

IV^e Conférence Internationale sur la Science du Charbon

LE TOUQUET (France), 30 mai au 2 juin 1961

Compte rendu par INICHAR

INLEIDING

Deze IV^e Conferentie is de voortzetting van de drie vorige conferenties over de kolenkennis, die te Heerlen en Valkenburg doorgingen. De studiedagen werden ditmaal georganiseerd te Le Touquet, door Cerchar.

De mededelingen kunnen gegroepeerd worden onder de drie volgende hoofdingen :

CHEMISCHE EIGENSCHAPPEN

FYSISCHE EIGENSCHAPPEN

CARBONISATIE DER STEENKOLEN

Een bondige samenvatting van deze mededelingen wordt hierna gegeven.

AVANT-PROPOS

Cette IV^e Conférence constitue le prolongement des trois précédentes Conférences sur la Science du Charbon, tenues à Heerlen et Valkenburg. Les journées d'étude de cette année ont eu lieu au Touquet et ont été organisées par le Cerchar.

Les travaux présentés à la Conférence se rattachent aux trois grands titres :

PROPRIETES CHIMIQUES

PROPRIETES PHYSIQUES

CARBONISATION DES HOUILLES

On trouvera ci-dessous le résumé succinct de ces travaux.

PROPRIETES CHIMIQUES (Groupe A)

P.H. Given, M.E. Peover et W.F. Wyss (A 1) ont étudié les « *Propriétés chimiques des macéraux des houilles* ». Ils ont établi que dans les fusinites la proportion de l'oxygène total présent sous forme d'hydroxyle est beaucoup plus faible que dans les vitrinites et les exinites. La réduction des fusinites est moins aisée, mais celle de la micrinite est com-

parable à celle de la vitrinite de même teneur en carbone. La micrinite s'avère contenir moins d'hydrogène aromatique substituable que les vitrinites et les exinites.

L'étude de B.K. Mazumdar, S. Ganguly, N.G. De et A. Lahiri (A 2) concerne l'« *Action des acides sulfurique et phosphorique sur les structures des houilles* ». Le traitement par ces acides détruit

complètement les propriétés cokéfiantes et la formation de goudrons est totalement inhibée au profit des rendements en résidus fixes. Ceux-ci gardent environ 92 % du carbone total quel que soit le rang du charbon bitumineux. Le traitement acide ne provoque pas de réelle déshydrogénation. L'inhibition de la production de goudrons dans le cas du traitement à l'acide phosphorique ne se réalise que pour des houilles à teneur en carbone < 86-87. Le mécanisme de l'action des deux acides consiste probablement en des réactions de condensation de la partie alicyclique avec les autres parties structurales du charbon.

« La déshydrogénation des houilles et ses rapports avec leurs structures » sont discutés par P.H. Given (A 5). L'examen des travaux récents concernant les structures hydroaromatiques des houilles montre que le modèle de constitution conçu par l'auteur reste valable, mais la liaison hydroaromatique entre les noyaux aromatiques serait réalisée par du 1,2-cyclohexadiène plutôt que par du 1,4-cyclohexadiène.

H.S. Rao, P.L. Gupta, F. Kaiser et A. Lahiri (A 4) ont étudié l'« Attribution de la bande 1600 cm^{-1} des spectres infrarouges des houilles ». L'attribution de la région comprise entre 1550 et 1700 cm^{-1} est très délicate. Les auteurs se basent sur de nombreuses références, sur l'examen d'un charbon, ainsi que de son extrait à la diméthylformamide, de ses produits de réduction et de carbonisation à 440° C. L'absorption dans la région discutée résulterait principalement de deux groupes hydroxyles. Des groupes carbonyles et des liaisons oléfines localisés en petites quantités dans cette région auraient des effets opposés sur celle-ci.

L'étude de J.D. Brooks et T. McLeod Spotswood (A 5) concerne « Certaines réactions de systèmes aromatiques dans les produits de carbonisation ». Ils ont montré que la bromuration de ces produits de carbonisation et les produits en résultant sont en accord avec la présence de structures hydrocarbonées polycycliques. Ils décrivent également des réactions du sodium métallique et des dérivés du sodium sur les produits de carbonisation. Sont discutées également les réactions entre les radicaux libres présents dans les produits de carbonisation avec le diphenylpicrylhydrazole, ceci en relation avec les concentrations en radicaux libres déterminés par spectroscopie de résonance du spin des électrons.

H.A.G. Chermin a présenté « Une nouvelle méthode de calcul de la fraction de carbone aromatique, du nombre d'anneaux et du nombre d'atomes de carbone aromatique par unité de structure moyenne » (A 6). Il s'agit d'une méthode permettant de déterminer l'aromaticité et le nombre de carbones aromatiques dans le charbon. L'auteur

montre que les corrections utilisées antérieurement pour l'oxygène, l'azote, etc. dans le calcul de $(V_{MC})_{corr.}$ étaient erronées ; de nouvelles corrections sont établies. Le diagramme H/C - V_{MC} présenté dans l'étude et les nouvelles corrections pour les « atomes étrangers » donne à l'auteur un nombre d'atomes de carbone aromatique par unité de structure moyenne concordant très bien avec les mesures par R.X.

Une étude de L. Czerski et L. Czuchajowski traite des « Structures hydroxy-quinoides chélatées dans le charbon d'après les recherches infrarouges sur les résines quinone-formaldéhyde ». (A 7). Les auteurs présentent les résultats de leurs recherches relatives aux spectres infrarouges de substances modèles pour l'attribution de la bande 1600 cm^{-1} . Ces substances modèles sont des résines de Manecke résultant de la condensation des o- m- p-dihydroxybenzène avec la formaldéhyde. Elles ont ensuite été soumises à l'oxydation pour les transformer partiellement en résines du type quinone-formaldéhyde. L'accroissement intense de l'adsorption à 1600 cm^{-1} , pour la résine hydroquino-HCHO, résultant d'une action prolongée de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ fournit un argument en faveur de la chélation des carbonyles quinoïdiques avec les groupes OH phénoliques inclus dans le réseau tridimensionnel.

PROPRIETES CHIMIQUES (Groupe B)

M.T. Monaghan et K. Littlewood ont traité de l'« Estimation de l'emploi du chlorhydrate de triméthyl-acétaminohydrazide comme réactif de dosage du contenu carbonyle de charbons bitumineux » (B 1). Ils présentent les résultats obtenus pour la détermination des groupes carbonyles, par l'utilisation d'une nouvelle technique faisant appel au réactif spécifique de Girard, car les autres méthodes analytiques impliquent l'utilisation de réactifs donnant des résultats erronés dus aux réactions secondaires avec d'autres groupes fonctionnels. Des essais préliminaires sur un certain nombre de composés carbonyles de structure connue ont indiqué, d'une part, que les facteurs stériques influencent probablement l'efficacité du réactif et, d'autre part, que la réactivité de la liaison quinoïdique par rapport à la liaison cétonique est très faible. La détermination de la teneur en carbonyles d'une série de vitraux variant de 82 à 89 % de C (sur pur) montre non seulement la sensibilité du réactif, mais également que cette teneur diminue avec l'augmentation du rang.

B. Jüttner a étudié l'« Oxydation du coke en phase gazeuse » (B 2). L'oxydation de coke de charbon donne de l'acide mellitique dont le rendement dépend de la température de carbonisation. La méthode d'oxydation et le travail analytique étant

très complexes et très longs (1 mois), l'auteur a réussi à simplifier le travail (4 jours) tout en gardant des rendements identiques. L'oxydation anodique avec HNO_3 suffit pleinement lorsqu'au second stade l'oxydation est poursuivie en milieu alcalin en présence de chlore. L'électrodialyse qui durait 5 jours est remplacée par une extraction d'une durée de 3 h. D'autre part, l'auteur délimite les températures de cokéfaction en fonction du rendement en acide mellitique ; ce dernier subit un accroissement important entre 600 et 700 °C pour atteindre un maximum (24 %) à 700 °C. Il termine par une comparaison des rendements fournis par application de ce procédé d'oxydation à des coques d'origines diverses ainsi qu'à des combinaisons chimiques bien définies.

G.J. Lawson et S.G. Ward ont étudié la « *Résolution des acides sub-humiques avec des résines échangeuses d'ions* » (B 3). L'utilisation de colonnes échangeuses d'ions, complétée de la chromatographie sur papier, représente, comme l'indique les auteurs, une excellente technique pour l'examen des mélanges complexes des acides sub-humiques. Les séparations ont permis d'isoler des acides organiques dont certains n'ont pas encore été déterminés dans les produits de dégradation du charbon, deux de ceux-ci étant des composés aliphatiques azotés.

Le travail de P.G. Copeland concerne l'« *Utilisation de l'ozonolyse dans la recherche de la constitution de goudrons* » (B 4). L'ozonolyse peut mettre en évidence la présence de noyaux aromatiques dans le brai. L'ozone réagit avec la plupart des hydrocarbures polynucléaires, au niveau des liaisons possédant la plus faible localisation de l'énergie de liaison et, dans certains cas, avec les hydrocarbures « linéaires » au niveau des centres les plus réactionnels. La fraction cristalloïde de brai absorbe rapidement l'ozone pour former un mélange d'acides mono-, di- et tricarboxyliques.

J.E. Germain, J. Guillon et P. Delattre traitent de l'« *Oxydation des houilles par l'oxygène en milieu alcalin* » (B 5). L'oxydation de 8 échantillons de houille en provenance de divers bassins français, selon une technique précédemment décrite, fournit des mélanges qualitativement semblables d'acides solubles contenant de 70 à 98 % d'acides benzène-carboxyliques. L'analyse de ces mélanges montre des variations de répartition des acides selon l'origine du charbon oxydé.

H. Brusset étudie « *Les acides humiques constituants des charbons* » (B 6). Bien que les acides humiques soient définis par des caractéristiques très larges et correspondent à des produits existant dans les charbons peu évolués (tourbes, lignites), on appelle du même nom des substances apparemment assez voisines dérivant des charbons par des trans-

formations plus ou moins profondes. Ils peuvent également être obtenus à partir de substances diverses dont certaines, telles que les polyphénols, fournissent des matières simples de départ. En étudiant les principaux caractères des acides humiques issus des charbons ou des polyphénols, on observe des analogies entre ces substances.

La communication de M. Ihnatowicz concerne l'« *Action de solutions alcalines à températures élevées sur certaines propriétés de charbons bitumineux* » (B 7). L'auteur a étudié l'action d'une solution alcoolique de potasse à 200-300 °C sur des charbons bitumineux de différents rangs. Les charbons de bas rang sont les plus réactionnels. La grande augmentation du pouvoir agglutinant du résidu provenant du traitement par la potasse alcoolique indique que les réactions principales sont des réactions d'hydrogénation accompagnées de réactions hydrolytiques.

PROPRIETES PHYSIQUES (Groupe C)

L'étude de J.W. Phillips porte sur « *L'adhésion du charbon au charbon* » (C 1). La qualité d'une briquette de charbon peu agglutinant peut être vérifiée en soumettant la briquette à une force de cisaillement additionnelle alors qu'elle est soumise à la pression de briquetage. L'auteur étudie les changements importants ainsi observés dans les propriétés physiques externes et dans les structures internes.

S. Prégermain, S. Durif et P. Chiche ont examiné l'« *Evolution de la surface spécifique des coques au cours de la carbonisation* » (C 2). Ils ont étudié par quatre méthodes la surface interne des produits de carbonisation de charbons de types très divers. La méthode de diffusion centrale des rayons X, applicable aux coques obtenus au-dessus de 1000 °C, révèle une différence de comportement en relation avec la facilité plus ou moins grande de graphitisation des produits examinés. L'adsorption de vapeur de méthanol et de vapeur d'eau sur des produits carbonisés entre 500 et 1000 à 1200 °C, met en évidence l'évolution de la microporosité liée à chaque type de charbon, et confirme la distinction entre les charbons fusibles et les charbons infusibles qui ne présentent d'ailleurs plus de comportement analogue à l'égard de l'adsorption prolongée d'azote sous pression constante. La convergence des diverses méthodes dont les possibilités distinctes sont bien définies, conduit à une connaissance plus approfondie de la structure fine des coques.

La communication de L. Robert et S. Prégermain traite de la « *Chaleur d'immersion des houilles et coques* » (C 3). La chaleur d'immersion d'un solide dans un liquide a été utilisée pour tenter de déter-

miner la surface spécifique du solide. La chaleur d'immersion des houilles et des coques dans le méthanol dépend de leur teneur en oxygène. La valeur de 418 ergs/cm^2 , généralement admise pour calculer la surface spécifique des houilles, n'est valable que pour des charbons de bas rang. Lorsque le rang du charbon augmente, la chaleur d'immersion diminue pour atteindre des valeurs de l'ordre de 130 à 150 ergs/cm^2 pour les anthracites.

L'étude de D.H. Everett, E. Redman, A.J. Miles et D.H. Davies concerne « *Les charbons actifs de Saran : Certaines observations sur leurs préparations et leurs propriétés adsorptives* » (C 4). La conférence présentée par les auteurs donne les premiers résultats d'une étude de la cinétique de la pyrolyse du chlorure du polyvinylidène et des propriétés adsorptives des produits obtenus par carbonisation. Les données cinétiques obtenues à des températures de carbonisation soigneusement contrôlées, ont permis de confirmer les résultats obtenus par de précédents chercheurs. Les études préliminaires des propriétés adsorptives montrent que les carbonisés ainsi obtenus possèdent des propriétés similaires à celles que présentent la plupart des produits préparés par d'autres auteurs.

A. Ihnatowicz, M. Lason et M. Zyla ont examiné l'« *Action de la pyridine et de solutions alcooliques de potasse sur certaines propriétés chimiques et adsorptives du charbon* » (C 5). L'action de la pyridine et des solutions alcooliques de potasse influence non seulement le broyage mécanique du charbon, mais agit également d'une manière plus spécifique, car il est probable que certaines liaisons hydrogènes des charbons sont brisées par l'action de ces deux réactifs. Il est intéressant de noter que les propriétés des charbons sont ainsi influencées d'une manière similaire par deux réactifs aussi différents ; cela se marque également par une diminution importante du pouvoir agglutinant des charbons de rangs moyens ainsi traités.

M. Weclowska traite de la « *Variation des propriétés physiques et chimiques de la houille sous l'action des vapeurs de liquides organiques* » (C 6). L'auteur constate l'influence des vapeurs organiques polaires sur la cohésion et le volume de la houille et montre qu'il existe une relation entre ce changement et l'apparition dans le charbon, après l'action des vapeurs, d'une grande quantité de groupes phénoliques. Les molécules de vapeur s'unissent par liaisons hydrogène aux groupes phénoliques libres et aux groupes phénoliques liés entre eux par liaisons hydrogène après les avoir rompues. Le charbon gonfle et la réaction de neutralisation de ces groupes phénoliques par $\text{Ba}(\text{OH})_2$ démontre une plus grande teneur en oxygène phénolique qu'avant l'action des liquides polaires.

J.D. Brooks, J.F. Stephens et H. Silberman ont étudié les « *Types de diffraction aux rayons X et groupes fonctionnels des carbonisés de lignites modifiés chimiquement* » (C 7). La décomposition thermique des lignites est profondément modifiée lorsque les groupes carboxyliques et phénoliques sont convertis en sels inorganiques surtout par des métaux polyvalents. Au cours de la carbonisation, les sels phénoliques persistent dans la structure à des températures beaucoup plus élevées que dans le charbon, particulièrement lorsque les ions inorganiques sont polyvalents. Les spectres de diffraction de la structure carbonée des lignites et des coques de lignites sont obscurcis dans les sels correspondants par la diffraction due au cation, sauf dans les sels de lithium. Dans ce cas, il y a déplacement de la bande (002) vers les angles supérieurs et la diffraction « intermoléculaire » originelle est remplacée par une autre qui résulte probablement d'une modification stérique de la molécule de charbon. Il est possible que cette bande (002) des charbons peu évolués représente une distance interchaîne plutôt que la distance d'entre plans aromatiques du type graphitique. Les spectres de diffraction des sels à ions de poids atomiques plus élevés sont monotones sauf aux petits angles. La présence de groupes hydroxyles dans les coques de sels de lignites affecte la position et l'intensité de la bande (002).

S. Ergun et M. Mentser ont examiné les « *Intensités de diffraction aux rayons X d'anthracites et de méta-anthracites* » (C 8). Ils ont complété cette étude par un examen d'un charbon pré-Cambrien et d'un autre partiellement métamorphosé par intrusions ignées. Les anthracites très évolués et les méta-anthracites donnent lieu aux réflexions tridimensionnelles (hkl) du graphite, indice de graphitisation au cours du métamorphisme. Cette transformation se présente quel que soit le mode de métamorphisme ou la période géologique au cours de laquelle les charbons se sont formés. Une étude de l'apparition progressive des réflexions tridimensionnelles indique que les pics de diffraction R.X. des charbons bitumineux très évolués et des anthracites peu évolués sont presque exclusivement dus à des réflexions bidimensionnelles (hk) et (ool) des clusters aromatiques. Au cours du processus naturel de graphitisation, un anthracite atteint un degré significatif de graphitisation lorsque les lamelles graphitiques ont une dimension de l'ordre de 25 à 30 Å, alors que, par traitement thermique de carbones amorphes, on atteint 100 Å. Dans les méta-anthracites, les lamelles atteignent des dimensions appréciables, 5000 Å. La discordance entre les valeurs expérimentales et les valeurs estimées sur la base du rapport H/C, du diamètre L_a des cristallites s'explique par une teneur trop élevée en hydrogène des méta-anthracites, indiquant la présence de défauts dans les lamelles.

PROPRIETES CHIMIQUES (Groupe D)

La communication de L.A. Heredy et M.B. Neuworth traite de la « *Dépolymérisation à basse température de charbons bitumineux* » (D 1). Les auteurs présentent une nouvelle réaction qui permet une dépolymérisation importante de charbons bitumineux à 100 °C par réaction avec un complexe phénol-trifluorure de bore. Cette dépolymérisation est interprétée comme étant un échange aromatique avec le phénol, catalysé par le trifluorure de bore. Un charbon bitumineux a été soumis à cette réaction en utilisant le phénol marqué au C₁₄. La séparation des produits de réaction permet de mettre en évidence dans le charbon la présence de structure polymérisée aromatique reliée par des chaînes aliphatiques.

E.E. Donath a examiné les « *Brais et huiles obtenus par hydrogénation d'un charbon* » (D 2). Il décrit les propriétés des brais obtenus par hydrogénation à des pressions variant de 340 à 680 atm, d'un charbon de l'Ohio à 82,7 % de C (sans cendres). Les brais obtenus à 310 et 680 atm ont un rapport H/C plus élevé que le charbon, tandis que, par hydrogénation à 340 atm, le rapport H/C devient plus petit que celui du charbon de départ. Les essais de laboratoire servant à la caractérisation des brais utilisés comme liant pour électrodes, montrent une amélioration des propriétés de ces brais avec la diminution du rapport H/C.

W. Waddington a étudié « *La relation entre le goudron et la structure du charbon* » (D 3). Il compare la distribution des formes isomères trouvées dans les goudrons et les résultats obtenus par décomposition thermique d'une structure postulée par C. Karr, comme pouvant être une entité de la structure des charbons, soit le 6-alkyl-4-propyl-2-méthoxyphénol. Les résultats obtenus semblent confirmer que cette structure moléculaire pourrait représenter une unité de polymérisation constitutive du charbon.

A.F. Boyer, R. Ferrand, A. Ladam et P. Payen ont déduit « *Quelques indices sur la structure des charbons d'après l'analyse de leurs produits de dégradation* » (D 4). L'analyse d'un grand nombre d'hydrocarbures et de phénols provenant de goudrons obtenus par semi-carbonisation ou hydrogénation de concentrés de vitrinite et d'exinite d'un charbon lorrain à haute teneur en matières volatiles a permis aux auteurs de tirer les conclusions suivantes : les paraffines et oléfines en chaîne droite proviennent presque uniquement de l'exinite et une partie importante de ce macéral doit posséder une structure paraffinique à longue chaîne à \cong 30 atomes de carbone. Les aromatiques sont abondants dans tous ces goudrons, mais ils sont davantage substitués

dans le goudron d'exinite. La concentration des produits naphthéniques ou benzonaphthéniques est faible, contrairement à une opinion couramment admise.

G. Huck, J. Karweil et K. Patteisky ont étudié l'« *Influence de la pression sur la carbonification* » (D 5). Des résultats de leurs expériences, il se confirme que la température est le paramètre déterminant de la phase géochimique. On peut affirmer que la pression statique entrave la réaction de carbonification. Les teneurs en carbone et hydrogène ne sont pas modifiées pour une pression d'environ 8.000 atm à des températures s'étendant de 200 à 300 °C. Par contre, une pression dynamique élevée provoque un départ de gaz dont la composition déterminée par chromatographie indique un accroissement de la carbonification. Le constituant principal est l'anhydride carbonique, le méthane et ses homologues supérieurs ne se manifestent qu'au-dessus de 150 °C.

I.A. Breger a étudié la « *Houillification du bois dans des grès uranifères* » (D 6). La houillification de bûches ensevelies dans des grès fournit des produits similaires aux charbons formés par un processus de carbonification biochimique. Les radiations nucléaires de l'uranium et de ses produits filiaux provoquent des déshydrogénations radiochimiques et des condensations du charbon. L'élimination de méthane et d'hydrogène conduit à un rapport aliphatique/aromatique relativement élevé pour le charbon.

P. Dath, H. Renson et E.H. Grand'Ry ont montré l'« *Influence du rang et de la composition pétrologique d'un charbon unitaire sur son comportement au dilatomètre Audibert-Arnu* » (D 7). Le tracé des courbes dilatométriques dépend principalement du comportement à la pyrogénéation de la vitrinite de base, élément prépondérant. L'obtention inattendue de courbes semblables pour des charbons différents ou réciproquement, ont amené les auteurs à rechercher si, dans le faisceau de mesures effectuées sur ces charbons, d'autres caractéristiques n'expliqueraient pas ces anomalies. Il semble que l'on puisse discerner une action appréciable positive ou négative des termes de pyrogénéation des macéraux de l'exinite (et résinite) sur ceux de la vitrinite. Cette influence est qualitativement liée au « rang » des charbons selon une allure rappelant les courbes en cloche. Les divers calibres de grains issus d'une même veine ont des compositions pétrologiques différentes. Celles-ci se reflètent, toutes choses égales, sur le tracé des courbes dilatométriques.

B. Roga présente « *Quelques remarques concernant la classification du charbon* » (D 8). La classification du charbon par nature prend une place pri-

mordiale dans l'appréciation de l'aptitude du charbon comme matière chimique ou comme combustible. Les remarques faites par l'auteur concernent une petite modification et simplification de la classification de la houille et des lignites par nature.

CARBONISATION (Groupe E)

A.D. Dainton a étudié les « *Propriétés rhéologiques du semi-coke aux températures élevées* » (E 1). L'auteur décrit un appareil simple pour la mesure du module de Young et de la viscosité du charbon dans le domaine de températures s'étendant de 480 à 800 °C. Les résultats des mesures montrent que le semi-coke n'est pas un solide élastique au sens propre du mot, mais présente des propriétés viscoélastiques dans le domaine de température considéré.

H.E. Blayden, G.E. Oatley et H.C. Wilkinson présentent une « *Etude sur la fissuration du coke* » (E 2). Ils ont carbonisé de nombreux charbons de teneurs en carbone comprises entre 81 et 95 % (sur pur). Les coefficients de retrait, calculés d'après les données densité-température, atteignent des valeurs maxima vers 550 et 750 °C. dans le cas de charbons de rang moyen. Les charbons de haut rang n'accusent un maximum qu'aux températures élevées seulement. La fissuration moyenne des coques obtenus à l'échelle de 1 kg a été mesurée, d'une part, par la dégradation des calibres à la suite d'essais de rupture dans un petit tambour et, d'autre part, par la détermination de la densité spécifique. Ils ont établi que des grands coefficients de retrait sont associés avec la production de petit coke et que les tensions de déformation de retrait affectant la fissuration atteignent des valeurs maxima dans des domaines de température qui sont les plus élevées pour des charbons de haut rang.

L'étude de G.H. Taylor traite du « *Développement des propriétés optiques du coke au cours de la carbonisation* » (E 3). Le phénomène du développement des « structures en mosaïque » du coke au cours de la carbonisation est significatif de changements dans les structures physiques. Le phénomène implique la perte de l'anisotropie optique dès le ramollissement de la vitrinite, et ensuite la formation et la prolifération de fines sphérules. Celles-ci, ayant chacune leur orientation cristallographique propre, se gonflent pour interférer avec une autre formation dès que la « structure en mosaïque » commence à se développer. L'achèvement de ces structures coïncide avec la resolidification du charbon. Ces phénomènes ont été observés d'abord dans un charbon ayant subi le métamorphisme thermique et ensuite dans des échantillons de charbon carbonisé artificiellement.

J.C. Macrae et K.S. Murthi ont étudié « *La variation apparente de la fluidité d'une houille cokéfiante à température constante en dessous du seuil de décomposition active* » (E 4). A une température constante comprise entre le point de ramollissement et le seuil de décomposition, la fluidité d'un charbon cokéfiante reste d'abord constante, puis s'accroît pour diminuer finalement de façon rapide. Des mesures du rapport vide/solide effectuées sur des sections minces suggèrent que l'accroissement de la fluidité est directement en rapport avec la formation de mousse. Durant ces modifications, l'élimination de matières condensables est faible et à peu près constante. La quantité évaporée et la vitesse d'évaporation de l'extrait chloroformique de produits carbonisés, représentant des stades de croissance et de décroissance de la fluidité, ne changent généralement pas. Les auteurs suggèrent que le taux de la décroissance de la fluidité est dû à l'accroissement du contact des composants insolubles et leur agglutination par suite de la réduction des barrières (liquide + solide) dans la masse en expansion.

Le travail de W.S. Landers et J.B. Goodman concerne « *Les effets de pressions modérées dans la carbonisation à basse température de lignite* » (E 6). Il s'agit d'essais de laboratoire consistant dans la carbonisation de lignite sec à 500, 600 et 700 °C, à la pression ordinaire et à une pression absolue de 7,63 atm.

S. Cernic a présenté une « *Etude des facteurs influençant le comportement du soufre dans les charbons lors de la cokéfaction* » (E 7). L'auteur a cokéfié, dans des conditions normales, une série de charbons de rang divers, de composition et de teneurs variables en matières minérales et en soufre. Le dosage du soufre total et de ses différentes formes a été réalisé dans les carbonisés obtenus à 500, 600 et 900 °C. Une même série d'essais a été réalisée après avoir ajouté aux charbons 0,5 % de pyrite marquée, le pourcentage de S_{335} resté sous forme de soufre organique et inorganique a pu être ainsi facilement déterminé dans les résidus. Des résultats ainsi obtenus, l'auteur tente de mettre en évidence les facteurs déterminant le comportement du soufre dans les charbons pendant leur cokéfaction.

CARBONISATION (Groupe F)

D.W. Van Krevelen et H.W. den Hartog ont examiné « *La cokéfaction de substances modèles pour les charbons* » (F 1). Dans le but de rechercher l'influence des groupes substituants sur le mécanisme de la cokéfaction, ils ont poursuivi leurs études antérieures au moyen d'une nouvelle série de substances modèles polymères. Tous les groupes fonctionnels périphériques diminuent la sélectivité

de formation de goudrons. Le mécanisme de la décomposition reste en principe le même bien qu'il y ait des modifications quantitatives, entre autres lorsqu'interviennent des liaisons du type C-O dont la stabilité thermique est moindre que celle des liaisons C-C. Les auteurs terminent par une comparaison des diagrammes analytiques caractéristiques de la décomposition thermique des charbons et des substances modèles.

I.G.C. Dryden et W.K. Joy exposent une théorie concernant « *Les bases chimiques de la formation du coke* » (F 2). Ils étudient les extraits chloroformiques des produits solubles dans la pyridine obtenus à partir de charbons brillants ou d'un durain riche en exinite, soit par « chauffage de choc » à $\cong 400^{\circ}\text{C}$, soit par carbonisation sous vide à $\cong 570^{\circ}\text{C}$. Les conclusions générales, mais approximatives et simplifiées, sont les suivantes : 1) environ un tiers des produits solides volatils obtenus à partir d'un charbon à 80 % de carbone est présent dans le charbon de départ, les deux-tiers restants sont formés par une pyrolyse assez douce ; 2) la plupart des produits solides volatils, donnés par un charbon cokéfiant de première qualité, sont présents dans le charbon originel. Les caractéristiques correspondantes des exinites comparées à celles des vitrains sont également discutées.

H.R. Brown et P.L. Waters ont étudié « *Le mécanisme de carbonisation de la houille et les propriétés rhéologiques de la houille durant la plastification initiale* » (F 3). En étudiant le phénomène de fluidité par le plastomètre de Gieseler, appliqué à quelques charbons australiens de composition pétrographique et de rang fortement variables, les auteurs ont trouvé que le premier stade de plastification durant la carbonisation est quasi indépendant du rang, tandis que les stades ultérieurs de fluidité et de solidification sont des processus de décomposition dépendant du rang. Sous les conditions type des tests, les charbons se comportent essentiellement comme un liquide Newtonien et non comme un fluide plastique ou de Bingham. Les auteurs ont également montré que la fusion du charbon, qui est d'ailleurs très sensible aux variations de température, est un phénomène réversible sans décomposition active. En traitant la fusion du charbon comme un processus d'activation dépendant de la température, l'énergie d'activation d'écoulement calculée fournit une valeur moyenne relativement élevée de 75 kcal/mole.

H. Pichler et D.H. Lee ont également examiné « *Le mécanisme de la cokéfaction* » (F 4). Après extraction au tétrahydrofurane d'un charbon gras, ils ont étudié les modifications survenant sur son comportement plastique au cours du processus de la

cokéfaction. L'extraction préalable d'un charbon a une influence extraordinaire sur son comportement au test dilatométrique et sur l'aspect du coke résultant de la détermination des matières volatiles, bien que le rendement en matières volatiles soit pratiquement le même. Influence modérée sur le test de détermination du gonflement suivant la norme DIN 51 741 et discussion sur la manière d'obtenir une extraction efficace.

La communication de D. Fitzgerald concerne les « *Mesures de la chaleur de cokéfaction* » (F 5). Les mesures renseignées dans la littérature ont été réalisées avec des vitesses de chauffe d'environ $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Les mesures qui ont été effectuées par l'auteur à des vitesses beaucoup plus élevées font appel à un calorimètre spécial décrit brièvement, pouvant d'ailleurs être utilisé pour l'étude d'autres réactions telles que les chaleurs d'oxydation. Les variations — creux et pics — observées dans les courbes des chaleurs de cokéfaction reproduisent les phénomènes se réalisant aux différentes températures, à savoir : vers 500°C , l'évolution de goudron et de gaz autre que l'hydrogène ; aux environs de 600°C , la formation de méthane par autohydrogénation ; de 500°C et au-dessus, la formation de liaison carbone-carbone et, principalement de 700 à 900°C , l'évolution d'hydrogène.

C. Kröger et J.J. Das ont déterminé « *Les chaleurs de décomposition et de cokéfaction des macéraux* » (F 6). Ils ont mis au point un calorimètre à température élevée permettant d'effectuer des mesures à des températures comprises entre 500 et 700°C . Leur étude se rapporte à des vitrinites, exinites et micrinites de quatre couches de la Ruhr dont les matières volatiles rapportées à la vitrinite varient de 23 à 36 %. De plus, ils ont mesuré quantitativement les rendements en coke, goudron et eau de décomposition. La connaissance des chaleurs de formation et des chaleurs de décomposition permet de déduire les chaleurs de cokéfaction. Les chaleurs de décomposition des macéraux se différencient aussi bien par leur grandeur absolue que par leur variation en fonction du rang ou de la température de cokéfaction. Elles ne sont proportionnelles ni aux matières volatiles formées ni aux quantités d'eau formées au cours de la cokéfaction. Par contre, le rapport H/O constitue une base de comparaison valable pour la chaleur de décomposition à 500°C , surtout lorsqu'on prend encore en considération la teneur en O_{CO} du charbon de départ. A l'exception de la couche R (36 % MV rapportées à la vitrinite), les chaleurs de cokéfaction des vitrinites ont toujours les valeurs les plus faibles. Par conséquent, un charbon lité aura toujours une chaleur de cokéfaction d'autant plus élevée que sa teneur en clarite ou en durite sera plus forte.

L'étude de C. Meltzheim, J. Lahouste et A.F. Boyer a pour titre « *Chaleurs de carbonisation. Comparaison de deux méthodes de mesure* » (F 7). Après avoir fait remarquer que la chaleur de carbonisation d'un charbon dépend en particulier du type et du réglage de la batterie de fours considérée, les auteurs exposent deux méthodes de mesure : 1) à partir de la variation de la durée de cuisson en four de 400 kg, lorsqu'on fait varier la teneur en eau du mélange ; 2) à partir de la différence de pouvoir calorifique entre le charbon et ses produits de carbonisation. Essayées avec divers charbons et mélanges, les deux méthodes donnent des chaleurs de carbonisation en accord. La carbonisation est nettement exothermique, de 30 à 170 kcal/kg, mais la précision des mesures est médiocre : ± 40 kcal/kg pour chacune des deux méthodes.

PROPRIETES PHYSIQUES (Groupe G)

M.Th. Mackowsky a entrepris des « *Nouvelles recherches sur les fondements du pouvoir réflecteur des charbons* » (G 1). Depuis qu'il existe la possibilité de déterminer le pouvoir réflecteur des charbons avec exactitude à l'aide d'un photomultiplicateur, de nombreuses mesures ont été faites sur sa variation en fonction du rang. L'auteur examine sa variation progressive au cours d'un essai de carbonisation avec une loi de chauffe de 3 °C/min. Il étudie également les modifications du pouvoir réflecteur au cours d'un essai isothermique à 350 °C pour des charbons de rang décroissant, sous pression normale, sous vide et sous une charge mécanique de 7,5 t/cm². L'auteur termine son étude en essayant de mettre en relation les résultats d'un traitement du charbon par le nonane et le tétrachlorure de carbone sur la base du pouvoir réflecteur et d'hypothèses cinétiques réactionnelles.

L.A. Gilbert a présenté un travail sur « *La détermination du coefficient d'absorption et de l'indice de réfraction du charbon par une méthode en lumière polarisée* » (G 2). L'auteur a récemment montré que les spectres de réflectance de vitraux dans l'UV ou le visible sont caractéristiques de la teneur en carbone. Les variations de la réflexion peuvent être rattachées au mécanisme d'absorption du vitrain, mais l'auteur a cependant noté que le rapport entre les variations de la réflectance et de l'absorption n'est pas simple, particulièrement lorsque l'absorption est faible. Une étude des constantes optiques (indice de réfraction et coefficient d'absorption) dans cette zone spectrale est toutefois désirable, malheureusement la détermination est particulièrement difficile dans l'UV. Les différentes techniques utilisées faisant appel aux disques de bromure de potassium ou aux sections minces sont cepen-

dant sujettes à critique du fait de la non-homogénéité et non-uniformité possibles. Le problème était donc de trouver un milieu liquide qui, sans affecter la surface du charbon, est transparent à l'UV. Aussi, tenant compte de ces considérations, l'auteur a décidé de faire appel à la lumière polarisée qui permet d'examiner les différents spécimens sans les soumettre à d'autres traitements que le polissage ordinaire.

S. Ergun et J.T. Mc Cartney ont étudié « *Les indices de réfraction de charbons et de graphite en lames minces à 5460 Å et leurs coefficients d'extinction dans le spectre UV et le visible* » (G 3). Les indices de réfraction et d'absorption de sections ultrafines (500 à 2000 Å) de huit charbons (lignite à l'anhracite) et du graphite ont été obtenus à 5460 Å par des mesures de transmission directe et de retard de phase. Les indices obtenus par ces mesures directes concordent bien avec ceux fournis par réflectance. Les coefficients d'extinction des huit charbons et du graphite ont été étudiés dans la région de 2330 - 6400 Å. Les vitrinites montrent une augmentation graduelle de l'absorption électronique au fur et à mesure que diminue la longueur d'onde. L'absorption est également plus grande avec l'augmentation du rang, mais les spectres ne sont pas spécifiques, ce qui indique que les unités moléculaires formant le polymère complexe qu'est le charbon, sont multiformes. La courbe d'absorption du graphite est plus élevée que celle des charbons de haut rang étudiés et possède un pic d'absorption bien défini, proche de 2500 Å, dû à la transition des électrons dans la bande de conduction.

E. de Ruitter, H. Leutner et H. Tschamler ont traité de « *La dépendance de la température de la résistance électrique de quelques vitrites et de leurs produits d'extraction* » (G 3). Les auteurs ont mesuré la variation de la résistance spécifique ρ en fonction de la température de vitrites bitumineux et de leurs produits d'extraction à la pyridine. Pour une série de charbons de 78 à 95 % C, l'énergie d'activation électronique $\Delta \epsilon$, dérivée du diagramme $\log \rho$ en fonction de $1/T$, montre une chute très nette d'environ 1 eV entre 90 % et 93 % de C. De la comparaison relative des $\Delta \epsilon$ des vitrites, extraits et résidus, il ressort que les $\Delta \epsilon$ des vitrites et résidus sont du même ordre de grandeur et pratiquement indépendants du rang, tandis que les $\Delta \epsilon$ des extraits sont toujours plus élevés que les précédents, mais diminuent lorsque le rang augmente. Les auteurs ont tenté une conclusion basée sur les valeurs absolues de $\Delta \epsilon$ et les résultats obtenus avec des modèles aromatiques.

L'étude de J. Smidt, W. van Raayen et D.W. van Krevelen concerne la « *Mobilité dans les vitrites et dans quelques fractions de brai, mesurée à*

l'aide de la résonance magnétique des protons » (G 6). Les auteurs ont déterminé le second moment des courbes d'absorption de la résonance magnétique des protons, entre 25° et 250 °C environ, d'un certain nombre de fractions de brai et de quelques vitrites ayant un degré de houillification entre 71,7 et 96,5 %. Les mesures montrent que, dans les fractions de brai, la mobilité change peu avec l'augmentation de la température jusqu'à l'atteinte du point de ramollissement. La mobilité ne change guère avec l'augmentation de température, pour les vitrites possédant un degré de houillification très élevé, tandis que, pour le cas de bas degré de carbonification, la mobilité s'accroît sur le trajet entier de la température. Dans la zone intermédiaire de houillification des vitrites cokéfiantes, la mobilité s'accroît plus fortement dans la zone de températures élevées et basses que dans le trajet intermédiaire, ce qui semble montrer que les vitrites cokéfiantes renferment de faibles complexes aromatiques qui, déjà à 200 °C \cong , accusent une mobilité assez forte.

M. Jacobowicz et J. Uebersfeld ont étudié la « Double résonance magnétique des charbons » (G 7). Dans cette étude, les auteurs indiquent d'abord comment la double résonance magnétique permet de déterminer la nature des interactions entre moments magnétiques électroniques et nucléaires. La méthode est appliquée ensuite aux interactions statiques entre les moments magnétiques des électrons célibataires dans les charbons et les moments magnétiques des protons du benzène entourant un charbon. Les auteurs montrent comment on peut, par cette méthode, préciser la nature de la raie de résonance électronique des radicaux libres du charbon et ils indiquent pour finir quelques perspectives d'application pour l'étude de l'adsorption.

CARBONISATION (Groupe H)

C. Kröger et R. Brücker ont étudié « La pyrolyse sous vide et la structure des charbons » (H 1). Les macéraux purs, vitrinite, exinite et micrinite d'un charbon de la Ruhr de la couche Zollverein (52 % MV rapportées à la vitrinite) ont été soumis à une pyrolyse sous vide (10^{-4} Torr) à des températures constantes comprises entre 300 et 575 °C. On a déterminé les rendements en coke, goudron, eau de décomposition et composants gazeux, ainsi que les constantes d'équilibre et les énergies d'activation correspondantes. Il apparaît que l'on peut comptabiliser les réactions qui participent à la formation de l'hydrogène (1), du méthane (4), de l'éthylène et éthane (5) et des hydrocarbures supérieurs (1). Sur la base des enthalpies de réaction, des valeurs déterminées de k et des énergies d'activation, on

peut attribuer les quantités de gaz obtenues à 27 réactions de décomposition des éléments de structure. De cette manière il a été possible, à côté de la répartition du carbone et de l'hydrogène dans les structures aliphatiques et aromatiques, de déterminer les groupes fonctionnels oxygénés présents.

De plus, on a pu déterminer la répartition et la longueur des structures non aromatiques dans les naphènes, chaînes latérales et ponts. Une comparaison du nombre de ponts $-O-CH_2-$, déterminé de cette manière, avec les résultats d'une extraction à la pyridine donne le même rapport pour les trois macéraux. La séparation chromatographique des fractions légères de goudrons représentant 10 à 20 % du goudron total, ne donne que huit composants principaux. Les fractions supérieures sont plus complexes et indiquent jusqu'ici une quarantaine de composants.

G.J. Pitt a traité de « La cinétique de l'évolution de produits volatils du charbon » (H 2). Il a déterminé les vitesses d'évolution des produits volatils d'un charbon à indice de matières volatiles élevé, dans un carboniseur en fluidisé et à des températures de 300 à 650 °C. Endéans la période des mesures, soit de 10 secondes à 100 minutes, la fraction de matière volatile originelle restant après le temps t est fournie par la relation : $V_t/V_0 = A - B \log t$, où A et B sont des constantes pour une température de carbonisation donnée. L'auteur montre qu'une équation de ce type se vérifie si : 1) le charbon était un mélange d'un grand nombre de composants qui se décomposent indépendamment l'un de l'autre ; 2) les vitesses de décomposition étaient cinétiquement de 1^{er} ordre ; 3) et s'il y avait une distribution large et uniforme des énergies d'activation. Les valeurs de A et de B déterminées expérimentalement, sont utilisées pour obtenir une estimation de la distribution des énergies d'activation. Une étude détaillée des résultats montre qu'il existe une distribution des énergies d'activation s'étendant de moins de 35 à plus de 75 kcal/mole, avec un maximum nettement défini à 50-55 kcal/mole.

L'étude G. Claxton a pour objet « La genèse d'hydrocarbures aromatiques à partir du charbon » (H 3). La demande croissante d'hydrocarbures aromatiques, a conduit l'auteur à étudier la genèse de ces hydrocarbures à partir du charbon. La chromatographie gazeuse a été utilisée pour étudier la formation en laboratoire des produits primaires de la carbonisation à différentes températures à partir de petits échantillons de charbon. L'auteur a également fait appel aux mêmes techniques pour suivre la pyrolyse sous des conditions de laboratoire simulant celles existant lors de la cokéfaction de composés simples pouvant être formés à partir du charbon.