur de V' et chaque valeur de h, en particulier h = o, Pg est proportionnel à 100-c. Ainsi, même dans le cas où on l'applique à un charbon de la catégorie pour lequel l'aspect du coke est donc indifférent, la formule de Goutal ne peut pas être satisfaisante; elle avantage systématiquement les charbons très cendreux ou désavantage les propres suivant que, sensiblement exacte pour les charbons peu cendreux, elle donne toujours des valeurs trop élevées lorsque c devient notable, ou que, exacte pour les charbons très cendreux, elle donne des résultats trop faibles pour ceux qui le sont peu. Il va de soi que cette remarque s'applique également au cas des charbons faisant plus de 20 % de matières volatiles sur pur, pour lesquels la formule de Goutal prête déjà à une autre critique, ainsi que nous l'avons vu une page plus haut.

En fait, le pouvoir calorifique assigné par la formule de Goutal à un charbon pur (sans humidité et sans cendres) serait donné, en fonction de la teneur en matières volatiles V', seule variable qui subsiste, par la courbe G tracée en pointillé sur la figure 15. La situation de cette courbe par rapport aux courbes a, b, c, d, e, que nous avons adoptées pour notre formule, montre que la formule de Goutal, exacte pour les anthracites et les maigres très peu cendreux, avantage toujours les 3/4 gras et la plupart des gras proprement dits, et ne donne aucune sécurité dans les autres cas; elle désavantage systématiquement les charbons très gonflants (catégorie d) riches en matières volatiles

et pauvres en cendres, et, en général, avantage les autres, même quand ils sont propres, et à plus forte raison par conséquent quand ils sont sales. Les nombreuses mesures que nous avons faites nous ont montré que les écarts de 150 calories entre le pouvoir calorifique à la bombe et le résultat de la formule de Goutal ne sont pas rares; pour les flénus ils atteignent même 250 calories au kilog.

Enfin, une troisième critique peut être faite à la formule de Goutal : on ne précise jamais — à notre connaissance son auteur lui-même l'a toujours omis (48)— de quelle façon et à quelle température doit être déterminée la teneur en matières volatiles. Si cela a peu d'importance quand il s'agit de charbons allant des demi-gras aux gras à 34% environ de matières volatiles sur pur, puisque dans cette zone la courbe G est relativement aplatie (fig. 15), il n'en est pas de même pour les anthracites, ni surtout pour les houilles très riches en matières volatiles, puisque les deux branches terminales de la courbe G sont très inclinées. Cependant, Goutal avant ailleurs (58) défendu ardeniment l'adoption de la chauffe à 1050° à l'exclusion de toute température plus basse, et n'étant jamais revenu sur les conditions d'application de sa formule, on peut penser que c'est de la teneur en matières volatiles à 1.050° qu'il s'agit dans sa formule : c'est ce que nous avons implicitement supposé en comparant la formule de Goutal, soit aux résultats expérimentaux, soit à nos courbes. Remarquons pour terminer que le fait d'utiliser dans la formule de Goutal la teneur en matières volatiles à 950° par exemple (température préconisée par l'AFNOR dans sa norme actuelle) ne l'améliorerait pas, bien au contraire : elle désavantagerait alors les anthracites et les maigres peu cendreux, et, en gros, avantagerait davantage encore que nous l'avons déjà signalé la plupart des houilles riches en matières volatiles, au point de devenir grossièrement fausse pour la plupart des flénues.

La conclusion de ce commentaire sera donc la suivante : ne faisant intervenir que trois variables (humidité, cendres, matières volatiles), la formule de Goutal ne peut convenir à toutes les variétés de houilles, et à cause de sa structure même, elle ne peut convenir à la fois aux charbons propres et aux charbons très cendreux. Dans la pratique courante, le pouvoir calorifique qu'elle donne est généralement (mais cependant pas toujours) entaché d'une erreur par excès, qui atteint couramment 150 calories, et peut très bien s'élever à 250. GOUTAL a indiqué (48) « que l'erreur d'appréciation dépasse rarement 1 % de la valeur réelle, et est exceptionnellement supérieure à 2 % pour quelques houilles ligniteuses dont le calorimètre seul permet l'étude ». En fait l'erreur dépasse souvent 1%, et il n'est, pas exceptionnel qu'elle soit supérieure à 2 %; nous sommes donc fondé à croire que Goutal, dont les travaux de chimie analytique font cependant autorité, n'a pas expérimenté sa formule sur une variété de charbons suffisamment étendue en ce qui concerne la teneur en cendres et le pouvoir agglutinant.

VII — LE POUVOIR CALORIFIQUE INFERIEUR DES HOUILLES

En accord avec de nombreux auteurs, nous définirons le pouvoir calorifique inférieur P.C.I. comme la quantité de chaleur (évaluée en grandes calories) dégagée par la combustion complète d'un kilogramme de combustible se faisant à la pression atmosphérique, les éléments de la combustion étant pris à 0° et les produits de la combustion ramenés à 0°, l'eau provenant soit de l'humidité du combustible soit de la combustion étant supposée rester cependant à l'état de vapeur (61).

La détermination expérimentale directe du P. C.I. est impossible; sa connaissance est cependant utile dans de nombreux cas. On y parvient en mesurant le pouvoir calorifique supérieur à la bombe P.C.Sv. dont on retranche un terme calculé d'après les résultats de l'analyse élémentaire suivant un raisonnement que nous jugeons inutile de reprendre ici. Un calcul rigoureux nécessiterait la connaissance exacte des teneurs en hydrogène, oxygène, azote, phosphore, etc...; les difficultés et la longueur des opérations analytiques seraient hors de proportion avec l'intérêt que présenterait pratiquement une très grande exactitude dans la connaissance du P.C.I. : la houille est en effet une matière trop hétérogène et trop difficile à échantillonner pour qu'un tel travail se justifie. Aussi se contente-t-on de la formule approchée (61):

P.C.I. = P.C.Sv. + 1,35 (H- $\frac{O}{8}$)- 6h - 54,5 H qui donne, avec une bonne approximation dans le

cas des houilles, le pouvoir calorifique inférieur en fonction du pouvoir calorifique à la bombe P.C.Sv. du kilog de charbon humide, du taux d'humidité h, des teneurs H et O en hydrogène et oxygène non combinés à l'état d'eau d'humidité, ces trois quantités étant rapportées à un poids 100 de charbon humide.

Pratiquement la quantité 1,35 (H $-\frac{O}{8}$) qui re-

présente algébriquement l'excès du pouvoir calorifique supérieur à pression constante sur le pouvoir calorifique à volume constant, vaut de 4 à 7 unités, H ne dépassant jamais 5,5 et O étant compris en général entre 1 et 9; on peut convenir de la supposer toujours égale à 5. Par contre, les termes 6h et 54,5 H peuvent prendre des valeurs considérables. h est toujours donné par l'analyse industrielle; malheureusement sa valeur est souvent inexacte, le dosage de l'humidité d'un tas de charbon n'étant pas chose facile, et la prise et la réduction de l'échantillon étant souvent faites d'une façon incorrecte à ce point de vue (précaution insuffisante contre l'évaporation, etc..) La détermination de H nécessite en toute rigueur une analyse à la grille organique, Heureusement, ainsi qu'on l'a vu (page 76), la teneur en hydrogène sur pur est toujours très voisine de la valeur donnée par le tableau XIII (page 83), dont l'emploi dispense de toute opération analytique sortant de l'analyse industrielle.

Nous basant sur ces remarques, nous avons calculé, en partant du tableau XIII, une valeur

approchée de l'expression 1,3 $\frac{1}{3}$ (H $-\frac{0}{8}$)-54,5 H

en fonction de V' pour chacune des cinq catégories a, b, c, d, e. Les valeurs ainsi trouvées représentent donc la différence P.C.Sv. — P.C.I. pour les houilles ne contenant ni eau d'humidité, ni cendres ; l'erreur à craindre ne dépasse pratiquement pas quelques calories, et doit même rarement atteindre 10.

Puisque pour un charbon pur la différence P.C.Sv.—P.C.I. et le pouvoir calorifique à la bombe P.C.Sv. ne sont fonction que de V' et de la catégorie, nous avons pu dresser le tableau XXIII analogue au tableau XX, mais donnant cette fois le P.C.I. des charbons purs. Chaque valeur de la fonction Ii (V') qui s'y trouve portée est égale à la valeur correspondante de la fonction πi (V') lue sur le tableau XX, diminuée de la quantité I_{35} (H— $\frac{O}{8}$)— 54,5 H calculée pour chaque cas

VIII — EXEMPLES.

comme indiqué ci-dessus.

P.C.I. à l'état sec - Soit une houille appartenant à la catégorie c, et dont les teneurs à l'état sec en matières volatiles et en cendres sont V=22 et c=12 %. On calcule d'abord V':

$$V'=V \times \frac{100}{100-c} = 22 \times \frac{100}{88} = 25$$
. On cherche dans le tableau XXIII la valeur de la fonc-

TABLEAU XXIII

Valeurs de la fonction li (V') à utiliser pour le calcul du pouvoir calorifique inférieur des houilles au moyen de la formule de LEFEBVRE et GEORGIADIS : P. C. I. = $\frac{100-1,08\ c}{100} \times l_i$ (V') donnant le P. C. I. en kilocalories par kg de houille sans eau d'humidité et contenant en cet état c $oldsymbol{o}$ 0 de cendres.

Teneur en mat. vol. à 1050° sur	Catégorie		ect du coke d ières volatiles	obtenu dans l à 1050°	e dosage
charbon pur V'	α	ь	C	đ	e
5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39	8342 8378 8415 8447 8467 8486 8494 8494 8494 8494 8499 8491 8491 8490	8490 8479 8469 8459 8449 8439 84415 8403 8389 8375 8359 8336 8311 8284 8257 8230 8201 8172 8142	8490 8484 8479 8473 8465 8450 8442 8433 8425 8410 8391 8371 8371 8371 8322 8295 8267 8240 8212	8487 8486 8484 8481 8475 8465 8449 8431 8410 8388 8365	8119 8101 8083 8066 8049 8032

tion Ic (25) : on trouve 8.458. Le P.C.I. de la houille en question à l'état sec est donc :

P.C.I. =
$$\frac{100 - (1,08 \times 12)}{100} \times 8.458 = 7.362$$
.

P.C.I. à l'état humide — Si l'on considère une houille contenant h% d'humidité [h] étant rapporté à l'état brut, c'est-à-dire que la houille contient h g d'eau pour (100 — h) de matière sèche], et c% de cendres, c étant rapporté à l'état sec, il faut tenir compte de deux choses :

1° — 1 kg de charbon à l'état brut ne contient que 100 - h kg de matière sèche.

2° — les 10 h g d'eau d'humidité contenus dans 1 kg de charbon brut consommeront 6 h grandes calories pour se volatiliser.

Done, avec nos notations,

P.C.I. humide =
$$\frac{100 - h}{100}$$
 P. C. I. sec — 6 $h = \frac{100 - h}{100} \cdot \frac{100 - 1,08 c}{100}$. Ic (V') — 6 h] grandes calories par kilogramme de houille brute.

Appliquons cette formule à l'échantillon cité quelques lignes plus haut : supposons que la houille en question contienne 5,5 % d'humidité (et toujours 12 % de cendres et 22 % de matières volatiles, ces deux dernières teneurs étant rapportées à l'état sec). On a :

P.C.I. hum. =
$$\frac{100 - 5.5}{100} \times 7.362 - (6 \times 5.5) = 6.957 - 33 = 6.924$$
.

Inévitablement l'erreur relative à craindre est un peù plus élevée sur le pouvoir calorifique inférieur que sur le pouvoir calorifique supérieur, mais l'approximation reste quand même très bonne, et les cas où l'erreur dépasse 0,5 % sont certainement très rares. On peut affirmer que l'erreur due à la substitution de notre formule à la mesure directe du pouvoir calorifique à la bombe et de la teneur en hydrogène à la grille est négligeable eu égard à l'incertitude qui règne toujours sur l'identité des teneurs en eau et en cendres dans le lot échantillonné et dans le prélèvement effectué.

B — CAS DES COKES ET SEMI-COKES.

I — Le pouvoir calorifique supérieur.

Les résultats auxquels nous sommes parvenus dans la recherche d'une formule donnant le pouvoir calorifique des houilles sans mesures calorimétriques nous ont incités à faire une étude analogue sur les cokes. Nous avons donc analysé, du point de vue de leur teneur en humidité, cendres, et matières volatiles à 1.050°, ainsi que de leur pouvoir calorifique à la bombe, plusieurs centaines d'échantillons provenant des cokeries du Nord et du Pas-de-Calais; les uns étaient des cokes métallurgiques normaux, d'autres des menus de broyage ou de calibrage; il y avait même des déchets de fabrication, en particulier des cokes insuffisam-

ment cuits, et des produits très cendreux. Les analyses furent conduites exactement comme s'il s'était agi de houille, à cela près que, pour le dosage des matières volatiles, nous opérions sur 5 à 6 g au lieu de 3. Nous désignerons par c% et V% les teneurs en cendres et en matières volatiles d'un coke desséché par séjour de 2 heures à l'étuve à 105°, et par P son pouvoir calorifique à la bombe. Nous représenterons par V' sa teneur en matières volatiles calculée sur « pur » :

$$V' = V \times \frac{100}{100 - c}$$

L'expérience nous a montré que le quotient

TABLEAU XXIV Valeurs de la fonction f (V')

Mat. vol. à 1050° sur pur V' %	f (V')	Mat. vol. à 1050° sur pur V´°/°	f (V')
0.50 à 1.50	7.940	6.75	8.105
	7.944	7.00	8.114
2.00		7.25	8.122
2.50	7.950		8,130
	- 000	7.50	•
3.00	7.962	7.75	8.137
3. 2 5	7,970	1	0.411
3.50	7,979	8.00	8.144
3.75	7.989	8.25	8.150
4.00	8.000	8.50	8.155
		8.75	8.160
4,25	8.010	9.00	8.165
4.50	8.020	- 11	
4.75	8.030	9.50	8.174
5.00	8.040	10.00	8.180
5.25	8.049	10.50	8,186
9.20	0.015	11.00	8.190
5.50	8.059	11.50	8.194
	8.068	12.00	8.197
5.75	8.078	_	* *
6.00		~	
6.25	8.087		
6.50	8.096	L1	•

 $\frac{P}{100-c}$ ne dépend sensiblement que de V'. Il est donc possible de définir une fonction ici uniforme f(V'), telle que P ne diffère que très peu de R,R étant donné par l'équation $R = \frac{100-c}{100}$. f(V').

Les résultats de nos mesures calorimétriques ont permis de dresser le tableau XXIV et de tracer la courbe de la figure 16 (en abcisses lire M.V. sur pur = V' au lieu de M.V. sur pur = V) donnant les valeurs les plus satisfaisantes de la fonction f, purement empirique.

Remarquons qu'ici le pouvoir calorifique est, pour chaque valeur de V', proportionnel à 100—c, tandis que dans le cas des houilles le coefficient de proportionnalité était 100 — 1,08c. Cela tient à ce qu'au cours de l'incinération les matières minérales du coke se transforment en cendres sans dégager ni absorber une grande quantité de chaleur, ni changer sensiblement de poids (l'eau d'hydratation ou de combinaison était déja partie, FeS^{ex} avait été ramené à l'état de FeS, etc...).

Ainsi, dès que l'on connaît la teneur en cendres et en matières volatiles à 1.050° d'un coke desséché, on est en état de calculer la quantité

$$R = \frac{100 - c}{100} \times f(V')$$
 qui, pratiquement, ne différe

que de quelques calories du pouvoir calorifique à la bombe. D'après les essais qui nous ont servi à dresser le tableau XXIV, et ceux que nous avons faits depuis, la différence entre R et le pouvoir calorifique mesuré à la bombe (moyenne de deux es-

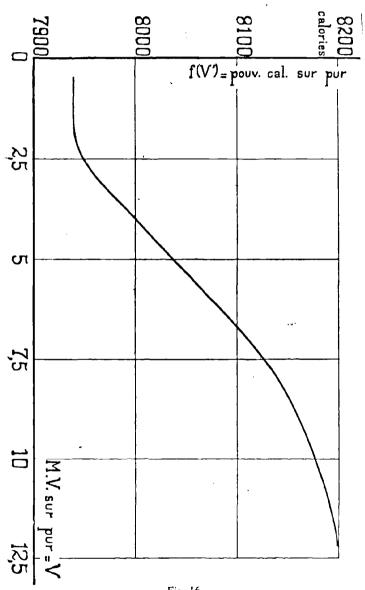


Fig. 16

sais) est tantôt positive, tantôt négative; sauf cas exceptionnels, où elle dépasse très légèrement en valeur relative 2 pour mille, elle est inférieure à cette limite, c'est-à-dire, en valeur absolue, à environ 15 calories.

Naturellement, si le coke est humide, il convient, comme dans le cas des houilles, de multiplier R par $\frac{100-h}{100}$ pour avoir le pouvoir calorifique supérieur P.C.Sv. à volume constant, h désignant le taux d'humidité rapporté à l'état brut, c étant toujours relatif au coke à l'état sec, et V' la teneur en matières volatiles à 1.050° (eau d'humidité non comprise), rapportée à l'état pur.

On a en définitive :

P.C.Sv. =
$$\frac{100 - h}{100} \times \frac{100 - c}{100} \times f(V')$$

Exemple: Soit un coke contenant 7,85 % d'eau d'humidité, et dont les teneurs en cendres et matières volatiles à 1.050° rapportées au produit sec sont respectivement 11,6 et 4,15 %.

On a V' = 4,15
$$\times \frac{100}{100-11,6} = \frac{415}{88,4} = 4,69.$$

Le tableau XXIV nous donne par interpolation f (V') = 8028. Donc le pouvoir calorifique à la bombe du coke humide est :

$$PCSv = \frac{100 - 7.85}{100} \cdot \frac{100 - 11.6}{100} \cdot 8028 = 6540.$$

Autre exemple : Soit un coke contenant 8,25 d'eau d'humidité, 6,35 de cendres, et 3,10 de ma-

tières volatiles à 1.050°, toutes ces quantités étant rapportées au coke à l'état brut (humide).

$$V' = 3.10 \times \frac{100}{100 - 8.25 - 6.35} = \frac{310}{85.4} = 3.63.$$
Donc f(V') = 7.984.

Le pouvoir calorifique à la bombe du coke humide est donc : $\frac{100 - 8,25 - 6,35}{100} \times 7.984 = 0.854 \times 7.984 = 6.818 \text{ kcal/kg}.$

Ibis - Autre formule, plus rapide mais moins exacte, pour le calcul du pouvoir calorifique à la bombe.

En général le procès-verbal de l'analyse industrielle donne les teneurs c et V en cendres et matières volatiles sur sec. Dans quelle mesure est-il nécessaire de calculer V', teneur en matières volatiles sur pur ? La réponse à cette question est simple.

Comme V' ne différe que peu de V, on a : f(V') — $f(V) = (V' - V) \times f'(v)$, v étant compris entre V et V'. Or, V' — $V = \frac{cV}{100 - c}$ et f'(v)

n'excède jamais 44, restant même presque toujours très inférieur à cette valeur, ainsi qu'il ressort du tableau XXIV. Dès lors il est facile de constater que la différence f(V') — f(V) est de l'ordre de 0,4 c pour V = 2; 1,6 c pour V = 4; 2,2 c pour V = 6; 1,6 c pour V = 8; 1,1 c pour V = 10; autrement dit, dans le cas des produits peucendreux, on peut confondre V et V' sans commettre une bien grande erreur, même quand on a affaire à des cokes mal cuits par lesquels V s'élève jusqu'à 8 %. Il n'en était pas du tout de même dans le cas des houilles, le produit (V'—V) f' (v) =

 $\frac{cV}{100 - c} \times f'(v)$ étant alors susceptible de prendre des valeurs très élevées .

On peut généraliser cette simplification de la façon suivante : puisque le pouvoir calorifique des cokes et semi-cokes est une fonction peu sensible de V', on peut remplacer :

$$V' = V \times \frac{100}{100 - c} \text{ par } V'' = V \times \frac{100}{100 - c^{-1}} \text{à con-}$$

dition que c' soit voisin de c. Etablissons donc un tableau à double entrée (tab. XXV) qui donne, en fonction de V, les valeurs de la fonction

$$f(V \times \frac{100}{100 - c^1})$$

pour différentes valeurs de c^1 , par exemple pour $c^1 = 0 - 2,5 - 5 - 7,5$ etc. Le P.C.Sv. d'un coke conplètement desséché contenant à l'état sec c% de cendres et V% de matières volatiles ne différera guère de la valeur de l'expression :

$$\frac{100-c}{100} \times f(V \times \frac{100}{100-c^1})$$

dans laquelle, pour le calcul de la valeur de f, on aura choisi la valeur de c^1 la plus proche de c. Bien entendu, si l'on peut substituer c^1 à c pour calculer la valeur de la variable dont dépend la fonction f, il est absolument indispensable de garder la valeur exacte de c dans le facteur 100 - c.

TABLEAU XXV

Valeurs de f ($V \times \frac{100}{100 - c_1}$) en fonction de V et pour différentes valeurs de c_1 (V = teneur en matières volatiles à 1050° sur sec).

V º/o	01 = 8	8 1 = 2,5	e ₁ =5	By <u>-</u> 7,5	c1 <u>—</u> 10	B ₁ == 12,5	c ; <u>—</u> 15	c ₁ <u>—</u> 17,5	C1 == 20
0.5 à 1	7.940	7.940	7.940	7.940	7.940	7.940	7.940	7.940	7.940
1.50	7.940	7.940	7.940	7.941	7.941	7.942	7.942	7.942	7.943
2.00	7.944	7.945	7.945	7.946	7.946	7.947	7.948	7.949	7.950
2.50	7.950	7.951	7.953	7.955	7.957	7.959	7.961	7.963	7.966
3.00	7.962	7.964	7.967	7.970	7.973	7.976	7.980	7.984	7.989
3.25	7.970	7.973	7.976	7.979	7.983	7.987	7.991	7.996	8.002
3.50	7.979	7.982	7.986	7.990	7.994	7.999	8.003	8.008	8.015
3.75	7.989	7.993	7.997	8.002	8.008	8.012	8.016	8.021	8.028
4.00	8.000	8.004	8,008	8.013	8.018	8.023	8.028	8.034	8.040
4.25	8.010	8.013	8,018	8.024	8.028	8.035	8.040	8.046	8.051
4.50	8.020	8.025	8,029	8.035	8.040	8.045	8.051	8.056	8.063
4.75	8.030	8.034	8,039	8.045	8.050	8.055	8.062	8.068	8.075
5.00	8.040	8.044	8.049	8.056	8.061	8.066	8.072	8.080	8.087
5.25	8.049	8.053	8.058	8 065	8.071	8.076	8.082	8.090	8.098
5.50	8.059	8.063	8.068	8.076	8.082	8.086	8.093	8.101	8.110
5.75	8.068	8.072	8.078	8.085	8.092	8.097	8.105	8.112	8.120
6.00	8.078	8.084	8.089	8.096	8.102	8.109	8.116	8.122	8,130
6.25	8.087	8.092	8.098	8.104	8.112	8.118	8.126	8.132	8,139
6.50	8.096	8.101	8.107	8.114	8.121	8.128	8.135	8.141	8,147
6.75	8.105	8.110	8.116	8.123	8.130	8.137	8.144	8.149	8,154
7.00	8.114	8.119	8.126	8.132	8.138	8.144	8.149	8.155	8.160
7.25	8.122	8.128	8.134	8.140	8.145	8.151	8.155	8.160	8.166
7.50	8.130	8.136	8.141	8.147	8.152	8.157	8.161	- 8.166	8.172
7.75	8.137	8.143	8.147	8.153	8.157	8.162	8.166	8.171	8.176
8.00	8.144	8.149	8.153	8.158	8.163	8.167	8.172	8.177	8.180
8.25	8.150	8.154	8.158	8.163	8.167	8.171	8.176	8.180	8.183
8.50	8.155	8.159	8.163	8.168	8.172	8.179	8.180	8.183	8.186
8.75	8.160	8.163	8.168	8.173	8.177	8.180	8.183	8.186	8.189
9.00 9.50 10.00 10.50	8.165 8.174 8.180 8.186	8.169 8.177 8 183 8.189	8.174 8 180 8.186 8.191	8.177 8.183 8.188 8.192	8.180 8.187 8.191 8.195	8.184 8.189 8.193 8.197	8.186 8.191 8.195 8.198	8.189 8.194 8.197	8.192 8.196 8.199
11.00 11.50 12.00	8.190 8.194 8.197	8.193 8.196 8.197	8.195 8.197	8.197	8.198				

La faible différence qui existe entre deux nombres voisins situés sur une même horizontale du tableau XXV montre bien que la simplification que nous proposons n'introduit pas une erreur supplémentaire appréciable. Toutefois, le seul avantage de la substitution du tableau XXV au tableau XXIV est de dispenser du calcul de V'.

Exemple: Reprenons le cas du coke examiné précédemment (page 170): humidité sur brut 7.85 %, cendres et matières volatiles sur sec, 11,6 et 4, 15 %.

Nous devons chercher dans le tableau XXV la valeur de la fonction f pour V = 4,15 et $c^1 = 12,5$. Nous trouvons 8030. Donc, le P.C.Sv. du coke à l'état brut (humide) est :

$$\frac{100 - 7.85}{100} \times \frac{100 - 11.6}{100} \times 8030 = 6.541.$$

En passant par le calcul de V' et en utilisant le tableau XXIV, nous aurions trouvé 6.540.

II — Le pouvoir calorifique inférieur.

La formule:

P.C.I. = P.C.Sv. + 1,35 (H
$$-\frac{O}{8}$$
) - 6 h - 54,5H

qui a été donnée page 161 pour le calcul du pouvoir calorifique inférieur d'une houille en fonction de son pouvoir calorifique à la bombe et de ses teneurs en humidité et en oxygène et hydrogène non présents à l'état d'eau d'humidité est applicable avec une exactitude largement suffisante aux cokes, quelle que soit d'ailleurs la température à laquelle ils ont été cuits.

Des essais effectués sur divers cokes et semicokes de houille selon les méthodes exposées précédemment à l'occasion de l'étude des houilles nous ont montré :

- 1° que O ne dépasse jamais l'unité, même dans les semi-cokes, et tombe à une valeur ici négligeable dans tous les cokes de haute température.
- 2° qu'entre les teneurs en matières volatiles et en hydrogène, qu'elles soient calculées par rapport au coke ou semi-coke cendreux ou sur pur, il existe une relation très étroite : c'est ce que montre bien le tableau XXVI, qui résume nos essais : les cokes classés par teneur croissante en matières volatiles le sont du même coup par teneur croissante en hydrogène, à de très petits écarts près.

Ainsi, pratiquement, dès que l'on a déterminé expérimentalement V, teneur en matières volatiles à 1050° du coke ou semi-coke de houille considéré, on peut calculer V', teneur en matières volatiles sur «pur», et fixer en se servant du tableau XXVII, déduit du tableau XXVII, la teneur H' en hydrogène sur pur avec une approximation suffisante pour le calcul du pouvoir calorifique inférieur : l'erreur dépasse rarement une unité du premier chiffre après la virgule. Partant de là, on peut calculer une valeur suffisamment approchée de l'expression 1,35 (H' $-\frac{O'}{8}$) — 54,5 H' qu'on prend ici égale à — 53,15 H'; elle est donnée dans

TABLEAU XXVI

Echantillea de ceke en semi_ceke de hantile	Cendres SUF SEC C 0/o	Mat. Vol. à 10500 sur sec V 070	Mat. Vol. sur pur V' %	Bydregène sar sec H olo	Hydrogène sur pur H' %
1	11.30	0.62	0.70	0.23	0.26
$\overset{1}{2}$	10.25	0.98	1.09	0.29	0.32
3	11.68	1.55	1.15	0.34	0.32
4	10.54	1.90	2.12	0.41	0.36
5	12.41	2.19	2.50	0.57	0.65
		}		•	
6	9.64	2.72	3.02	0.64	0.71
7	13.27	3.30	3,81	0.71	υ. 82
8	12.95	3.66	4.20	0.84	0.97
9	14.08	4.16	4.84	0.86	1.02
10	11.12	4.47	5.03	0.98	1.10
11	16.35	4.64	5.55	1.12	1.34
12	12.00	5.18	5.89	1.12	1.35
13	13.64	5.62	6.51	1.34	1.55
14	9.75	6.32	7.00	1,39	1.54
15	12.68	6.42	7.35	1.44	1.65
	12.50	0.12	,	*	1,00
16	15.25	6.46	7.62	1.51	1.78
17	11.06	7.11	8.00	1.78	2.00
18	10.42	7.46	8.33	1.73	1.93
19	12.27	7.62	8.69	1.81	2.06
20	15.25	8.03	9.48	1.89	2.23
		_		_	
21	13.22	8.70	10.02	2.04	2.35
22	15.75	8.98	10.64	2.06	2.44
23	16.82	9.37	11.25	2.12	2.55

la 3ème colonne du tableau XXVII. Finalement, on voit que, de même que le pouvoir calorifique supérieur à la bombe d'un coke complètement dessé-

ché est donné par la formule $R = \frac{100-c}{100}$ f(V') (voir

page 168), la valeur de la fonction f étant à prendre dans le tableau XXIV, le pouvoir calorifique inférieur du même coke est obtenu en retranchant de R le nombre de calories lu dans la 3ème colonne du tableau XXVII sur la ligne convenable.

TABLEAU XXVII

Cokes et semi-cokes

			
Matières volatiles à 1050° sur pur Y'°/°	Hydrogène sur pur U°0/0	Valeur approchée de la quantité 53.45 H° (arrondie à l'neité la plus proche)	Valeur de la fonction f; (Y') à milliser pour le calcul du P. C. I.
0.50	0 22	12	7928
1.00	0.28	_	
1.50		15	7925
2.00	0.35 0.45	19 24	7921 7920
	l ·		
2.50	0.55	29	7921
3.00	0.65	85	7927
3.25	0.70	37	7933
3.50	0.76	40	7939
3.75	0.82	4.4	7945
4.00	0.88	47	7953
4.25	0.94	50	7960
4.50	1.00	53	7967
4.75	1.06	56	7974
5.00	1.12	60	7980
. 5.25	1.18	63	7986
5.50	1.25	68	7991
5.75	1,31	70	• 7998
6.00	1.38	73	8005
6.25	1.44	77	8010
6.50	1.50	80	8016
6.75	1.56	83	8022
5.75 7.00	1.62	86	8028
7.00 7.2 5	1.62	90	8032
7.50	1.75	93	8037
7.75	1.73	96	8041
8.00	1.88	100	8044
8.25	1.94	103	8047
8,50	2.00	106	8049
8.75	2.06	110	8050
9,00	2.12	113	8052
9,5 0		440	8055
	2.22	118	
10.00	2.32	123	8057 805 8
10.50	2.41	128	8058
11,00	2.49	133 136	8058
11.50	2.56	136	8058
12.00	2.62	139	8000

Pour plus de simplicité, nous avons fait figurer dans la 4ème colonne du tableau XXVII la valeur

fi (V') = f (V') + 1,35 (H'
$$-\frac{O'}{8}$$
) - 54,5 H'

de sorte que le pouvoir calorifique inférieur du coke ou semi-coke complètement desséché est immédiatement donné par la formule P.C.I. sec =

$$\frac{100-c}{100}$$
 fi (V'), en grandes calories par kilogram-

me, c étant en % la teneur en cendres, V' la teneur en matières volatiles sur pur à 1.050°, et la valeur de fi (V') étant déduite par interpolation des valeurs lues dans la 4ème colonne du tableau XXVII.

Naturellement, le pouvoir calorifique d'un coke ou semi-coke contenant h% d'eau d'humidité, c% de cendres sur sec, et V'% de matières volatiles à 1050° sur pur est :

P.C.I. brut =
$$\frac{100 - h}{100} \cdot \frac{100 - c}{100}$$
 fi (V') - 6 h.

Rien ne serait plus facile que de faire un tableau à double entrée analogue au tab. XXV don-

nant les valeurs de la fonction fi
$$(V \times \frac{100}{100 - c^1})$$
,

qu'on peut sans grande erreur, comme on l'a vu, substituer à la fonction fi (V') dans la formule cidessus; il permettrait de calculer le pouvoir calorifique inférieur sans passer par le calcul de V', mais nous n'avons toutefois pas jugé utile de le faire figurer ici.

Exemple: Soit un coke contenant 4% d'humidité sur brut, 8,5% de cendres sur sec, et 2,2% de matières volatiles à 1.050° sur sec.

On trouve immédiatement V' =
$$\frac{100}{100 - c} \times V =$$

$$\frac{100}{9^{1},5}$$
 × 2,2 = 2,41. Le pouvoir calorifique infé-

rieur sur sec, en grandes calories par kilog, est:

P.C.I.
$$\sec = \frac{100 - 8.5}{100} \times \text{ fi (2,41)}.$$

Le tableau XXVII donne, par interpolation, fi(2,41) = 7.921, d'où P.C.I. $sec = 0.915 \times 7.921 = 7.248$.

Le pouvoir calorifique inférieur sur brut est :

P.C.I. hum.
$$=\frac{100 - 4}{100} \times P.C.I. \sec - 6 \times 4 = (0.96 \times 7.248) - 24 = 6.934.$$

C — CONCLUSIONS.

Une statistique établie d'après l'analyse d'un nombre considérable d'échantillons de coke et de houilles des types les plus divers contenant c% de cendres sur sec et V' % de matières volatiles à 1050° sur pur nous a amenés à proposer 2 formules pour calculer une valeur approchée R du pouvoir calorifique supérieur à volume constant. Pour les houilles prises à l'état sec, on a :

$$R = \frac{100 - 1,08 c}{100} \times \pi i \text{ (V')};$$

pour les cokes à l'état sec, on a :

$$R = \frac{100 - c}{100} \times f (V'),$$

les valeurs de π i (V') et f (V') se lisant sur un tableau ou un graphique. Si l'on a affaire à un combustible humide, il faut multiplier les valeurs de R ainsi trouvées par $\frac{100-h}{100}$, h étant le pourcentage d'humidité rapporté au combustible brut.

L'intérêt de ces formules est qu'il n'y entre que des variables définies au cours de l'analyse industrielle courante, et que leur précision est grande : la différence entre le résultat du calcul et celui de la mesure dépasse rarement 3 pour 1000, et est généralement inférieure à cette quantité. La précision est donc certainement supérieure à celle de l'échantillonnage lui-même qui laisse presque toujours beaucoup à désirer, particulièrement en ce qui concerne la teneur en cendres et en humidité, surtout si le combustible est très cendreux, non calibré ou en gros morceaux, et stocké en tas importants.

Présentant les mêmes avantages qu'elle quant à sa simplicité, notre formule relative aux houilles a l'avantage sur celle de Goutal de donner des résultats beaucoup plus exacts.

Nous pensons donc que, sauf dans des cas très spéciaux où le soin apporté au prélèvement de l'échantillon et la grande précision exigée, ou le caractère exceptionnel du combustible à l'essai (agglomérés crus ou distillés, certaines houilles oxy-

dées, etc.) rendent l'emploi de la bombe préférable, voire obligatoire, c'est une perte de temps, parfois même un non-sens, que de faire la mesure directe du P.C.Sv. qui, pour être précise, nécessite absolument un matériel adéquat, un expérimentateur habitué à s'en servir, et beaucoup de temps.

Enfin, nous avons donné des formules qui permettent de calculer facilement et avec une bonne approximation le pouvoir calorifique inférieur des houilles et des cokes ou semi-cokes à partir des données habituelles de l'analyse industrielle grâce à l'utilisation de tableaux d'une lecture facile.

— BIBLIOGRAPHIE —

- (48) E. S. GOUTAL C.R. Acad. Sciences, 1902 135 477.
- (49) M. SCHMIT Chaleur et Industrie, novembre 1925. p. 524.
- (50) P. JARRIER Chaleur et Industrie, 1929 107 107.
- (51) H. STRACHE et R. LANT Kohlenchemie, Ed. Akad. Verlag Ges. Leipzig, 1924, p. 475.
- (52) W, STEUER Brennstoff Chemie, 1926-7-344.
- (53) P. MAHLER Efude sur les combustibles solides liquides et gazeux. Ed. Béranger, Paris, 1913.
- (54) E. GRUMELL et I.A. DAVIES Fuel in Science and Practice, 1933 12 199.
- (55) H. LEFEBVRE et C. GEORGIADIS Chimie et Industrie, 1941 46 147.
- (56) NORME AFNOR B 11 4.

- (57) British Standard Specification for the Sampling and Analysis of Coal (public par la British Standards Institution) n° 404 - 1930 (for Export), ou n° 420 - 1931 (for Inland purposes).
- (58) E. GOUTAL Chalcur et Industrie, 1923, Comptes-rendus du Congrès de Chauffage Industriel, tome 1, p. 67.
- (59) A. PURDON et S. SAPGIRS Fuel in Science and Practice, 1933 12 40.
- (60) R. STUMPER. * Brennstoff Chemie, 1927 8 33 et 261.
- (61) P. APPELL Conduite rationnelle des foyers (Encyclopédie Léauté) — Ed. Gauthier-Villars et Masson, Paris, 1923.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Une étude d'ensemble des propriétés essentielles de la houille, telles qu'elles ressortent des nombreux travaux publiés dans ce domaine, nous a fait penser qu'il existe des rapports étroits entre bon nombre d'entre elles et la teneur en oxygène lié organiquement. Nous avons voulu vérifier et préciser ces vues. Le dosage de l'oxygène par différence, le seul en usage jusqu'ici, ne présentant aucune garantie, nous avons d'abord cherché à mettre au point une méthode commode et sûre de dosage direct de l'oxygène dans la houille. Nous avons réalisé, en partant des travaux de TER MEULEN et HESLINGA, un montage qui permet, grâce à une pyrogénation suivie d'une hydrogénation catalytique énergique de toutes les matières volatiles dégagées, de recueillir la totalité de l'oxygène organique sous forme d'eau. Nous avons décrit et critiqué notre méthode en détail, et donné le résultat du dosage de l'oxygène dans une centaine d'échantillons de houille grasse ou flambante du bassin Nord Pas-de-Calais.

Pour chaque teneur en matières volatiles, la teneur en oxygène varie d'un échantillon à l'autre entre des limites qui, pour une houille grasse, sont d'autant plus élevées que la teneur en matières volatiles est plus forte.

Nous avons étudié le gonflement des houilles

grasses au dilatomètre de la Station d'Essais du Comité Central des Houillères de France (type Audibert et Delmas), et montré qu'il est une fonction parfaitement bien définie de la teneur en matières volatiles et de la teneur en oxygène : à égalité de teneur en matières volatiles, une houille est d'autant moins gonflante qu'elle contient plus d'oxygène; la limite supérieure de la teneur en oxygène au delà de laquelle une houille cesse d'être agglomérante est d'autant plus élevée que la teneur en matières volatiles est elle-même plus élevée ; à égalité de teneur en oxygène, une houille grasse et d'autant plus gonflante qu'elle est plus riche en matières volatiles.

Nous avons été amené, pour la suite de notre étude, à diviser les houilles en cinq catégories a, b, c, d, e, suivant leur teneur en matières volatiles et l'aspect du coke obtenu au cours du dosage de ces dernières. Ce classement se fait donc en même temps que ce dosage qu'il suffit de compléter par un simple examen à l'œil nu du résidu de coke.

Dans une autre série d'essais nous avons dosé l'hydrogène des échantillons de houille déjà étudiés à d'autres points de vue ; à cet effet nous avons utilisé la méthode classique de la grille organique. Nous avons montré que la teneur en hydrogène est une fonction bien définie des teneurs en matières volatiles et en oxygène; pour une même teneur en oxygène, la teneur en hydrogène varie dans le même sens que la teneur en matières volatiles; pour une même richesse en matières volatiles, la teneur en hydrogène varie en sens invertiles, la teneur en hydrogène varie en sens inver-

se de la teneur en oxygène, et va donc en diminuant quand l'aptitude au gonflement s'atténue. Profitant de ce que, pour une teneur donnée en matières volatiles, les teneurs en hydrogène s'échelonnent dans un intervalle assez étroit, et sont systématiquement d'autant plus élevées que le coke obtenu au cours du dosage des matières volatiles est plus gonflé, nous avons pu dresser un tableau qui donne, avec une approximation suffisante pour la plupart des cas, en particulier pour le calcul du pouvoir calorifique inférieur à partir du pouvoir calorifique à la bombe, la teneur en hydrogène d'une houille définie par les résultats de son analyse industrielle (teneurs en eau d'humidité, en cendres, en matières volatiles, et aspect du coke).

Une autre série de recherches a consisté à étudier l'influence de la teneur en oxygène des houilles sur leur rendement en produits de distillation à basse température au moyen de la cornue Fischer. Nous avons constaté que le rendement en goudron primaire anhydre est fonction de la seule teneur en matières volatiles, mais que la proportion de phénols dans ce goudron est, elle, uniquement fonction de la teneur de la houille en oxygène; de même, le rendement de la distillation en eau de décomposition n'est fonction que de la teneur de la houille en oxygène. Ainsi, la connaissance des teneurs en oxygène et en matières volatiles, voire même simplement dans beaucoup de cas la connaissance de la teneur en matières volatiles et de l'aspect du coke, permet de fixer à priori les rendements en eau, en goudron primaire anhydre total, et en phénols.

Tandis que ce qui précède se rapporte aux houilles de fraîche extraction, nous allons rappeler maintenant les principaux résultats de notre étude de l'oxydation des houilles et des houilles oxydées.

L'oxydation des houilles à l'étuve, relativement rapide au début, devient ensuite très lente, et se prolonge pendant un temps considérable. Au moins dans le cas où la température d'étuvage est assez élevée pour que l'oxydation soit déjà très marquée après quelques jours (ce qui correspond à une température supérieure à environ 120°), le ralentissement est si brusque que l'on peut parler de deux stades d'oxydation successifs; le premier est marqué par une abondante fixation d'oxygène et un faible départ de vapeur d'eau, de gaz carbonique et d'oxyde de carbone, entraînant au total une augmentation de poids; le second, au cours duquel la fixation d'oxygène est extrêmement lente, est caractérisé par une diminution progressive de poids. Le passage du premier stade au second coïncide avec la disparition de l'aptitude au gonflement.

Nous avons montré qu'au cours de l'oxydation les teneurs en hydrogène et en matières volatiles, l'aptitude au gonflement, et le pouvoir calorifique, baissent progressivement, tandis que la teneur en oxygène croît sans cesse. Fait remarquable, si l'on compare des houilles de même teneur en matières volatiles, qui sont en cours d'oxy-

dation depuis le même temps dans les mêmes conditions, et en sont encore à leur premier stade d'oxydation, on constate que la masse d'oxygène qu'elles ont fixée est sensiblement proportionnelle à leur teneur en oxygène à l'état frais; à égalité de teneur en matières volatiles, ce sont donc les houilles les plus riches en oxygène, c'est-à-dire les moins gonflantes, s'il s'agit de houilles grasses, qui sont les plus oxydables; en outre, si, dans l'ensemble, on constate que les riches en matières volatiles sont plus oxydables que les maigres, il faut bien se garder de généraliser cette règle et de lui donner un caractère absolu, l'influence de la teneur en oxygène, variable entre de larges limites, avant une influence considérable sur l'oxydabilité.

Nous avons montré également que les rapports qui existent dans le cas des houilles fraîches entre les teneurs en matières volatiles, oxygène et hydrogène, l'aptitude au gonflement, le pouvoir calorifique, le rendement en eau et goudron primaire dans la distillation à la cornue Fischer, la proportion des phénols dans ce dernier, se retrouvent numériquement presque ou tout à fait inchangés quand on examine des houilles grasses oxydées artificiellement, à condition que cette oxydation n'ait pas été poussée au delà du moment où l'aptitude au gonflement est devenue nulle.

Les résultats de l'ensemble de nos recherches sur l'oxygène dans les houilles nous amènent à penser que la présque totalité de cet élément, voire même sa totalité, fait partie de l'édifice moléculaire qui constitue la substance fondamentale de la houille, et n'appartient pas à un composé défini relativement simple et léger, qui imprégnerait la masse de la houille dans une proportion variable d'un échantillon à un autre. Les idées généralement en cours sur la structure des houilles font penser que l'oxygène servirait surtout de lien entre des édifices déjà par eux-mêmes assez lourds, de sorte qu'à égalité de teneur en matières volatiles, une augmentation de la teneur en oxygène irait de pair avec une augmentation de la grosseur des macromolécules qui constituent la substance principale de la houille : ainsi s'expliquerait la faiblesse de l'aptitude à la fusion puis à l'agglutination des houilles riches en oxygène.

Si l'étude comparée des houilles fraîches et des houilles oxydées conduit par certains côtés à penser que les houilles naturellement riches en o-xygène, compte tenu de leur teneur en matières volatiles, pourraient être des houilles qui ont subi postérieurement à leur formation une oxydation analogue à celle que produit un étuvage, on peut opposer à cette manière de voir certaines objettions, de sorte que nous n'avons pas pu nous prononcer définitivement sur ce point.

Le dernier chapitre de notre thèse est consacré à une étude dont notre Maître et nous avons déjà publié l'essentiel; nous avons proposé une formule d'un usage commode pour calculer à quelques millièmes près le pouvoir calorifique supérieur à la bombe des houilles d'après les seuls résultats de l'analyse industrielle courante; nous rappelons que celle-ci donne les teneurs en humidité, cendres et matières volatiles, et l'occasion de noter sans opération supplémentaire avec une approximation ici largement suffisante l'aptitude à l'agglutination et au gonflement. Nous avons également donné une formule qui, en partant des mêmes éléments, permet de calculer le pouvoir calorifique inférieur très facilement et avec une exactitude largement suffisante dans la pratique.

Enfin nous avons proposé une formule des plus simples pour calculer le pouvoir calorifique à la bombe des cokes et semi-cokes de houille en fonction de leurs teneurs en humidité, cendres et matières volatiles; le résultat ne différe que rarement de la mesure directe de plus de 2 pour 1.000. Une autre formule donne avec la même facilité le pouvoir calorifique inférieur avec une approximation presque aussi bonne.

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Structure microscopique des charbons Caractères pétrographiques des veines de houille

Vu et approuvé:

Lille, le 18 Janvier 1945. LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES. P. PRUVOST.

Vu et permis d'imprimer :
Lille, le 19 Janvier 1945.
LE RECTEUR de l'ACADÉMIE de LILLE
P. DUEZ.

TABLE DES MATIÈRES

Historique	13
Bibliographie (1 à 17)	21
CHAPITRE I — Le dosage direct de l'oxygène dans les houilles	
Introduction et généralités ,	23
Principe de la méthode	25
Description de l'appareil	30
Mode opératoire	36
Critique de la méthode	44
Opération de contrôle	46
Conclusions	49
Bibliographie (18 et 19)	5 0
CHAPITRE II — Relations entre la teneur en exyq d'une houille et son aptitude à la cokéfaction	jène
Introduction et généralités	51
Le dilatomètre à charbon	52
Les courbes dilatométriques	54
Dispositif automatique de réglage du chauffage	61
Résultats des essais des houilles au dilatomètre	64
Genclusions	72
Cas des mélanges de charbons	72
Bibliographie (20 à 23)	74

CHAPITRE III — Relations entre la teneur d'une hou en hydrogrène d'une part, ses teneurs en matières volatiles et en oxygène et son aptitude au gonflement d'autre part.	ıille
La teneur des houilles en hydrogène	75
Relations entre la richesse en hydrogène d'une part, la teneur en matières volatiles et le gonflement d'autre part	78
Relation entre la richesse en hydrogène et les teneurs en oxygène et en matières volatiles	78
Relations entre la teneur en hydrogène et les résultats de l'analyse industrielle courante. Classification des houilles en cinq catégories : a, b, c, d, e	79
Bibliographie (24)	84
CHAPITRE IV — Relations entre la teneur	
d'une houille en oxygène et son rendement en ear goudron et phénols par distillation à basse températe	
goudron et phénols par distillation à basse températe	ure.
goudron et phénols par distillation à basse températe Introduction et généralités	are. 85
goudron et phénols par distillation à basse températe Introduction et généralités Description et mode opératoire	ere. 85 85
goudron et phénols par distillation à basse températe Introduction et généralités	85 85 93
goudron et phénols par distillation à basse températe Introduction et généralités	85 85 93 94
goudron et phénols par distillation à basse températe Introduction et généralités Description et mode opératoire Résultats des essais Interprétation des résultats des essais Conclusions	93 94 97 97
goudron et phénols par distillation à basse températe Introduction et généralités Description et mode opératoire Résultats des essais Interprétation des résultats des essais Conclusions Bibliographie (25 et 26) CHAPITRE V — L'oxydation lente des houilles et l'évolution concomitante de leurs principale	93 94 97 97

conditions d'expérience.	101
Variation des teneurs en hydrogène et en matières volatiles au cours de l'oxydation	107
La fixation de l'oxygène et le dégagement concomitant de produits gazeux	109
Le gonflement des charbons oxydés	113
Le pouvoir calorifique des charbons oxydés	117
Les produits de distillation à basse température des houilles oxydées	117
Considérations sur la distribution de l'oxygène dans la houille	120
Bibliographie (27 à 47)	125
CHAPITRE VI — Détermination du pouvoir calorif	igue
CHAPITRE VI — Détermination du pouvoir calorif des houilles et des cokes sans mesures calorimètriq A — Cas des houilles	_
des houilles et des cokes sans mesures calorimètriq	_
des houilles et des cokes sans mesures calorimètriq A — Cas des houilles	ues.
des houilles et des cokes sans mesures calorimètriq A — Cas des houilles Généralités	ues. 127
des houilles et des cokes sans mesures calorimètriq A — Cas des houilles Généralités	ues. 127 129
des houilles et des cokes sans mesures calorimètriq A — Cas des houilles Généralités L'analyse industriclle des houilles Classement des houilles en cinq catégories d'après Taspect du résidu de la détermination des matiè res volatiles.	127 129 135
des houilles et des cokes sans mesures calorimètriq A — Cas des houilles Généralités L'analyse industrictle des houilles Classement des houilles en cinq catégories d'après l'aspect du résidu de la détermination des matiè res volatiles La mesure directe du pouvoir calorifique Le pouvoir calorifique supérieur des houilles. —	127 129 135 136
des houilles et des cokes sans mesures calorimètriq A — Cas des houilles Généralités L'analyse industrielle des houilles Classement des houilles en cinq catégories d'après l'aspect du résidu de la détermination des matiè res volatiles. La mesure directe du pouvoir calorifique Le pouvoir calorifique supérieur des houilles. Exemples — Remarques	127 129 135 136 140
des houilles et des cokes sans mesures calorimètriq A — Cas des houilles Généralités L'analyse industrielle des houilles Classement des houilles en cinq catégories d'après l'aspect du résidu de la détermination des matiè res volatiles La mesure directe du pouvoir calorifique Le pouvoir calorifique supérieur des houilles. — Exemples — Remarques Le pouvoir calorifique des houilles oxydées	127 129 135 136 140 153

B — Cas des cokes et semi-cokes

Résumé et Conclusions	183
Bibliographie (48 à 61)	181
Conclusions	179
Le pouvoir calorifique inférieur. Exemple	174
Autre formule plus rapide mais moins exacte pour le calcul du pouvoir calorifique à la bombe. Exemple	171
Le pouvoir calorifique supérieur. Exemples	166

IMPRIMERIE

A. DURANT

Rue d'Artois

--- LILLE ---