

# Etude bibliographique sur l'altération et l'inflammation des houilles au stockage

G. R. YOHE

Traduction adaptée par J. BRICTEUX,

Licencié en Sciences, attaché à INICHAR (1)

## SAMENVATTING

*Het probleem van de vertering en het gevaar voor zelfontbranding van gestockeerde kolen stelt zich op dit ogenblik zeer dringend. Om die reden hebben wij het nuttig geoordeeld een vertaling te geven van het literatuuroverzicht betreffende bedoeld onderwerp opgesteld door G.R. Yohe.*

*Het is wel verstaan dat deze auteur het niet noodzakelijk eens is met de inhoud van de verschillende studies waarvan de samenvatting gegeven wordt. Ook dient opgemerkt dat sommige teksten tamelijk moeilijk te begrijpen zijn.*

*In werkelijkheid is de geneigdheid tot oxyderen die men bij kolen waarneemt, en die de grond van het probleem vormt, een zeer complexe eigenschap die afhangt niet alleen van de natuurlijke affiniteit voor zuurstof eigen aan de organische bestanddelen van de kolen, maar ook van de graad van toegankelijkheid van hun inwendige oppervlakten. Om de verschillende fenomenen goed te begrijpen moet men op de hoogte zijn van verscheidene theoretische begrippen aangaande de samenstelling van de kolen van uit scheikundig en fysiek oogpunt. De lezer zal die begrippen vinden in de studie van Inichar over de geschiktheid tot zelfontbranding van de Belgische kolen (2).*

## RESUME

*La question de l'altération et des risques d'inflammation des stocks de charbon est actuellement une source de graves préoccupations. Aussi, avons-nous cru utile de traduire la revue bibliographique établie à ce sujet par G.R. Yohe.*

*Bien entendu, les diverses études résumées par l'auteur ne peuvent engager celui-ci. D'autre part, la lecture de certains de ces résumés est assez ardue.*

*Au fait, l'aptitude à l'oxydation des houilles, qui constitue le fond du problème, est une propriété complexe, fonction non seulement de l'oxyréactivité intrinsèque de la substance organique des houilles, mais également du degré d'accessibilité de leur surface interne. La bonne compréhension des divers phénomènes suppose ainsi la connaissance de plusieurs notions théoriques relatives à la constitution chimique et physique des houilles. Le lecteur les trouvera dans l'étude consacrée par Inichar à l'aptitude à l'oxydation des houilles belges (2).*

## I. STOCKAGE ET COMBUSTION SPONTANEE

Selon Taylor [1], le stockage du charbon, dans des conditions normales de température et de durée, présente des avantages qui compensent les pertes causées par l'altération au cours du stockage, excep-

tion faite toutefois des pertes en ce qui concerne le pouvoir cokéfiant.

Les multiples aspects de la détérioration du charbon par le fait du stockage ont été résumés par Schmidt [2], Scott [3], dans une publication dont l'objet principal est l'étude des feux de mines an-

(1) G.R. Yohe: « Oxidation of coal ». Report of Investigation 207, Illinois State Geological Survey, Urbana, Illinois.

(2) Voir « Mise au point d'un ensemble de méthodes d'analyse et d'essai des houilles. 6<sup>e</sup> communication: L'aptitude à l'oxydation des houilles: la température initiale d'inflammation ». Bulletin Technique Inichar « Houille et Dérivés » n° 22, mai 1961.

thraciteuses, aborde de nombreux problèmes, notamment celui des charbons jeunes et celui du stockage ; il étudie l'influence de nombreux facteurs et donne une liste bibliographique de 411 références. D'autres résumés de la littérature relative à la combustion spontanée du charbon ont été publiés par des auteurs étrangers, parmi lesquels nous citons : Sanchez Marco (126 références) [4], Chakravorty (45 références) [5] et Rafikov (35 références) [6]. Cela étant, la présente étude sera limitée aux aspects les plus récents du problème.

Plusieurs publications traitent des effets des conditions de stockage mais les idées nouvelles ne sont pas nombreuses. Bien que l'on admettait que l'échauffement spontané est, en général, moindre dans les charbons à faible teneur en humidité (Jessen [7], Ellis [8], Olpinski [9], Frey [10] a étudié cette question de façon approfondie par des mesures manométriques d'absorption d'oxygène. Ses résultats montrent que l'absorption est moindre dans le cas de charbons secs. Quand la teneur en eau augmente, l'oxydation devient plus rapide, jusqu'à ce qu'une valeur maximum soit atteinte ; une augmentation plus forte de la teneur en eau retarde alors l'oxydation. C'est pour cette raison qu'après de fortes pluies, les points d'inflammation des tas de charbons se situent à l'intérieur des tas, plutôt que dans les zones, voisines de la surface, saturées en eau.

On a également montré que la présence de catalyseurs, tels que les composés du soufre ou du fer, joue un rôle important (Jessen [7]), que les fines s'enflamment plus facilement (Jessen [7], Ellis [8]), et qu'une mauvaise répartition granulométrique augmente le danger (Ellis [8], Chalk [11]). Les recommandations courantes sur le tassement et la compacité des couches successives, ainsi que les autres mises en garde contre les occasions d'échauffement et les courants d'air sont récapitulées (Ellis [8], Lange et Winzen [12]). Oreshko [13] met l'accent sur le fait que, pour tous les charbons, le tamisage et le classement en vue d'éliminer les poussières et les fines contribuent à la sécurité du stockage.

Staemmler [14] a montré que la teneur en fer d'un lignite, spécialement les sels résultant de l'altération de la pyrite, influence l'inflammation spontanée et Romwalter [15] affirme que l'auto-inflammation est favorisée par la présence d'eau alcaline provenant de l'altération des matières minérales des roches adjacentes. D'après Migdalski [16], le fer favorise l'oxydation du charbon mais le rôle de l'humidité est sujet à caution.

Le fait qu'un stock de charbon s'échauffe spontanément ne dépend pas uniquement des conditions de stockage ou des propriétés inhérentes au charbon lui-même. En réalité, les deux facteurs sont importants. Ainsi, un charbon « dangereux » en lui-même

peut être stocké de façon sûre, si les précautions nécessaires sont prises, et un charbon « sûr » peut s'échauffer s'il est stocké sans soin. A ce point de vue, Blaskett [17] a donné une mesure approximative de la tendance à l'échauffement des tas de charbon. Il indique que cette tendance est directement proportionnelle à la vitesse initiale de consommation d'oxygène, à la chaleur spécifique et à la densité du charbon, proportionnelle au carré de la hauteur du tas, et inversement proportionnelle à la conductibilité thermique du charbon. Dans la formule de Blaskett [17], la seule hauteur du tas intervient comme facteur relevant du stockage ; les autres facteurs sont des propriétés inhérentes au charbon. Des facteurs tels que la granulométrie, la ségrégation selon les calibres, l'humidité, etc., ne sont pas mentionnés. En ce qui concerne les propriétés telles que la nature du charbon lui-même, elles doivent sans aucun doute être comprises dans le facteur dictant la vitesse initiale d'absorption d'oxygène.

Bien que plusieurs chercheurs aient, dans les dernières années, évité la question controversée de l'influence de la pyrite sur la combustion spontanée, nombreuses sont les études soutenant l'une ou l'autre des deux théories adverses. Par exemple, Mapstone [18] a montré que les peroxydes organiques peuvent oxyder la pyrite ( $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{FeS}$ ). Il a présenté une théorie [19] expliquant la combustion spontanée dans les charbons pyritiques. Il admet l'oxydation de la pyrite par l'oxygène de certains complexes charbon-oxygène. Il en résulte un sulfure ferreux finement divisé et « connu comme étant pyrophorique ».

Collet [20] note que la pyrite, en contact avec l'air, est sujette à l'oxydation, particulièrement en présence d'humidité, et précise que ce fait peut provoquer la combustion spontanée de tas de charbon exposés à la pluie pendant plusieurs mois. Ellis [8] recommande de n'admettre au stockage que des charbons à faible teneur en soufre.

Teichmann [21] oxyde, dans un courant d'oxygène humide à  $105^\circ$ , des échantillons de pyrite, de charbon et des mélanges charbon-pyrite. Il en conclut que le degré réel d'oxydation, bien que faible, est appréciablement plus fort pour le mélange charbon-pyrite que pour la pyrite seule. La vitesse d'oxydation, qui est plus forte pendant la première semaine, diminue jusqu'à une valeur qui reste pratiquement constante à partir de la troisième semaine. Toledo [22] observe que les charbons les plus facilement oxydables sont les charbons jeunes (par exemple la lignite) friables, extraits récemment et ayant une forte teneur en pyrite ainsi qu'une grande proportion de fines.

Pour Berkowitz et Schein [23], l'explication courante de l'échauffement spontané par oxydation de

la pyrite est d'importance secondaire, exception faite peut-être pour certains charbons à haute teneur en soufre et à structure poreuse ouverte.

Lemaire [24] admet que la « présence de pyrite n'est pas dangereuse quand le charbon est en grosses particules ». De plus, « la présence d'une forte teneur en cendres ou en autres substances étrangères semble, comme les pyrites, retarder l'oxydation, pourvu que la teneur en fer soit très faible ».

Frey [10], en mesurant l'absorption d'oxygène d'un mélange constitué de charbon en poudre et d'une quantité égale de pyrite finement divisée, trouve que cette adjonction de pyrite inhibe l'adsorption d'oxygène et que les mêmes effets sont obtenus avec un charbon ayant une forte teneur en cendres et une faible teneur en oxyde de fer ; une forte teneur en oxyde de fer favorise l'oxydation.

Ces résultats rejoignent ceux rapportés par Elder et coll. [25]. Ceux-ci ont montré que les cendres et les constituants minéraux du charbon semblent diminuer sa tendance à l'échauffement spontané. Ils ont comparé des échantillons lavés et non lavés des mêmes charbons, les échantillons non lavés contenant de fortes quantités de soufre total et de soufre pyritique. Ils ont trouvé que le lavage, avec la réduction des teneurs en cendres et en sulfure, augmente la tendance à l'échauffement spontané. D'après ces auteurs, la diminution de l'aptitude à l'échauffement spontané par suite de la réduction de la teneur en soufre pyritique est surcompensée par l'accroissement de la concentration en charbon pur.

De ses études de charbons sud-africains, Sevensster [26] conclut que la pyrite ne prend aucune part dans l'absorption d'oxygène. Dans un résumé des travaux réalisés au U.S. Bureau of Mines, Davis [27] écrit : « une hypothèse parfois émise est que l'oxydation des matières minérales, et particulièrement de la pyrite, peut exercer une forte influence sur l'échauffement spontané du charbon. On peut concevoir que la pyrite s'échauffe plus rapidement que le charbon lui-même vers un point critique de la courbe caractéristique des charbons et peut ainsi de façon disproportionnée accélérer l'échauffement jusqu'à ce point. Cependant, aucune des centaines de courbes obtenues pour différents charbons n'ont montré des points d'inflexion et, de ce fait, il semble douteux que la pyrite puisse exercer l'effet supposé ».

On a envisagé la possibilité que le processus de croissance de micro-organismes peut contribuer à l'échauffement qui provoque l'inflammation spontanée des charbons. Des expériences ont cependant montré que des inoculations de bactéries à des charbons n'ont donné lieu à aucune élévation de température, à moins d'ajouter également du glucose. Ces expériences ont aussi montré qu'une stérilisation partielle, par la formaline, de tas de charbon

échauffés ne retardait pas l'échauffement (Zavarzina [28]). On en a conclu que l'échauffement spontané et l'inflammation des stocks de charbon sont dus à des réactions chimiques en chaîne, et ne sont pas d'origine bactérienne.

Ces observations sur l'action bactérienne paraissent concorder avec celles de Dhar et Agarwal [29]. Ceux-ci ont mélangé du charbon avec des substances contenant des hydrates de carbone (sucre ou paille), et ont ajouté à ce mélange des échantillons de terre. Ils ont comparé les résultats obtenus avec ceux d'expériences dans lesquelles le charbon et les hydrates de carbone sont ajoutés séparément à la terre. La perte en carbone du charbon est plus grande en présence d'hydrate de carbone. On peut supposer que les hydrates de carbone servent de nourriture aux microorganismes des échantillons de terre.

On a également retenu la chaleur de mouillage comme une des causes de l'élévation dangereuse des températures. Ceci concerne spécialement les charbons peu évolués qui, après avoir été séchés, sont mis en contact avec l'eau. Cette façon de voir concorde avec les vues de Lemaire [24] selon lesquelles l'eau hygroscopique accélère, dans une certaine mesure, l'oxydation, et avec les observations de Frey [10] au sujet de points chauds qui, après une pluie, apparaissent dans des stocks de charbon.

## II. MESURE DE LA TENDANCE A L'INFLAMMATION SPONTANEE

On sait, depuis longtemps, que certains charbons sont beaucoup plus susceptibles à la combustion spontanée que d'autres. De nombreux essais ont été effectués en vue de mesurer cette tendance avant le stockage.

Certaines de ces mesures sont faites à partir de corrélations entre, d'une part, des propriétés connues ou des caractéristiques du charbon et, d'autre part, la tendance à la combustion spontanée. Olpinski [9] a observé que les charbons extraits de mines où les feux souterrains sont les plus fréquents avaient la plus forte tendance à l'inflammation spontanée. D'autres auteurs ont relié la composition pétrographique et les risques de combustion ; Marevich et Travin [30] affirment que les durains sont les plus stables, tandis que des types de combustibles, comprimés tectoniquement, de la classe des vitrains et des vitraino-fusains sont les plus oxydables. Ils notent également que des agrégats où le fusain et des charbons brillants sont au contact direct l'un de l'autre sont particulièrement « dangereux ».

Selon Nötzold [31], certains vitrains sont très enclins à l'inflammation ; cet auteur propose une théorie suivant laquelle le processus d'auto-oxydation serait le résultat d'une régénération des composés humiques qui, au cours de la fossilisation,

étaient devenus instables par la perte de gaz sous pression. De fortes teneurs en hydrogène accroissent la capacité d'absorption d'oxygène d'un charbon (Kartvelishvili [32]) et des charbons non friables sont considérés comme étant très résistants au stockage (Szadeczky-Kardoss [33]).

Des méthodes expérimentales variées ont été mises en œuvre en vue de mesurer la tendance d'un charbon à la combustion spontanée. Une de ces méthodes implique la mesure de la quantité d'oxygène absorbé par le charbon (Schmidt et Elder [34]). Skochinskii et Makarov [35] ont montré que la quantité d'oxygène absorbé par le lignite d'Emanzhelin, combustible très inflammable, était, à 25 °C, environ quatre fois la quantité absorbée par le plus stable des charbons de Lisichan ; la différence était encore plus grande à 50° et 75 °C.

Crennan [36], mesurant des vitesses d'absorption d'oxygène par des charbons australiens, trouve qu'aux deux granulométries expérimentées ( $-18+36$  B.S.S. et  $-1/4+1/8$  inch B.S.S.), les différences de granulométrie avaient peu d'effet ; par contre, l'influence de la température était appréciable, la vitesse étant plus grande à 37° qu'à 20°. Il rapporte qu'il n'y a pas de différence marquée entre les divers types de charbon. Jessen [7] et Blasquett [17], dans leurs études sur la combustion spontanée, utilisent également des méthodes impliquant l'absorption d'oxygène.

Virtala et ses collaborateurs [37] ont mesuré les tendances à la combustion spontanée de combustibles liquides et solides en déterminant l'absorption d'oxygène, le dégagement de chaleur à l'oxydation et l'indice d'iode (méthode de Wijs). Tronov et Grigor'ev [38] recommandent l'utilisation des indices d'iode des charbons comme une mesure de leur tendance à la combustion spontanée.

Chalupa et Drabek [39] s'appuient sur une combinaison de différents facteurs pour exprimer l'aptitude du charbon à l'auto-inflammation ; parmi ces facteurs, citons : la constante de vitesse d'oxydation, la quantité d'oxygène consommé, les pertes thermiques pendant l'oxydation, l'influence de la présence de gaz inertes et la composition des cendres. Ils spécifient qu'un accroissement des caractères hydrophiles augmente la vitesse d'oxydation.

D'après Roga et Ilnatowicz [40], la méthode de Kreulen [41], impliquant la détermination des « courbes d'acide humique » des charbons, peut être considérée comme donnant une indication valable de l'affinité des charbons pour l'oxygène.

Olpinski et Gabrys [42], Olpinski, Pawlikowski et Rozmurs [43], Olpinski et Pawlikowski [44] et Olpinski [45] ont mesuré la surface spécifique de 35 charbons, par adsorption d'azote à  $-195^{\circ}$  ; ils trou-

vent que, plus faible est la surface spécifique, plus faibles sont la teneur en eau hygroscopique, la densité et la tendance à l'inflammation spontanée. Ces auteurs mesurent la consommation de l'oxygène de l'air à 50-80° et trouvent que : après une période initiale de 3-4 heures, l'oxygène consommé atteint une valeur constante ; l'oxydation du charbon provoque une diminution de la résistance mécanique ; le charbon lavé s'échauffe plus facilement ; de fortes teneurs en cendres et en humidité retardent l'inflammation spontanée ; la chimisorption augmente rapidement quand la température s'élève.

D'autres techniques ont encore été mises en œuvre pour la détermination des températures d'inflammation. Oreshko [46] détermine la température à laquelle un charbon donné atteint son maximum d'augmentation de poids par chauffage en présence d'oxygène ; il définit cette température comme étant la « température d'inflammation ». Kessler [47] utilise une technique similaire. Utilisant l'appareil de Bunte et Kolmel [48], Schroeder [49] détermine des températures d'inflammation. Elle place l'échantillon de charbon dans un tube vertical en quartz, chauffé électriquement ; de l'air ou de l'oxygène chaud traverse l'échantillon. L'auteur mesure les températures dans la charge et retient celle à laquelle la masse s'enflamme par suite de l'échauffement spontané.

Schroeder [49] trouve que des couches plus minces de charbon, des charbons de granulométrie plus fine et l'emploi d'oxygène plutôt que d'air donnent une température d'inflammation plus basse. Cette température augmente d'abord linéairement en fonction de la diminution des indices de matières volatiles jusqu'à des indices de l'ordre de 15-18, puis augmente beaucoup plus rapidement avec l'abaissement ultérieur des indices. Des échantillons de charbons frais ont des températures d'inflammation plus basses que des échantillons de charbons oxydés ; des charbons ayant une forte tendance à la combustion spontanée donnent des températures d'inflammation plus basses que les autres. Ainsi, par des mesures convenables sur des échantillons de charbon frais, les aptitudes relatives à la combustion spontanée peuvent être évaluées.

Olpinski [9] [50] utilise une méthode (Sebastian et Mayers [51]) semblable en principe et, d'après les résultats de quelque 3.000 déterminations, tire des conclusions identiques.

Toledo [22] utilise deux méthodes basées sur les principes généraux de la détermination des températures d'inflammation. Dans la première méthode, il place un échantillon de charbon dans un tube chauffé à 150° et force de l'air sec au travers à un débit de 10 litres/h ; le charbon est considéré comme non dangereux, d'oxydation moyenne ou

dangereux, suivant que la température diminue, s'élève légèrement jusqu'à une valeur constante ou s'élève jusqu'à l'inflammation. Dans la seconde méthode, il chauffe l'échantillon de charbon suivant une loi de 7°/min, dans un courant (10 litres/h) d'oxygène sec et enregistre comme « flash point » la température à laquelle on détecte la première particule de charbon portée au rouge.

D'autres variantes des méthodes de détermination du point d'inflammation ont été proposées. Un mélange de charbon et d'agent oxydant, tel le nitrate de soude, est soumis à un traitement à l'air chaud et des mesures de température sont faites à l'entrée de l'air et en des points bien déterminés de la charge (Veselovskii et Terpogosoïa [52]). La température d'inflammation ainsi mesurée est considérée comme donnant une indication valable de la tendance à l'inflammation spontanée.

Budryk [53] met en œuvre un mélange de poussières de charbon et de nitrite de soude. Il obtient une bonne corrélation entre les teneurs en matières volatiles des charbons et leur température d'inflammation. Cependant, contrairement aux résultats de Marevich et Travïn [30], il trouve que le vitrain et le durain ont pratiquement les mêmes températures d'inflammation. Il note, en outre, que les charbons non oxydés ont des températures d'inflammation du même ordre de grandeur.

Orleanskaya [54] utilise également un mélange de nitrite de soude et de charbon et effectue, parallèlement, des expériences de contrôle sur les charbons sans agent oxydant. Il élève la température des échantillons de 5°/min et enregistre, au moyen d'un thermocouple, la température à l'instant de l'auto-inflammation. Il conclut que la température d'inflammation est abaissée par l'oxydation atmosphérique qui intervient lors de l'extraction ou d'autres expositions à l'air. Il note que les agents oxydants abaissent la température d'inflammation de 25-40° pour un charbon qui s'oxyde facilement, mais seulement de 1-5° pour un charbon qui s'oxyde difficilement.

Zashkvara et Krym [55] utilisent une technique identique pour la détermination des températures d'inflammation et concluent que les valeurs obtenues de cette façon sont plus basses pour des charbons peu évolués et plus hautes pour des charbons fortement évolués. D'autre part, la température d'inflammation diminue avec l'accroissement des durées de stockage ou d'oxydation ; à ce point de vue, un charbon qui, après une durée de stockage donnée, accuse le moins de variation de la température d'inflammation est aussi le plus résistant au vieillissement.

Orleanskaya [56] décrit également une technique basée sur la diminution des températures d'inflammation ; cette diminution est provoquée par une oxy-

dation préalable par l'eau oxygénée. Il conclut qu'une diminution inférieure à 10° indique un charbon « sûr », tandis qu'une diminution de 20-50° indique un charbon « dangereux ».

Skochinskii et collaborateurs [57] utilisent un appareillage d'analyse thermique différentielle dans lequel l'échantillon de charbon est chauffé en présence d'oxygène (air ?).

Un calorimètre adiabatique a été construit et utilisé par Elder et ses collaborateurs [25] pour l'étude de la tendance comparée de certains charbons à l'échauffement spontané. Ils ont examiné de nombreux charbons de rangs variés et concluent que l'aptitude à l'échauffement spontané dépend des facteurs suivants : a) rang — plus le rang diminue, plus la tendance à l'échauffement augmente ; b) température — l'échauffement augmente très rapidement quand la température augmente ; c) la quantité d'oxygène qu'il a déjà absorbé, la vitesse de réaction, diminuant rapidement pour les durées de stockage et des quantités d'oxygène consommées croissantes ; d) concentration en oxygène — la vitesse d'oxydation est proportionnelle à la puissance 0,66 de la concentration en oxygène en contact avec le charbon ; e) surface exposée — la vitesse est proportionnelle à la racine cubique de la surface et f) humidité et teneurs en cendres du charbon — les cendres apparaissent comme un diluant inerte diminuant la tendance relative à l'échauffement, la présence d'une forte teneur en humidité provoquant également une diminution de cette tendance grâce à la chaleur latente de vaporisation et la forte chaleur spécifique de l'eau.

Doornum [58] utilise également un calorimètre adiabatique pour mesurer l'aptitude à la combustion spontanée. Il applique des méthodes de calcul qui permettent de juger des meilleures dispositions à prendre pour le stockage de charbons de caractéristiques données.

Tanaka et Yamasaki [59] utilisent un simple calorimètre pour mesurer la chaleur dégagée quand des charbons dégazés, à surface « fraîche », sont mis au contact d'air humide.

Bogoyavlenskii et Petrenko [60] concassent le charbon jusqu'à 1,5 mm, le scellent dans une bombe d'acier sous une pression initiale en oxygène de 4 atm et le portent à la température de l'eau bouillante. Ils jugent de sa résistance à l'oxydation par la longueur de la période d'induction (période sans formation de méthane, d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone) et par la vitesse de la réaction après cette période d'induction. Les temps des périodes d'induction vont de 7 min pour un lignite à 120 min pour un anthraciteux et les vitesses de réaction se traduisent par des chutes de pression allant de 0,0125 à 0,0019 atm respectivement, pour les mêmes charbons.

### III. PREVENTION DE L'ALTERATION

La protection d'un stock de charbon peut être considérée sous deux aspects, la prévention de l'oxydation et celle de la combustion spontanée n'étant pas nécessairement synonymes. Si on désire se prémunir uniquement contre l'auto-inflammation, une des techniques est d'assurer une bonne ventilation. Ceci provoque une faible oxydation mais la chaleur produite est éliminée et on évite toute élévation de température pouvant conduire à l'inflammation.

Dans de nombreux cas et si les possibilités existent, il est souhaitable de prévenir également l'oxydation du charbon pour se prémunir, non seulement contre la combustion spontanée, mais également contre la diminution du pouvoir calorifique, du pouvoir cokéfiant, etc. Beaucoup d'études ont été publiées sur les techniques permettant d'éviter l'accès de l'oxygène : stockage en tas compact ou en couches, tas couverts, stockage sous eau, etc., et il existe de nombreux résumés de ces techniques (Schmidt [2], Scott [3], Toledo [22], Allen et Parry [61], Bodmer [62], Goodman et coll. [63], Clark et Walker [64]).

L'inhibition de l'oxydation par l'addition de faibles quantités de certaines substances (antioxydants) a rencontré un succès marquant dans le cas du caoutchouc et du pétrole, mais n'a guère retenu l'attention en ce qui concerne le stockage du charbon. Les motifs sont les suivants : le charbon est un solide hétérogène et l'application d'une substance protectrice convenable et en quantité suffisante sur la surface de particules aussi friables constitue un problème ; il y a aussi le fait que le prix du traitement ne peut dépasser quelques francs à la tonne. Néanmoins, il semble que l'utilisation d'antioxydants puisse offrir des possibilités.

Gillet et Fastré [65] ont trouvé que le charbon traité par une solution d'hydroquinone à 3 % et exposé ensuite à l'air gardait un rapport H/C et O/C pratiquement constant pendant 24 jours, tandis qu'un charbon non protégé montrait une diminution sensible du rapport H/C et un accroissement marqué du rapport O/C.

Skochinskii et Makarov [66] ont étudié les effets de l'addition de certaines substances « antipyrrogéniques ». Ils ont essayé 1) de l'air contenant 1,76 % de sulfure d'hexafluorure ; 2) des solutions aqueuses à base de chlorure de calcium, de silicate de soude et de bicarbonate de calcium ; 3) des suspensions de bicarbonate de calcium dans l'eau. D'après les auteurs, ces substances diminueraient considérablement la quantité d'oxygène adsorbé par le charbon ; ils signalent en outre qu'une « eau ultra-dure » additionnée de bicarbonate de calcium donne des résultats satisfaisants dans la lutte contre l'inflammation.

Grigor'ev [67] a étudié l'effet de l'addition de tétrachlorure de carbone à de l'oxygène passant sur

du charbon. Il trouve qu'il n'y a pas d'inhibition, mais que le tétrachlorure joue le seul rôle d'agent inerte.

Orléanskaya [54] signale que le traitement du charbon par des solutions aqueuses diluées d'agents tensio-actifs abaisse la température d'inflammation. Toutefois, certains agents tensio-actifs ont un effet opposé et sont inhibiteurs de l'auto-inflammation.

Au cours de recherches effectuées par Terpogossova [68], des produits pétroliers, leurs émulsions, des acides gras, de l'hydroxyde calcique et « d'autres substances » ont été examinés en fonction de leur action inhibitrice de l'oxydation du charbon. Tous les produits pétroliers et leurs émulsions protègent le charbon, mais les autres substances sont « moins effectives ».

Yohe et coll. [69] ont immergé des échantillons de 10 g d'un charbon de la couche n° 6 de l'Illinois, territoire de Franklin, dans une solution à 5 % d'un antioxydant en solution dans l'éther. Après essorage et évaporation de l'éther, ils ont mesuré le volume d'oxygène absorbé par l'échantillon, pendant une période de plusieurs jours. Des essais de comparaison ont été effectués sur des échantillons traités de la même façon à l'éther, mais sans antioxydant. Les antioxydants suivants ont été expérimentés : hydroquinone, 2-4-6-tritertbutylphénol, diphenylamine, N-nitrosodiphenylamine et le 2,2-bis-(4-hydroxyphényl) propane ; toutes ces substances sont connues pour leurs propriétés antioxydantes. Dans d'autres essais ils ont essayé une cire paraffinique commerciale. Aucun de ces antioxydants ne protège le charbon de façon satisfaisante. De tous ces additifs, c'est la paraffine qui inhibe le plus l'absorption d'oxygène, probablement par la formation d'une pellicule sur les surfaces des particules du charbon.

Il est intéressant de noter qu'un procédé de traitement des gaillettes en vue de prévenir leur altération a été breveté (Marmaduke [70]) ; il implique le recouvrement de la surface par une pellicule cireuse.

### IV. MESURE DU DEGRE D'OXYDATION

Il est important de pouvoir déterminer le degré d'altération ou d'oxydation du charbon.

Plusieurs méthodes ont été proposées (Kramers [71]), mais la plupart sont qualitatives et n'ont de valeur pratique que si l'on peut comparer les résultats à ceux que donnent des échantillons frais du même charbon. On sait, par exemple, que les propriétés plastifiantes et cokéfiantes de plusieurs charbons peuvent être fortement modifiées par une altération tellement faible qu'on ne peut la détecter analytiquement (Schmidt, Elder et Davis [72], Schmidt [2]).

C'est pourquoi on a envisagé de déterminer le degré d'altération ou d'oxydation par la mesure de

propriétés plastiques. Il faut considérer ces « déterminations » comme qualitatives. Elles ne sont utilisées que pour établir la comparaison entre un charbon frais qui donne des résultats satisfaisants, dans un four à coke par exemple, et le même charbon, altéré au point de poser des problèmes techniques (poussée et difficultés de défournement) et de conduire à l'obtention d'un coke de mauvaise qualité.

D'après Schmidt [73], Schmidt, Elder et Davis [72], Rees et Wagner [74], une diminution marquée du pouvoir agglutinant est une des indications les plus certaines de l'oxydation du charbon. Il en est ainsi de l'indice de gonflement (free swelling index), A.S.T.M. [75], qui tombe rapidement pour des charbons oxydés (Rees et Wagner [74]) : en raison de la facilité et de la rapidité de cette détermination, on l'utilise dans de nombreuses cokeries pour juger de l'état d'un charbon. La « fluidité », telle qu'elle est mesurée au plastomètre de Gieseler, donne des indications dans le même sens (Rees et coll. [76]). L'emploi du dilatomètre (Casamassina et Meo [77]) a également été envisagé.

Des variations dans les quantités de sous-produits obtenus (Marshall et Draycott [78], Bastick [79]) et une détérioration des propriétés physiques du coke produit sont aussi citées comme mesures sensibles du degré d'oxydation d'un charbon (Schmidt, Elder et Davis [72]).

Brewer et coll. [80], après une étude poussée des effets de l'oxydation sur les propriétés cokéfiantes du charbon, notent que : « De toutes les propriétés passées en revue, les meilleurs critères permettant de juger du degré d'oxydation d'un charbon semblent être la mesure et l'indice d'agglutination, le rendement en goudron et les propriétés mécaniques du coke ».

Onusaitis et Khrisanfova [81] signalent que des mesures de conductivité électrique sur des échantillons de coke permettent de juger du degré d'oxydation des charbons de départ.

Des variations dans la capacité d'absorption des charbons vis-à-vis des gaz ou des vapeurs ont été mises en corrélation avec le degré d'oxydation des charbons. Lamba et Ettinger [82] montrent que la surface du charbon frais est lyophobic vis-à-vis de l'eau ; elle devient lyophilique par l'oxydation. Dès lors au fur et à mesure que la surface s'hydrate, il y a une réduction marquée de la capacité d'absorption du méthane. On peut mettre cet effet en relation avec les observations faites par Zagrebeltaya [83] dans ses travaux sur l'étude des facteurs influençant la densité en vrac du charbon (voir original).

Les effets notés par Sun [84] dans son étude sur la flottation des charbons paraissent aussi être liés au changement de la nature lyophobic en lyophilique de la surface dans le processus d'oxydation.

Utilisant une huile de pétrole légère, il trouve que la flottabilité est peu affectée (améliorée occasionnellement) par une oxydation superficielle à basse température, mais qu'elle diminue progressivement par une oxydation plus poussée. Cet effet est attribué à l'accumulation, sur la surface du charbon, de produits d'oxydation insolubles dans l'eau.

Gogotidze et Plaksin [85] signalent également que la flottabilité des charbons est légèrement, mais régulièrement altérée par le stockage à l'air, et qu'elle peut être rendue nulle par traitement au permanganate de potassium. Cependant, la flottabilité peut être partiellement ou complètement rétablie, en faisant bouillir le charbon dans de l'eau, en le chauffant dans le vide à 40-60° ou en réduisant chimiquement sa surface par la benzidine en solution dans la soude caustique à 1 %.

Vologdin et Kamendrovskaya [86] et Vologdin [87] proposent une méthode permettant de déterminer le degré d'oxydation des charbons d'après son action sur des solutions de l'ion ferrique. Ils affirment que l'ion ferrique est réduit, mais non absorbé par des charbons non oxydés, tandis que pour des charbons oxydés, il y a uniquement adsorption. Cependant, dans des travaux ultérieurs, Grigor'ev et Plekhanova [88] signalent que cette méthode n'est pas sûre et que le degré d'oxydation de charbons de Kuznetsk ne peut être déterminé ni par l'action du chlorure ferrique ni par celle du sulfate ferrique.

Thomas et coll. (Thomas [89], Walton et coll. [90]) trouvent que la charge électrostatique acquise par un courant de fines particules de charbon après contact avec une surface métallique dépend du degré d'oxydation du charbon et ils utilisent cet effet comme base d'un instrument permettant des contrôles industriels.

Bangham et Dryden [91] observent que l'oxydation provoque une augmentation de la chaleur de mouillage par le méthanol et un accroissement de la différence existant entre les chaleurs de mouillage du méthanol et de l'éthylènediamine. L'augmentation de la chaleur de mouillage de l'éthylènediamine serait due à la chaleur provoquée par la réaction des groupes carboxyles formés pendant l'oxydation. Podbel'skii [92] décrit une méthode basée sur l'absorption des vapeurs de pyridine, dans un thermostat. Une méthode basée sur la mesure de la luminescence d'extraits alcool-benzène de charbon a été publiée (Men'shchikov et Rozmanova [93]). L'oxydation provoque de tels changements dans les constituants organiques que, au fur et à mesure que le processus d'oxydation progresse, l'intensité et la longueur d'onde de la luminescence varient, la longueur d'onde se déplaçant, dans le spectre, vers la fin du violet.

Bien qu'elle n'ait reçu que peu d'application dans le domaine de l'oxydation, la détermination

directe des groupements acides présents dans le charbon paraît présenter de l'intérêt sous ce rapport. Les méthodes qui peuvent être appliquées sont la titration à l'aminoéthoxyde de sodium, telle qu'elle est employée par Brooks et Maher [94] [95], et la titration hydroxyde de sodium-carbonate de sodium proposée par Uporova et Rafikov [96].

Kawana et Sato [97] trouvent que l'oxydation par l'air d'un lignite augmente sa capacité d'adsorption vis-à-vis d'ions  $UO_2^{++}$  d'une solution de  $UO_2(NO_3)_2$ ; elle passe de 0,83 à 12,12 mg/g.

La détermination des variations de composition chimique peut être intéressante pour suivre une oxydation intense. Zabavín et coll. [98] ont publié des analyses de divers charbons du Bassin de Kuznetsk soumis à différents degrés d'altération naturelle.

Plusieurs chercheurs ont appliqué l'indice de permanganate à la détermination du degré d'oxydation du charbon. Cet indice est le nombre de centimètres cubes de N-permanganate de potasse, réduits par 0,5 g d'un charbon, sans cendres, traité par la pyridine à 100 °C, pendant une heure (Heathcoat [99]). D'après Khrisanfova [100], l'oxygène agit comme agent polymérisant dans l'oxydation initiale du charbon et, dans le cas de charbons agglutinants, diminue l'indice de permanganate, lequel indice n'augmente à nouveau qu'après une oxydation plus poussée.

Egorova [101] considère que les indices de permanganate peuvent être utilisés pour déterminer le degré d'oxydation des charbons et pour distinguer les charbons altérés des non-altérés. Il rapporte que, pour quelques charbons, l'indice de permanganate diminue dans le premier stade de l'oxydation et augmente ensuite rapidement dans un second stade, tandis que, pour d'autres variétés de charbon, il n'y a guère de variation dans le premier stade, mais bien une rapide augmentation dans le second.

Radspinner et Howard [102] oxydent plusieurs types de charbon bitumineux à des températures allant jusqu'à 125 °C, et pendant des temps variables. Ils déterminent les groupes carboxyliques présents par réaction avec l'acétate de calcium et titration de l'acide acétique libéré. Ils trouvent qu'une relation linéaire existe entre l'oxygène présent et les groupes carboxyliques déterminés et que cette relation permet une estimation de la surface oxydée. Ils ont trouvé également une détermination plus sensible basée sur une relation linéaire existant entre l'oxygène fixé et les oxydes de carbone dégagés lors de la décomposition thermique, à 350° dans le vide, de charbons oxydés.

Zabramnyi et Tadzhiév [103] se basent également sur les analyses de gaz dégagés lors de la carbonisation à basse température. Ils trouvent que le rapport hydrocarbures + hydrogène/oxydes de carbone  $(C_nH_m + CH_4 + H_2)/(CO_2 + CO)$  est

7,27-10,4 pour des charbons bitumineux non oxydés, mais tombe à 0,12-6,50 pour des charbons bitumineux oxydés. Le rapport quantité d'oxygène sous forme d'eau à la quantité d'oxygène sous forme d'oxydes de carbone est 3,78-4,25 pour des charbons frais et 0,27-3,89 pour des charbons oxydés.

Les variations de « la température d'inflammation » des charbons par oxydation atmosphérique permettraient, selon un certain nombre d'auteurs, d'estimer leur degré d'oxydation; cependant, il y a de telles divergences d'opinion qu'il est dangereux d'affirmer, en se basant sur des hypothèses, que les résultats obtenus sur un charbon donné peuvent être vérifiés par d'autres charbons.

Budryk [53] suggère que les charbons non oxydés ont des températures d'inflammation du même ordre de grandeur que celles des charbons oxydés; Rees et Wagner [74] ont étudié des charbons bitumineux A et C de l'Illinois à forte teneur en matières volatiles. Ils trouvent que la température d'inflammation ne varie pas de façon significative ni par stockage ni par oxydation atmosphérique. Schroeder [49] rapporte que des échantillons de charbons oxydés ont une température d'inflammation plus élevée que des charbons frais correspondants. Par contre, un certain nombre d'auteurs signalent que l'oxydation provoque l'abaissement de la température d'inflammation.

D'après Orleanskaya [56], la combustion spontanée du charbon est précédée d'une période d'oxydation à basse température accompagnée d'une diminution de la température d'inflammation. Dans des travaux ultérieurs sur la détermination des températures d'inflammation par chauffage du charbon en présence d'agents oxydants, tel le nitrite de soude, il conclut que l'oxydation initiale (par exemple, pendant l'extraction) abaisse la température d'inflammation (Orleanskaya [54]).

D'après plusieurs auteurs, bien que l'oxydation provoque une diminution de la température d'inflammation, on peut ramener le charbon à son état initial en y ajoutant de la benzidine (Zashkvara et Krym [55], Lamba et Ettinger [82], Veselovskii et Terpogosoïa [104], Veselovskii et Orleanskaya [105]). C'est ainsi qu'il est possible d'établir la comparaison des températures d'inflammation des charbons oxydés et des charbons « frais », même quand on ne dispose plus que de l'échantillon oxydé.

Zashkvara et Krym [55], basant leurs travaux sur ceux de Veselovskii et Orleanskaya [106] considèrent que l'addition de benzidine, en ramenant la température d'inflammation du charbon à sa valeur la plus élevée, établit le charbon dans un état de « 0 % d'oxydation »; le traitement d'un échantillon par le peroxyde d'hydrogène, qui abaisse la température d'inflammation à sa valeur la plus basse,



établit l'état « 100 % d'oxydation ». Le degré d'oxydation d'un échantillon peut ainsi s'évaluer comme un pourcentage de l'état d'oxydation.

Farenden et Spencer [107], expérimentant un charbon faiblement cokéfiant du Yorkshire, l'oxyde en fluidisé, par l'air à 150°. Des analyses d'échantillons extraits périodiquement montrent une relation linéaire entre le volume spécifique et la teneur en hydrogène ( $V = 0,046H + 0,527$ ) et indiquent qu'une telle relation peut être généralisée dans l'étude de l'oxydation d'un charbon.

La présence de soufre de sulfates dans un charbon est, en général, une indication que le charbon a subi une ambiance oxydante. Rees et Kalinowski [108] montrent que des charbons stockés pendant 4 à 5 années à 50-32° gagnent, en moyenne, 330 % en soufre de sulfates, tandis qu'ils perdent seulement 2,29 % en pouvoir calorifique.

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES (3)

- [1] R.A.A. TAYLOR. — « Le stockage du charbon à des fins industrielles », *J. Inst. Fuel*, 1941, vol. 14, p. 144/147.
- [2] L.D. SCHMIDT. — « Variations des propriétés du charbon comme suite au stockage » dans *Chemistry of Coal Utilization* de H.H. Lowry, 1945, vol. 1, chap. 18, p. 627/676. John Wiley and Sons N. Y.
- [3] G.S. SCOTT. — « Feux de mines anthraciteuses : leur comportement et leur contrôle », *U.S. Bureau of Mines*, 1944. Bulletin 455, 206 p.
- [4] G. SANCHEZ MARCO. — « Oxydation spontanée du charbon », *Combustibles*, 1947, vol. 7, p. 124/132 et 163/170; *Chem. Abstr.*, 1948, vol. 42, col. 7043 f.
- [5] S.L. CHAKRAVORTY. — « Problèmes de l'oxydation spontanée du charbon », *Indian Mining J.*, 1955, vol. 3, n° 9, p. 117/121, 116; *Chem. Abstr.*, 1956, vol. 50, col. 8165 b.
- [6] S.R. RAFIKOV. — « Oxydation des composés organiques. X. Mécanisme et processus de l'autooxydation et combustion spontanée du charbon », *Izvest. Akad. Nauk Kazakh. U.R.S.S., Ser. Khim.*, 1956, n° 9, p. 75/91; *Chem. Abstr.*, 1956, vol. 50, col. 14206 c.
- [7] H.E. JESSEN. — « Inflammation spontanée du charbon », *Gasteknikeren*, 1943, vol. 32, p. 463/471, 481/486; *Chem. Abstr.*, 1945, vol. 39, col. 1746<sup>2</sup>.
- [8] R.H. ELLIS. — « Préservation des stocks de charbons contre les feux communicatifs », *Ind. Heating*, 1943, vol. 10, p. 206, 208, 210, 216.
- [9] W. OLPINSKI. — « Études sur la détermination de l'inflammation spontanée du charbon », *Przeglad Chem.*, 1948, vol. 6, p. 258/261; *Chem. Abstr.*, 1949, vol. 43, col. 9411 e.
- [10] W.A. FREY. — « Le vieillissement du charbon », *Oel u. Kohle*, 1943, vol. 39, p. 603-615.
- [11] J.H. CHALK. — « Utilisation de mélanges de poussières et de fines », *Brit. Coal Utilization Research Association. Problems in the utilization of small coals*, 1944, p. 187/192; *Chem. Abstr.*, 1945, vol. 39, col. 4212<sup>3</sup>.
- [12] W. LANGE et W. WINZEN. — « Oxydation, altération et inflammation spontanée des charbons bitumineux », *Brennstoff-Wärme-Kraft*, 1954, vol. 6, p. 382/385.
- [13] V.F. ORESHKO. — « Oxydation des composants pétrographiques des charbons riches en durain », *Doklady Akad. Nauk U.R.S.S.*, 1951, vol. 81, p. 663/666; *Chem. Abstr.*, 1952, vol. 46, col. 9826 b.
- [14] C. STAEMMLER. — « L'auto-inflammation des lignites et la détermination des teneurs en fer et en soufre », *Bergbau Techn.*, 1954, vol. 4, p. 274/277; *Chem. Abstr.*, 1954, vol. 48, col. 11757 d.
- [15] A. ROMWALTER. — « Auto-inflammation de charbons hongrois », *Magyar Techn.*, 1947, vol. 2, p. 21/22; *Chem. Abstr.*, 1947, vol. 41, col. 7753 i.
- [16] H. MIGDALSKI. — « Inflammation spontanée d'anthracites », *Bergbau Techn.*, 1956, vol. 6, p. 364/370; *Chem. Abstr.*, 1956, vol. 50, col. 17381 e.
- [17] D.R. BLASKETT. — « Echauffement spontané du charbon », *Australia (South) Dep. of Mines. Mining Review*, 1948, n° 86, p. 60/79; *Chem. Abstr.*, 1950, vol. 44, col. 9134 b.
- [18] G.E. MAPSTONE. — « Une théorie de la combustion spontanée », *Chem. and Ind. (Londres)*, 1954, p. 658.
- [19] G.E. MAPSTONE. — « L'altération de la pyrite », *Chem. and Ind. (Londres)*, 1954, p. 577/578.
- [20] A. COLLET. — « Notes minéralogiques », *Bull. mens. Soc. Linnéenne Lyon*, 1946, vol. 15, p. 19/23; *Chem. Abstr.*, 1946, vol. 40, col. 4003<sup>6</sup>.
- [21] R.F.J. TEICHMANN. — « Oxydation des pyrites du charbon », *S. African Mining Eng. J.*, 1945, vol. 56, p. 99/103; *Chem. Abstr.*, 1946, vol. 40, col. 3583<sup>6</sup>.
- [22] F.G.M. TOLEDO. — « Combustion spontanée du charbon », *Ion*, 1954, vol. 14, p. 263/268; *Chem. Abstr.*, 1954, vol. 48, col. 12389 i.
- [23] N. BERKOWITZ et H.G. SCHEIN. — « Chaleur de mouillage et inflammation spontanée du charbon », *Fuel*, 1951, vol. 30, p. 94/96.
- [24] E. LEMAIRE. — « Détermination des tendances à l'inflammation spontanée des stocks de charbons », *Génie Civil*, 1943, vol. 120, p. 269/270.
- [25] J.L. ELDER, L.D. SCHMIDT, W.A. STEINER et J.D. DAVIS. — « Les tendances à l'inflammation spontanée des charbons », *U.S. Bur. of Mines. Tech. Paper n° 681*, 1945, 24 p.
- [26] P.G. SEVENSTER. — « Les caractéristiques de l'adsorption d'oxygène par des charbons sud-africains », *J. Chem. Met. Mining Soc. South Africa*, 1952, vol. 53, p. 163/176.
- [27] J.D. DAVIS. — « Dilatation à la carbonisation et oxydation du charbon », *Bureau of Mines. Coal Carbonization Laboratory, 1944-1945, Am. Gas Assoc. Proc.*, vol. 27, p. 426/436.
- [28] N.B. ZAVARZINA. — « Signification du processus biologique dans l'échauffement spontané des stocks de charbon », *Mikrobiologiya*, 1956, vol. 25, p. 200/207; *Chem. Abstr.*, 1956, vol. 50, col. 12439 i.
- [29] N.R. DHAR et C.P. AGARWAL. — « Oxydation du charbon enterré avec ou sans matières organiques facilement oxydables », *Proc. Natl. Acad. Sci. India*, 1952, vol. 21 A, p. 273/278; *Chem. Abstr.*, 1954, vol. 48, col. 12353 f.

(3) Les titres sont donnés uniquement en français.

- [30] N.V. MAREVICH et A.B. TRAVIN. — « Tendances à la combustion spontanée de types pétrographiques des alluvions de Prokop'evsk du Kuzbass ». *Izvest. Akad. Nauk U.R.S.S. Otdel Tekh. Nauk*, 1953, p. 1110/1117; *Chem. Abstr.*, 1954, vol. 48, col. 2343 h.
- [31] E. NOETZOLD. — « Recherches sur la combustion spontanée du charbon du point de vue pétrographique ». *Glückauf*, 1940, vol. 76, p. 381/388, 393/397.
- [32] G.A. KARTVELISHVILI. — « Inflammation spontanée de charbon de Tkivibili ». *Ougol*, 1946, vol. 21, p. 34/35; *Chem. Abstr.*, 1947, vol. 41, col. 4291 b.
- [33] E. SZADECKZY-KARDOSS. — « Combustion spontanée et décomposition du charbon du point de vue pétrographique ». *Banyasz. Es Kohasz. Lapok*, 1944, vol. 77, p. 241/247, 253/260; *Chem. Abstr.*, 1948, vol. 42, col. 2081 a.
- [34] L.D. SCHMIDT et J.L. ELDER. — « Oxydation atmosphérique du charbon à température modérée ». *Ind. Eng. Chem.*, 1940, vol. 32, p. 249/256.
- [35] A.A. SKOCHINSKII et S.Z. MAKAROV. — « Adsorption sélective et méthodes chimiques visant à combattre les feux de mine dus à la combustion spontanée des charbons ». *Bull. Acad. Sci. U.R.S.S. Classe Sci. Tech.*, 1939, n° 1, p. 21/38; *Chem. Abstr.*, 1940, vol. 34, col. 8284<sup>9</sup>.
- [36] J.M. CRENNAN. — « Oxydation et inflammation spontanée des lignites ». *Australia (South) Dept. Mines. Mining Review*, 1950, n° 93, p. 70/75; *Chem. Abstr.*, 1954, vol. 48, col. 9041 e.
- [37] V. VIRTALA, S. OKSANEN et F. FRILUND. — « L'inflammation spontanée. Méthodes pour la détermination de la tendance à l'inflammation spontanée ». *Valtion Tek. Tutkimuslaitos, Julkaisu*, 1949, vol. 14, 57 p.; *Chem. Abstr.*, 1952, vol. 46, col. 7770 i.
- [38] B.V. TRONOV et M.Y. GRIGOR'EV. — « Le mécanisme de l'oxydation du charbon par l'oxygène de l'air et les causes de leur combustion spontanée. L'indice de permanganate ». *Izvest. Tomsk Ind. Inst.*, 1940, vol. 60, n° 3, p. 46/49; *Chem. Abstr.*, 1943, vol. 37, col. 10297.
- [39] V. CHALUPA et V. DRABEK. — « Une méthode de détermination de la tendance des charbons à l'inflammation spontanée ». *Uhli*, 1955, vol. 5, p. 310/319; *Chem. Abstr.*, 1956, vol. 50, col. 1289 f.
- [40] B. ROGA et M. IHNATOWICZ. — « Oxydation du charbon et détermination des courbes d'acides humiques par la méthode de Kreulen ». *Prace Głównego Inst. Gornictwa Komun*, 1951, n° 82, 14 p.; *Chem. Abstr.*, 1952, vol. 46, col. 11629 d.
- [41] J.W. KREULEN. — « La détermination de la température d'inflammation et la courbe acide humique du charbon ». *Fuel*, 1934, vol. 13, p. 55/59.
- [42] W. OLPINSKI et P. GABRYS. — « Inflammation spontanée des charbons bitumineux. I. Effet de l'inflammation spontanée des charbons sur leur pouvoir adsorbant vis à vis de l'azote et de l'oxygène ». *Prace Głównego Inst. Gornictwa Komun*, 1953, n° 139, p. 4/13; *Chem. Abstr.*, 1954, vol. 48, col. 4803 e.
- [43] W. OLPINSKI, T. PAWLIKOWSKI et J. ROZMUS. — « Inflammation spontanée des charbons bitumineux. II. Variations dans la composition de l'atmosphère de charbons à la température du début d'inflammation spontanée ». *Prace Głównego Inst. Gornictwa Komun*, 1953, n° 139, p. 13/20; *Chem. Abstr.*, 1954, vol. 48, col. 4803 g.
- [44] W. OLPINSKI et T. PAWLIKOWSKI. — « Inflammation spontanée des charbons bitumineux. III. Recherches du processus d'inflammation spontanée à l'échelle d'une station d'essai ». *Prace Głównego Inst. Gornictwa Komun*, 1953, n° 139, p. 20/31; *Chem. Abstr.*, 1954, vol. 48, col. 4803 h.
- [45] W. OLPINSKI. — « Inflammation spontanée des charbons bitumineux. IV. Mécanisme d'oxydation à basse température et évaluation à la lumière des recherches précédentes de la tendance des charbons à l'inflammation spontanée ». *Prace Głównego Inst. Gornictwa Komun*, 1953, n° 139, p. 32/34; *Chem. Abstr.*, 1954, vol. 48, col. 4804 a.
- [46] V.F. ORESHKO. — « Température d'inflammation des charbons ». *Doklady Akad. Nauk U.R.S.S.*, 1950, vol. 71, p. 331/333; *Chem. Abstr.*, 1950, vol. 44, col. 10295 e.
- [47] M.F. KESSLER. — « L'oxydation du charbon ». *Uhli*, 1955, vol. 5, p. 342/347; *Chem. Abstr.*, 1956, vol. 50, col. 10373 i.
- [48] K. BUNTE et A. KOELMEL. — « Température d'inflammation du coke ». *Gas u. Wasserfach*, 1922, vol. 65, p. 592/594; *Chem. Abstr.*, 1923, vol. 17, p. 335.
- [49] H. SCHROEDER. — « Le comportement des charbons soumis à l'action d'un courant d'oxygène chaud ». *Brennstoff-Chemie*, 1954, vol. 35, p. 14/23.
- [50] W. OLPINSKI. — « Analyse des résultats provenant de détermination de l'inflammation spontanée des charbons ». *Prace Głównego Inst. Gornictwa Komun*, 1952, n° 130, 9 p.; *Chem. Abstr.*, 1954, vol. 48, col. 14155 g.
- [51] J.J.S. SEBASTIAN et M.A. MAYERS. — « Réactivité du coke. Détermination par la technique modifiée du point d'inflammation ». *Ind. Eng. Chem.*, 1937, vol. 29, p. 1118/1124.
- [52] V.S. VESELOVSKII et E.A. TERPOGOSOVA. — « La température d'inflammation des charbons, caractéristiques de leur tendance à l'auto-inflammation ». *Izvest. Akad. Nauk U.R.S.S. Otdel Tekh. Nauk*, 1950, p. 1204/1211; *Chem. Abstr.*, 1952, vol. 46, col. 1227 d.
- [53] W. BUDRYK. — « Tendance des charbons à la combustion spontanée à la lumière des récentes découvertes scientifiques ». *Przegląd Gorniczy*, 1952, vol. 8, (39), p. 443/446; *Chem. Abstr.*, 1954, vol. 48, col. 14157 a.
- [54] G.L. ORLEANSKAYA. — « L'oxydation comme facteur d'inflammation spontanée du charbon ». *Izvest. Akad. Nauk U.R.S.S. Otdel Tekh. Nauk*, 1950, p. 1071/1079; *Chem. Abstr.*, 1951, vol. 45, col. 8739 b.
- [55] V.G. ZASHKVARA et E.S. KRYM. — « Contrôle du degré de l'oxydation des charbons cokéfiant ». *Izvest. Akad. Nauk U.R.S.S. Otdel Tekh. Nauk*, 1953, p. 1819/1825; *Chem. Abstr.*, 1955, vol. 49, col. 7225 i.

- [56] G.L. ORLEANSKAYA. — « Découvertes de points d'inflammation spontanée des charbons dans les mines. *Izvest. Akad. Nauk U.R.S.S. Otdel Tekh. Nauk*, 1952, p. 877/883; *Chem. Abstr.*, 1953, vol. 47, col. 8343 a.
- [57] A.A. SKOCHINSKII, S.Z. MARAKOV et T.V. RODE. — « Une méthode différentielle pour l'évaluation des risques de combustion spontanée des charbons et quelques résultats d'application ». *Bull. Acad. Sci. U.R.S.S. Classe Sci. Tech.*, 1944, p. 29/41; *Chem. Abstr.*, 1945, vol. 39, col. 1974<sup>1</sup>.
- [58] G.A.W. VAN DOORNUM. — « L'échauffement spontané du charbon ». *J. Inst. Fuel*, 1954, vol. 27, p. 482-495.
- [59] M. TANAKA et T. YAMASAKI. — « Dégagement de chaleur par le charbon au premier stade de la combustion spontanée ». *J. Mining Inst. Japan*, 1955, vol. 71, p. 633/637; *Chem. Abstr.*, 1956, vol. 50, col. 17380 b.
- [60] V.V. BOGOYAVLENSKII et V.G. PETRENKO. — « La détermination du degré de résistance des charbons à l'oxydation ». *Koks i Khimia*, 1957, p. 3/7; *Chem. Abstr.*, 1957, vol. 51, col. 9125 e.
- [61] R.R. ALLEN et V.F. PARRY. — « Stockage de charbons jeunes ». *U.S. Bureau of Mines. R.I. 5034*, 1954, 31 p.
- [62] G. BODMER. — « Modifications du charbon lors du stockage ». *Schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfach. Monatsbull.*, 1941, vol. 21, p. 101/110.
- [63] J.B. GOODMAN, V.F. PARRY et W.S. LANDERS. — « Stockage de poussier de charbon sub-bitumineux ». *U.S. Bureau of Mines. R.I. 3915*, 1946, 37 p.
- [64] L.J. CLARK et J.H. WALKER. — « Le stockage du charbon et du coke dans l'industrie gazière ». *Inst. Gas Engineers. Copyright Pub.*, 1951, n° 386, 50 p.; *Gas World*, 1951, vol. 133, p. 616/622.
- [65] A. GILLET et M.L. FASTRE. — « Etude des variations qui se produisent dans le charbon exposé à l'air ». *Bull. Soc. Chim. Belges*, 1944, vol. 53, p. 83/96.
- [66] A.A. SKOCHINSKII et S.Z. MAKAROV. — « Recherches de méthodes d'adsorption sélective et de méthodes chimiques en vue de combattre les feux de mine dus à la combustion spontanée des charbons ». *Bull. Acad. Sci. U.R.S.S. Classe Sci. Tech.*, 1939, n° 2, p. 5/22; *Chem. Abstr.*, 1940, vol. 34, col. 8285<sup>1</sup>.
- [67] M.Y. GRIGOR'EV. — Le mécanisme de l'oxydation du charbon par l'oxygène de l'air et les causes de sa combustion spontanée. XII. L'effet du tétrachlorure de carbone sur l'oxydation des charbons. *Izvest. Tomsk. Ind. Inst.*, 1940, vol. 60, n° 3, p. 57/59; *Chem. Abstr.*, 1943, vol. 37, col. 1030<sup>1</sup>.
- [68] E.A. TERPOGOSOVA. — « Facteurs empêchant l'oxydation des charbons bitumineux à basse température ». *Izvest. Acad. Nauk U.R.S.S. Otdel Tekh. Nauk*, 1954, n° 4, p. 147/151; *Chem. Abstr.*, 1955, vol. 49, col. 4968 i.
- [69] G.R. YOHE, R.H. ORGANIST et M.W. LANDSFORD. — « Absorption de l'oxygène par le charbon. Les effets de basses températures et des anti-oxydants ». Résultats non publiés. *Illinois State Geological Survey Circular 201*, 1951-1952. I. *Mineral fuels*, GRY-2, 21 p.
- [70] R.C. MARMADUKE. — « Traitement des gaillettes en vue d'empêcher la dégradation résultant de l'altération atmosphérique et des manutentions ». *U.S. Patent 2.184.621*, 1939, 26 décembre.
- [71] W.J. KRAMERS. — « Action de l'oxygène sur le charbon à température modérée. *Bull. Brit. Coal Util. Res. Assoc.*, 1946, vol. 10, n° 12, p. 395/404.
- [72] L.D. SCHMIDT, J.L. ELDER et J.D. DAVIS. — « Oxydation du charbon à l'air à température modérée. Effet de l'oxydation sur les propriétés cokéfiantes de charbons représentatifs ». *Ind. Eng. Chem.*, 1940, vol. 32, p. 548/555.
- [73] L.D. SCHMIDT. — « Effets du stockage et de l'oxydation du charbon sur ses propriétés cokéfiantes ». *Iron Steel Engr.*, 1941, vol. 18, n° 3, p. 64/70.
- [74] O.W. REES et W.F. WAGNER. — « Effet de l'oxydation sur la réactivité et le gonflement d'un charbon de l'Illinois ». *Ind. Eng. Chem.*, 1943, vol. 35, p. 346/348.
- [75] A.S.T.M. — « Méthodes standards d'analyse des charbons et des coques ». Designation D 720/46: *Am. Soc. testing materials standard on coal and coke*, 1951, sept. p. 70/73.
- [76] O.W. REES, E.D. PIERRON et K.F. BURSACK. — « Effets de l'oxydation par l'air sur les propriétés plastiques des charbons mesurées au moyen du plastomètre de Gieseler ». *Trans. Illinois State Acad. Sci.*, 1955, vol. 47, p. 97/98.
- [77] G. CASAMASSIMA et F. MEO. — « L'oxydation du charbon ». *Riv. Combustibili*, Vol. 5, 1951, p. 143/155; *Chem. Abstr.*, 1951, vol. 45, col. 7774 h.
- [78] C.E. MARSHALL et A. DRAYCOTT. — « Etude préliminaire des effets de l'oxydation atmosphérique sur les quantités de produits primaires résultant de la carbonisation de certains charbons australiens ». *Fuel*, 1954, vol. 33, p. 26/41.
- [79] M. BASTICK. — « L'oxydation du charbon à basse température ». *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1954, p. 1239/1246.
- [80] R.E. BREWER, D.A. REYNOLDS, W.A. STEINER et R.D. VAN GILDER. — « Comportement à la carbonisation de charbons cokéfiantes ». *Ind. Eng. Chem.*, 1948, vol. 40, p. 1243/1254.
- [81] B.A. ONUSAITIS et A.I. KHRISANFOVA. — « Variations dans la structure colloïdale des charbons durant l'oxydation ». *Izvest. Acad. Nauk U.R.S.S., Otdel Tekh. Nauk*, 1947, p. 895/900; *Chem. Abstr.*, 1949, vol. 43, col. 3593 b.
- [82] E.G. LAMBA et I.L. ETTINGER. — « Variations des propriétés d'adsorption des charbons résultant de leur oxydation ». *Izvest. Acad. Nauk U.R.S.S. Otdel Tekh. Nauk*, 1955, n° 4, p. 110/119; *Chem. Abstr.*, 1955, vol. 49, col. 15209 b.
- [83] V.S. ZAGREBEL'NAYA. — « Oxydation et mouillage du charbon par des hydrocarbures liquides ». *Bull. Acad. Sci. U.R.S.S. Classe Sci. tech.*, 1946, p. 157/166; *Chem. Abstr.*, 1946, vol. 40, col. 4866<sup>1</sup>.
- [84] SUN-SHIU-CHUAN. — « Effets de l'oxydation des charbons sur leur flottabilité ». *Am. Inst. Mining Met. Engrs. Tech. Publ.*, 3681-F, 1954; *Mining Engng.*, vol. 6, n° 4, p. 396/401.

- [85] T.A. GOGITIDZE et I.N. PLAKSIN. — « L'influence de la surface oxydante de certains charbons bitumineux sur leur flottabilité ». *Izvestia Akad. Nauk U.R.S.S., Otdel Tekh. Nauk*, 1956, n° 11, p. 77/81; *Chem. Abstr.*, 1957, vol. 51, col. 9126 a.
- [86] M.V. VOLOGDIN et E.A. KAMENDROVSKAYA. — « Une méthode de détermination du degré d'oxydation du charbon ». *Khim. Tverdogo Topлива*, 1936, vol. 7, p. 22/31; *Chem. Abstr.*, 1939, vol. 33, col. 60247.
- [87] M.V. VOLOGDIN. — « Charbon oxydé ». *Khim. Tverdogo Topлива*, 1937, vol. 8, p. 844/852; *Chem. Abstr.*, 1938, vol. 32, col. 5186<sup>g</sup>.
- [88] M.Y. GRIGOR'EV et A.I. PLEKHANOVA. — « Le mécanisme de l'oxydation du charbon par l'oxygène de l'air et les causes de sa combustion spontanée. XI. L'application du chlorure ferrique et du sulfate ferrique dans la détermination des propriétés de réduction et d'adsorption des charbons ». *Izvest. Tomsk. Ind. Inst.*, 1940, vol. 60, n° 3, p. 53/56; *Chem. Abstr.*, 1943, vol. 37, col. 1029<sup>h</sup>.
- [89] D.G.A. THOMAS. — « La mesure de l'oxydation du charbon par électrisation statique ». *Brit. J. Appl. Phys.*, 1953, vol. 4, Suppl. n° 2, p. 855.
- [90] W.H. WALTON, D.G.A. THOMAS et B.G. KNOWLESS. — « Méthode et appareillage pour la mesure du degré d'oxydation du charbon ». *Brit. Patent* 733.000, 1953, 9 janvier; *Bull. Brit. Coal Util. Res. Assoc.*, 1955, vol. 19, p. 581.
- [91] D.H. BANGHAM et I.G.C. DRYDEN. — « Charbon bitumineux : oxygène accessible ». *Fuel*, 1950, vol. 29, p. 291/292.
- [92] G.N. POBBEL'SKII. — « Détermination du degré comparatif de l'oxydation du charbon ». *Brevet U.R.S.S.* 69 518, 1947, octobre; *Chem. Abstr.*, 1949, vol. 43, col. 9419 b.
- [93] F.S. MEN'SHCHIKOV et Z.E. ROZMANOVA. — « Application de la luminescence à la détermination du degré d'oxydation d'un charbon ». *Zavodskaja Lab.*, 1955, vol. 21, p. 1471/1474; *Chem. Abstr.*, 1956, vol. 50, col. 8993 c.
- [94] J.D. BROOKS et T.P. MAHER. — « Titration directe des groupements acides du charbon ». *Research* (Londres), 1954, vol. 7, p. S 30/31.
- [95] J.D. BROOKS et T.P. MAHER. — « Groupes oxygénés acides dans le charbon ». *Fuel*, 1957, vol. 36, p. 51/62.
- [96] E.P. LIPOROVA et S.R. RAFIKOV. — « Détermination des groupes carboxyliques et phénoliques dans le charbon ». *Izvest. Acad. Nauk Kazakh. U.R.S.S. Ser. Khim.*, 1956, n° 9, p. 23/32; *Chem. Abstr.*, 1956, vol. 50, col. 8992 i.
- [97] Y. KAWANA et M. SATO. — « L'effet de l'oxydation atmosphérique sur l'adsorption de l'uranium par le charbon ». *Kagaku (Tokyo)*, 1956, vol. 26, p. 359; *Chem. Abstr.*, 1956, vol. 50, col. 13671 i.
- [98] V.I. ZABAVIN, N.P. GORDIENKO, L.A. KLEIMENOVA, N.D. RUSSIANOVA, V.I. SURKOVA et M.Y. SHARYPKINA. — « Composition chimique du charbon et ses variations pendant l'oxydation ». *Khim. i Tekhnol. Topлива*, 1956, n° 5, p. 23/31; *Chem. Abstr.*, 1956, vol. 50, col. 14204 i.
- [99] F. HEATHCOAT. — « La réactivité du charbon. L'indice de permanganate ». *Fuel*, 1933, vol. 12, p. 4/9.
- [100] A.I. KHRISANFOVA. — « Utilisation de l'indice de permanganate dans la détermination du degré d'oxydation des charbons ». *Izvest. Acad. Nauk U.R.S.S. Otdel Tech. Nauk*, 1949, p. 1116/1121; *Chem. Abstr.*, 1955, vol. 49, col. 7221 g.
- [101] O.I. EGOROVA. — « Application de l'indice de permanganate à la détermination du degré d'oxydation du charbon ». *Bull. Acad. Sci. U.R.S.S. Classe Sci. Tech.*, 1942, n° 7/8, p. 107/115; *Chem. Abstr.*, 1944, vol. 38, col. 4404<sup>e</sup>.
- [102] J.A. RADSPINNER et H.C. HOWARD. — « Détermination de la surface d'oxydation de charbons bitumineux ». *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1943, vol. 15, p. 566/570.
- [103] D.T. ZABRAMNYI et A.T. TADZHIEV. — « Estimation des différentes étapes de l'oxydation des charbons par les gaz produits par carbonisation à basse température ». *Trudy Inst. Khim. Acad. Nauk Uzbek U.R.S.S.*, 1955, n° 6, p. 3/14; *Chem. Abstr.*, 1957, vol. 51, col. 9126 h.
- [104] V.S. VESELOVSKII et E.A. TERPOGOSOVA. — « Corrélation entre les techniques plastométriques et le degré d'oxydation des charbons cokéfiant ». *Izvest. Acad. Nauk U.R.S.S. Otdel Tech. Nauk*, 1954, n° 12, p. 140/141; *Chem. Abstr.*, 1956, vol. 50, col. 11641 h.
- [105] V.S. VESELOVSKII et G.L. ORLEANSKAYA. — « Le premier stade de l'oxydation des charbons bitumineux considéré comme un phénomène de surface ». *Izvest. Acad. Nauk U.R.S.S. Otdel Tech. Nauk*, 1954, n° 4, p. 140/146; *Chem. Abstr.*, 1955, vol. 49, col. 4968 g.
- [106] V.S. VESELOVSKII et G.L. ORLEANSKAYA. — « Le premier stade de l'oxydation dans un charbon dur ». *Izvest. Acad. Nauk U.R.S.S. Otdel Tech. Nauk*, 1951, p. 1041/1045; *Chem. Abstr.*, 1952, vol. 46, col. 10579 c.
- [107] P.J. FARENDEN et D.H.T. SPENCER. — « Relation entre le volume spécifique et la teneur en hydrogène d'un charbon progressivement oxydé ». *Fuel*, 1955, vol. 34, p. 131/132.
- [108] O.W. REES et M.L. KALINOWSKI. — « Variation des propriétés chimiques du charbon par le stockage ». *Trans. Illinois State Acad. Sci.*, 1939, vol. 32, n° 2, p. 120/121