

MÉMOIRES
NOTE
SUR LES
ESSAIS DES CHARBONS
SERVANT A LA
Fabrication du coke et du Gaz d'éclairage
PRISES D'ÉCHANTILLONS
ET
MÉTHODES D'ANALYSES
PAR
A. MEURICE
Ingénieur-chimiste, à Bruxelles.

Dans la plupart des transactions commerciales, on se contente de déterminer :

- 1° La teneur en humidité ;
- 2° Le pourcentage en matières volatiles, cendres et soufre. Ces trois dernières opérations s'effectuent toujours sur charbon séché à 100° C.

Tous les auteurs s'occupant d'analyses industrielles, ont traité, avec plus ou moins de détails, cette question, et il semblerait que bien peu de choses restent à dire sur ce sujet.

Étant appelé, depuis quelques années, à effectuer, dans un grand nombre d'usines, des analyses contradictoires de houilles, j'ai été surpris de voir les grands changements que l'on faisait parfois subir aux méthodes, et ce principalement en ce qui concerne le dosage des matières volatiles.

J'ai été, en outre, frappé du peu de soins que l'on apportait assez souvent pour la préparation finale des

échantillons, et j'en suis arrivé à conclure que c'est à ce manque de soins que sont dues presque toutes les contestations qui surgissent entre les laboratoires.

Je pense donc rendre service à quelques-uns de mes collègues, en décrivant avec détails les diverses opérations qu'ils ont à effectuer pour arriver à la découverte de la vérité, en insistant sur certains de ces détails et en leur montrant les erreurs que l'on peut commettre si l'on ne suit pas, point par point, toutes les précautions données.

Echantillonnage.

Toute l'exactitude de l'analyse dépend d'un bon échantillonnage ; or, prélever une prise homogène et moyenne sur un grand nombre de wagons ou une allège, ou sur un steamer, n'est pas chose aussi aisée qu'on pourrait se le figurer.

A. — ECHANTILLONS SUR WAGON.

Pendant le transport, surtout si le charbon est sec et s'il est constitué par un mélange de gros et de fin, il se produit un classement plus ou moins considérable tout au détriment du vendeur. Par suite des trépidations et des chocs nombreux auxquels la marchandise est soumise, la partie supérieure du wagon renferme une quantité beaucoup plus considérable de schiste, de grès, etc., que le reste du chargement. Ce classement, très peu marqué pour les charbons menus, surtout s'ils sont humides (tels que les charbons allemands lavés), est très appréciable lorsque l'on a affaire à une houille sèche, tout venant.

Ajoutons cependant que, dans quelques cas, un classement inverse peut se produire ; il en sera ainsi, par exemple, lorsque le combustible, peu homogène, sera formé d'un mélange de fines sèches, riches en cendres et gailleteries très propres, sans barres ni intercalaires.

Quelques analyses feront saisir les différences auxquelles on s'expose si l'on se contente de prendre l'échantillon, soit à la surface du wagon, soit dans le fond, ou si l'on procède à un échantillonnage rationnel.

Essais effectués sur un charbon anglais, mis en wagon à Anvers, réceptionné dans le pays de Charleroi.

TENEURS EN CENDRES.

Lot	Partie supérieure	Partie inférieure	Echantillon moyen
1	10.37	6.00	6.80
2	9.20	6.15	6.70
3	8.60	5.80	6.30
4	8.90	5.00	6.60
5	7.40	5.30	6.00

L'essai a porté sur une partie de 15 wagons, charbon très sec, tout venant propre, mais contenant quelques pierres.

Le premier échantillon, prélevé à la partie supérieure, a été pris de façon à ne pas descendre à plus de 0^m10 en dessous de la couche. Le second échantillon, partie inférieure, était constitué uniquement par du fin.

Le troisième échantillon a été prélevé comme nous l'indiquerons ci-dessous.

Prélèvement rationnel — On doit faire, dans chaque wagon, au minimum trois prises : un ouvrier, à l'aide d'une pelle, fait dans deux coins opposés du wagon ainsi qu'au centre de celui-ci, des trous de façon à arriver jusqu'au fond du wagon ; à l'aide d'une pelle à main, on prélève sur toute la hauteur des trous ainsi formés, des prises, mais en commençant par le bas ; la quantité prélevée dans chaque wagon doit être au moins de 10 kilogrammes.

Si le nombre des wagons réceptionnés est grand, il est préférable d'en échantillonner un sur deux, ou même un sur trois, que de prélever sans méthode, une partie sur chacun de ceux-ci.

Le prélèvement sur tas, après déchargement des wagons, ne doit être toléré que là où il n'est plus possible de procéder autrement ; car, au déchargement, il se produit un classement souvent important, les grosses houilles et les pierres s'accumulant à la partie inférieure de la périphérie du tas.

L'échantillon moyen est placé dans un sac, au fur et à mesure du prélèvement, et l'on procèdera à sa préparation, comme nous l'indiquerons plus loin.

B. — PRÉLÈVEMENT SUR ALLÈGES.

Le réceptionnaire doit, dans ce cas, se plier, pour autant que le système que l'on lui propose ne soit pas en contradiction avec les intérêts de celui qu'il représente, aux habitudes des usines dans lesquelles la réception a lieu.

Suivant les vues des directeurs, il pourra se trouver devant les cas suivants :

1. *Prélèvement sur l'allège non déchargée.* — Ce mode de travail n'est à conseiller ni pour l'une ni pour l'autre des parties. Si le vendeur est malhonnête, il peut dans ce cas, prendre ses dispositions pour charger à la partie supérieure un charbon de première qualité, le reste de la livraison étant de qualité médiocre, sinon mauvaise. Il est presque matériellement impossible de faire procéder à des sondages moyens dans le bateau, sauf le cas où l'on a affaire à des fines ou des charbons lavés. Les ouvriers ne peuvent, en tous cas, faire des puits permettant de reconnaître la nature du charbon sur toute la hauteur du chargement.

Ces remarques perdent de leur importance si le charbon est très homogène et propre ; mais quoi qu'il en soit, nous considérons cette façon de procéder comme irrationnelle et peu recommandable.

2. *Prélèvement sur allège en voie de déchargement.* — Cette méthode est excellente ; elle permet de prendre, en

peu de temps, un échantillon moyen et très homogène ; on prélève alors, en procédant de bas en haut, tout le long de la tranchée mise à découvert, des échantillons dans les différents puits de déchargement. Ce système permet une surveillance effective par les deux parties en cause, et le travail marche rapidement.

Tout en étant moyen, l'échantillon est infiniment moins volumineux que si l'on procède comme nous l'indiquerons au n° 3.

On peut, dans quelques cas, combiner les procédés 1 et 2, prendre un premier échantillon au commencement du déchargement, un second vers la fin ; cette façon d'opérer, adoptée dans beaucoup d'usines du pays de Charleroi, conduit à de très bons résultats.

3. *Prélèvement pendant toute la durée du déchargement.* — Quelques usines imposent cette façon de procéder ; elle est toute au désavantage du fournisseur, lequel se trouve dans l'impossibilité absolue de faire surveiller l'échantillonnage par une personne compétente, pendant tout le travail.

En effet, suivant les moyens mécaniques dont dispose l'usine, le déchargement durera de 2 à 8 jours ; en cas de besoins, celui-ci pourra même être effectué tant de nuit que de jour. Une représentation effective des deux parties est donc impossible, car elle deviendrait absolument trop coûteuse. On doit s'en référer à la bonne foi des ouvriers, lesquels ne se rendent pas toujours compte du travail qui leur est confié. Seuls les fournisseurs certains de la qualité de leur marchandise, et de sa régularité, peuvent accepter, avec confiance, ce mode opératoire. Il est bien entendu que l'honorabilité de la firme acheteur joue un très grand rôle dans la question, et qu'on ne peut tolérer ce procédé que là où l'on aura, à ce point de vue, tous ses apaisements.

Mais, quoi qu'il en soit, au point de vue moral, ce système est condamnable, l'échantillon prélevé restant à la

portée de tous pendant un temps absolument trop long et des fraudes, voire des actes de mauvais gré, étant, dans ce cas, toujours possibles.

a) Dans quelques usines, l'échantillon se prélève alors comme suit : on met de côté soit une benne, soit une brouette, soit un panier sur cent. Le tas sera alors traité comme nous l'indiquerons plus loin.

b) Dans d'autres établissements, on préfère faire prélever sur chaque benne, une partie — 1 à 2 kilogr. de charbon — que l'on place dans une grande caisse réservée à cet usage.

Des deux procédés, nous préférons de beaucoup le premier ; car, plus brutal, il enlève à l'ouvrier le moyen de choisir au moment du prélèvement la partie la plus belle ou la plus sale du charbon qu'il doit mettre de côté. Nous ajouterons, qu'au surplus, le prélèvement par le procédé *b* est très irrégulier, l'ouvrier oubliant la plupart du temps d'y procéder régulièrement et trouvant plus aisé de remplir d'un seul coup le bac de réception.

Ce mode opératoire présente, au surplus, un autre inconvénient très grave : comme, dans ce cas, on prélève environ 1 % du poids du chargement total, on se trouve, au moment de la préparation finale, à la tête d'un échantillon extrêmement volumineux, pesant souvent pour une seule allège 3 à 4,000 kilogr.

La préparation mécanique de cet échantillon est fastidieuse ; elle dure de quelques heures à une couple de jours, suivant les soins que l'on veut y apporter et suivant le personnel et l'outillage dont on dispose.

Préparation mécanique de l'échantillon.

La préparation mécanique idéale consisterait à broyer finement tout le lot, pour l'amener à une finesse telle qu'il passerait entièrement au tamis n° 50.

Ce mode opératoire est absolument impraticable : il exigerait au surplus, un outillage coûteux, et un personnel nombreux.

En pratique, on procède à des fractionnements successifs : au fur et à mesure que la masse est concassée.

Supposons que l'on ait affaire à un échantillon moyen pesant 50 à 100 kilogr.

On étend sur une plaque de fer ou de fonte, suffisamment grande et bien propre ; à l'aide de « dames », on concasse les morceaux volumineux et l'on recoupe à plusieurs reprises à la pelle. L'échantillon est passé à travers un tamis de fer, dont les mailles sont écartées l'une de l'autre d'un centimètre.

On étend le tout sur la plaque pour avoir une couche d'une hauteur uniforme de 0^m10 et d'un diamètre variable avec le volume du charbon traité.

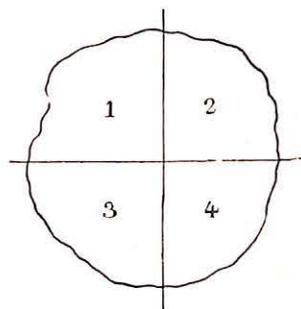


Fig. 1

On recoupe ce tas à l'aide d'une croix en tôle de fer, de façon à le partager en quatre parties égales, comme l'indique le dessin ci-contre (fig. 1).

Une des parties choisit un des secteurs, soit par exemple celui numéroté 2, et l'on écarte les parties marquées 1 et 4.

On étend le charbon, et on le passe à la dame de façon à l'amener à une finesse telle qu'il puisse passer entièrement au tamis n° 1.

On recommence les opérations comme plus haut, en fractionnant chaque fois l'échantillon de moitié, et en le faisant passer par des tamis de plus en plus fins. Pour les dernières opérations, il suffit parfaitement de prendre le contenu d'une section au lieu de deux.

Lorsque l'échantillon final obtenu ne pèse plus qu'un

kilogramme environ, et qu'il a été passé au tamis 10, on procède à la mouture définitive et à la prise pour le dosage de l'humidité.

L'usage d'un broyeur à boulets Krupp convient particulièrement bien; en 10 ou 15 minutes, le broyage est parfait, à la condition cependant que la teneur en humidité ne soit pas trop élevée. Si la teneur en eau est inférieure à 3 %, on peut opérer sur le charbon tel quel; dans le cas contraire (fines lavées), il faut procéder à une dessiccation préalable.

Si l'on ne dispose pas d'un broyeur Krupp, l'échantillonnage se termine par une pulvérisation au mortier ou rouleau d'acier; dans ces derniers cas, on ne peut faire ce travail sur 1 kilogr. ce qui serait trop long, mais seulement sur des prises réduites de 3 à 500 grammes.

En tout cas, et ceci est très important, l'échantillon sera amené à une finesse telle qu'il passera entièrement au travers du tamis n° 50.

L'échantillon bien mélangé une dernière fois, est réparti dans des flacons de verre, bien propres, cachetés, et remis aux parties.

OBSERVATION. — Le tamisage final au tamis n° 50 est une opération absolument indispensable, si l'on veut espérer des résultats correspondants entre les divers laboratoires. Le plus souvent, les échantillons prélevés en commun ne sont plus tamisés avant l'analyse, chaque partie travaillant sur la matière telle quelle; or, nous avons observé, à de nombreuses reprises, que si la mouture finale n'est pas suffisante, on s'expose à des contestations qui semblent, à première vue, inexplicables.

Les schistes, plus durs que le charbon, résistent mieux à la pulvérisation que ce dernier; il en résulte que les parties les plus fines sont beaucoup moins riches en cendres, et que la présence de un ou de quelques gros frag-

ments dans la prise suffit pour fausser entièrement les résultats.

En admettant même que la répartition soit uniforme dans les flacons, il se produit dans ceux-ci, pendant le transport, un classement considérable si le flacon n'est pas complètement rempli et si les grosseurs sont différentes.

Deux exemples feront comprendre l'importance de ce fait auquel, malheureusement, on ne prête pas suffisamment d'attention.

A. — *Premier exemple* : Échantillons préparés à Charleroi, sur 1 kilogr. de charbon, rendu aussi homogène que possible et passant au tamis n° 25.

1^{re} partie, soit 0.5 kilogr., entièrement broyée et passant au tamis n° 50.

Essais :	1	2	3	4
Cendres % :	6.80	6.82	6.77	6.81

2^e partie, soit 0.5 kilogr., broyée partiellement mais non tamisée, la matière n'est plus broyée à sa réception à Bruxelles.

Essais :	1	2	3	4
Cendres % :	7.60	7.65	6.43	6.21

Les prises ont été prélevées 1 et 2 à la partie inférieure; les prises 3 et 4 au-dessus du flacon.

Le restant du charbon est pulvérisé finement et passé au tamis n° 50.

Essais :	1	2	3	4
Cendres % :	6.78	6.77	6.86	6.75

Ces exemples montrent l'importance indéniable d'un tamisage final à une mouture très fine.

B. — *Deuxième exemple* : Charbon anglais prélevé à Liège, broyé au rouleau, mais non tamisé.

	TENEURS EN CENDRES :			
	Lot 1	Lot 2	Lot 3	Lot 4
Analyses Usines :	10.30	9.40	6.70	8.70
Analyses Instituts :	8.60	8.50	8.50	8.30

REMARQUE. — L'échantillon, quoique paraissant très fin, laissait au tamis n° 50, un résidu de 17 %.

Départage effectué à Liège, sur échantillons témoins, tamisés avant analyse, au tamis n° 50.

Lot 1	Lot 2	Lot 3	Lot 4
8.67	8.63	8.41	8.32

Analyse chimique.

A. — DÉTERMINATION DE L'HUMIDITÉ.

Le dosage de l'humidité s'effectue généralement sur une prise spéciale prélevée lorsque la matière passe au travers du tamis n° 10.

Pour les charbons très humides, la prise ne doit généralement pas dépasser 25 à 50 grammes, sinon l'opération serait trop longue.

On utilise des capsules plates, légères que l'on pèse au trébuchet.

Dans les charbons peu riches en « eau », une prise de 100 à 200 grammes est à conseiller, les résultats obtenus étant plus moyens; à la grosseur précitée, la dessiccation est rapide, elle est presque toujours terminée en 1 heure à 1 heure 1/2, lorsque l'on opère à l'étuve à 100° C.

Nous proscrivons complètement l'emploi du bain d'air à 100-115° C., utilisé dans quelques usines : avec les charbons à gaz, riches en matières volatiles, on s'expose à des pertes sérieuses en matières volatiles.

Nous avons démontré en 1904 que, dans certaines conditions, il peut y avoir même légère combustion des produits hydrogénés du charbon (*Annales des Mines de Belgique*, 1905, p. 101 et suiv.).

B. — DOSAGE DES CENDRES.

Le dosage des cendres s'effectue toujours, ainsi que les autres déterminations, sur charbon préalablement desséché à 100° C. Comme la houille est hygroscopique, il est à recommander de laisser refroidir sous un exsiccateur, et de faire toutes les pesées d'un seul coup.

Pratique du dosage. — On opère indifféremment sur des prises de 1 à 2 grammes. Comme la matière est parfaitement homogène, si elle a été préparée comme nous l'avons dit, la prise de 1 gramme est amplement suffisante. On proscriera, autant que possible, l'emploi des nacelles de porcelaine, que l'on remplace très avantageusement par des nacelles de quartz; le platine est rarement utilisé dans les laboratoires d'usines.

Les nacelles dont nous conseillons l'emploi mesurent : longueur : 60 m/m ; largeur : 35 m/m ; hauteur : 12 m/m ; elles pèsent approximativement 17 grammes. Leur durée est presque illimitée ; insensibles aux changements brusques de température, elles ne varient pour ainsi dire pas de poids.

La prise est étendue, avec soins, dans le fond de la nacelle et l'on approche celle-ci de l'ouverture du moufle.

L'introduction brusque dans un moufle très chaud est toujours à déconseiller; on peut, dans ce cas, faire des pertes par projection et décrépitation.

On laisse les matières volatiles distiller lentement, pour éviter la formation d'un coke long à brûler, puis l'on pousse, peu à peu, vers le milieu du moufle. L'incinération marche très rapidement; lorsqu'elle est terminée, on ferme l'ouverture du moufle que l'on porte à une température voisine du rouge vif; on abandonne à cette température 10 minutes au moins; on laisse refroidir et on pèse.

Il est très recommandable de rechauffer une seconde fois vers 1000° C., même si l'essai Muck montre qu'il ne reste plus de particules de charbon non brûlé.

L'essai Muck consiste à reprendre les cendres par quelques centimètres cubes d'alcool fort ; s'il reste du charbon non brûlé, celui-ci surnage et devient très apparent ; on enflamme l'alcool et, lorsque la matière est sèche, on calcine un instant au rouge vif.

Il importe, en effet, dans le dosage des cendres, si l'on veut obtenir des résultats comparables, que celles-ci soient toujours pesées sous un même état.

Le fer doit être amené sous forme d'oxyde ferrique, la chaux carbonatée, à l'état de chaux vive, et les sulfures qui ont pu prendre naissance doivent être oxydés ; toutes choses que l'on ne peut obtenir, d'une façon certaine que si la température finale est suffisante ; lorsque les cendres sont fortement siliceuses, ce qui vient d'être dit a peu d'importance ; mais il n'en est plus de même lorsque le charbon est pyriteux ou calcareux.

C'est pour ce motif principalement que nous proscrivons de la façon la plus absolue le dosage des cendres par incinération au bec Bunsen, méthode abandonnée, au surplus, par presque tous les laboratoires.

On peut arriver, dans certains charbons, à des différences absolument incompréhensibles à première vue, si l'un des opérateurs ne suit pas les prescriptions données. Tous les chimistes sont d'accord sur la nécessité de chauffer finalement à haute température. L'on consultera, à ce sujet, entre autres, Frésenius, Campredon, Muck, Bourrey et E. Marquet, Meurice, etc. Si l'on se contente de chauffer à une température modérée (au rouge sombre), quoique pouvant obtenir ainsi des cendres bien exemptes de carbone, la teneur trouvée, dans certains cas, peut dépasser la réalité de 0.5 %.

Campredon et Muck ont déjà signalé que les différences observées, variant avec la température finale, pouvaient atteindre 0.2 %. Nous avons constaté personnellement des écarts plus grands allant jusqu'à 0.5 et même 0.6 %.

L'incinération au bec Bunsen doit être absolument proscrite ; cette opération longue, malaisée à surveiller, conduit dans presque tous les cas, à des résultats désastreux. Par une chauffe prolongée, le platine se carbure plus ou moins fortement, d'où augmentation de poids ; la prise étant exposée à tous les courants d'air, les pertes sont toujours possibles et on ne peut atteindre, à la fin de l'opération, une température suffisante pour que les cendres soient amenées à une composition bien définie, toujours la même pour un combustible donné.

C. — DOSAGE DES MATIÈRES VOLATILES.

Principe. — Chauffer un poids donné du combustible en poudre fine, à l'abri du contact de l'air, de manière à chasser, par distillation, la totalité des matières volatiles. Il reste un résidu de coke que l'on pèse.

De ce qui précède, rien ne paraît plus simple que la détermination des matières volatiles. Il s'en faut, cependant, que le dosage soit aussi aisé et nous prendrons, comme preuves, les différences, souvent considérables, que l'on constate entre le chiffre fourni par plusieurs laboratoires travaillant sur un échantillon bien homogène.

D'une façon générale, on n'attache pas une assez grande importance à la détermination précise des matières volatiles, et, le plus souvent, on considère comme satisfaisants, des résultats d'analyse obtenus par deux chimistes différents, ne s'écartant pas plus d'une demi, voire d'une unité.

Si, pour la plupart des transactions commerciales, ces différences sont sans la moindre importance, il n'en est plus de même lorsque les contrats prévoient des primes et des pénalités à payer ou à infliger au fournisseur, si les garanties du dit contrat sont dépassées.

Dans le commerce des charbons à coke, en effet, il est courant d'imposer au vendeur, une teneur maximum en

matières volatiles. L'acheteur s'engage à payer une prime par unité de matières volatiles en-dessous de cette garantie; par contre, si la teneur en cet élément dépasse le maximum fixé, l'acheteur a droit à une bonification.

On comprend que, dans ces conditions, la détermination des matières volatiles est très importante, une erreur d'une unité représentant pour les parties une différence en plus ou en moins très considérable. Or, si la méthode utilisée donne soit un résultat trop élevé (cas le plus fréquent), soit un résultat trop faible, cette erreur, due à une défectuosité de la méthode, se produira toujours dans le même sens, et, sur un marché important, elle pourra se traduire, à la fin de l'année, par plusieurs milliers de francs.

La plupart des auteurs traitant de l'analyse des combustibles semblent tous s'en tenir au procédé tel qu'il a été décrit par Muck dans les *Chemische Beiträge zur Kenntnis des Steinkohlen* (Bonn, 1876).

Frésenius, Post, Blair, Bourrey et Marquet, Jagneaux, Halphen, Arnould, Brearley et Ibbodson, Carnot, Lunge, etc., n'indiquent dans leurs traités d'analyses que le procédé Muck, quelquefois avec de grandes variantes, et le plus souvent, ne font que signaler incidemment d'autres procédés.

Par contre, Campredon, Firquet et Meurice ont déjà indiqué que seul le chauffage dans une atmosphère réductrice conduisait à de bons résultats. Déjà en 1882, Galloway (*The Engineering and Mining Journal*) préconisait un procédé au double creuset, très bon en lui-même, mais malheureusement d'une application très difficile.

Or, il se fait que dans les laboratoires d'usines, jamais on n'utilise le procédé Muck tel qu'il a été préconisé par ce chimiste, et tel qu'il est décrit dans les traités.

Souvent, la méthode n'est pas applicable soit que le laboratoire ne dispose pas de gaz, soit que la pression est

insuffisante, soit encore que le matériel spécial manque (creuset de platine à recouvrement, etc.).

Chacun apporte alors à ce procédé purement conventionnel, telle modification qu'il juge convenable ou qui est de nature à rendre son travail plus facile. Le plus souvent, on substitue le chauffage au bec Bunsen par l'introduction du creuset dans un moufle porté au rouge. Les uns utilisent un creuset de platine, les autres un creuset de porcelaine, et presque tous font varier la durée de chauffage suivant leur bon plaisir.

Nous avons rencontré des laboratoires où, après disparition de la flamme entre le creuset et son couvercle, on laissait le creuset et son contenu à l'action du rouge-vif depuis une demi-minute jusqu'à 10 minutes !!

Campredon et Firquet ont montré que, si on laissait le creuset dans le moufle après disparition de la flamme, il y avait, après quelques minutes, combustion importante du coke formé, la perte étant d'autant plus forte que la température était plus élevée. Cependant, ces méthodes, appliquées toujours en observant les mêmes règles, peuvent conduire toutes à des résultats concordants; mais, comme elles sont essentiellement conventionnelles, elles n'ont aucune valeur réelle, et ne peuvent être tolérées pour essais arbitraux.

Méthode Muck. — Suivant les indications de ce chimiste, on doit opérer comme suit :

1. Prendre 1 gramme de la substance, ou moins pour les houilles qui se boursoufflent beaucoup ;
2. Chauffer avec une flamme d'au moins 18 centimètres de hauteur (Bunsen surmonté d'une cheminée) ;
3. Faire usage d'un triangle en fil de platine ;
4. Laisser un espace de 3 centimètres entre le fond du creuset et l'orifice du brûleur ;
5. Employer un creuset de platine présentant une sur-

face suffisante ; le creuset aura au moins 3 centimètres de haut ;

6. Chauffer jusqu'à disparition de toute flamme entre les parois du creuset et du couvercle.

L'opération terminée, on éteint la flamme, on laisse refroidir sous l'exsiccateur, puis on pèse.

La diminution du poids représente les matières volatiles.

Muck, dans son travail, a négligé de donner les dimensions exactes du creuset qu'il préconise ; or, l'expérience prouve que, toutes les autres conditions restant les mêmes, les teneurs en matières volatiles obtenues peuvent varier avec la forme et la grandeur du creuset.

Lucion (*Bulletin de l'Association belge des Chimistes*, 1901, n° 10, pp. 379 et suiv.), avait déjà constaté que la grandeur du creuset avait une influence marquée sur les résultats obtenus. Les différences peuvent, dans certains cas, atteindre 0.5 à 1 %, comme le prouve le tableau suivant :

	A	B	C	D
Grand creuset :	14.10	18.60	9.40	28.50
Moyen :	14.50	19.50	10.20	29.90
Petit :	13.80	19.00	9.80	29.00

Le grand creuset utilisé avait 50 m/m de hauteur, le moyen 33 m/m et le petit 27 m/m.

Ces différences semblent être dues à ce que le creuset moyen est seul chauffé à une température suffisante.

Le petit est moins chaud parce qu'il se trouve au centre de la flamme ; le grand, par contre, est moins bien enveloppé.

Ajoutons que si la flamme est très oxydante, des différences non moins considérables sont constatées ; celles-ci peuvent même atteindre 2 unités et plus.

Il en résulte que, même en voulant suivre à la lettre les prescriptions très strictes énoncées par Muck, on s'expose à des différences notables.

Signalons que V. Firket a publié, en 1906, un travail très intéressant sur le dosage des matières volatiles par le procédé Muck (1).

De ce travail, il semble résulter que la durée de chauffe, après disparition de la flamme, a une certaine importance ; aussi conseille-t-il de chauffer pendant quelques minutes après disparition de la flamme éclairante.

Pendant la deuxième partie de la calcination, les gaz sortant du creuset sont pauvres en carbone et riches en hydrogène, c'est pourquoi leur combustion au sein de la flamme du bec Bunzen n'est plus visible.

Des essais effectués par Firket sur un grand nombre d'échantillons, il conclut que l'on peut chauffer pendant quelques minutes après disparition de la flamme éclairante, sans qu'il y ait combustion appréciable du coke.

Cette façon de procéder me semble dangereuse, car, en admettant même que cette modification soit applicable à toutes les qualités de houilles, il est hors de doute que des erreurs très graves seront à déplorer, si le matériel dont on fait usage n'est pas parfait à tous les points de vue.

Or, l'expérience nous a prouvé que, dans les laboratoires d'usines, l'usage d'une lampe répondant aux exigences prévues, et d'un creuset de platine de dimensions requises muni d'un bon couvercle, est du domaine bien plus de la théorie que de la réalité.

Dans ces conditions, je ne puis que déconseiller ce mode opératoire et je considère le procédé Muck comme inadmissible dans les transactions commerciales donnant lieu à primes ou à pénalités.

Procédé au double creuset. — Comme nous l'avons déjà signalé plus haut, Campredon et nous même avons préconisé, depuis quelques années, la méthode au « double

(1) *Annales des Mines de Belgique*, t. I, p. 273 et suiv.

creuset », comme étant celle permettant d'obtenir des résultats toujours comparables entre eux, et bien concordants d'un laboratoire à l'autre.

La méthode décrite par Campredon, et que nous avons suivie longtemps, présente l'inconvénient de n'être pratique que là où l'on a affaire à une série de déterminations. Peu d'usines, au surplus, sont disposées à modifier leur outillage et à acheter le matériel nécessaire pour conduire à bien cet essai.

Aussi, pour le rendre plus pratique, l'avons-nous modifié assez sensiblement depuis quelques années. Nous sommes parvenus ainsi à le faire adopter dans la plupart des usines, à la grande satisfaction des parties. Cependant, ici encore, quelques règles sont à considérer; nous allons les exposer en détail.

Comme l'indique le nom de la méthode, on procède ici à l'aide d'un double creuset.

Le creuset extérieur, en porcelaine de la Manufacture royale de Berlin, mesure :

Hauteur	6 centimètres ;
Diamètre supérieur	7 —
Diamètre inférieur	3 —

Il est muni d'un bon couvercle.

Le creuset intérieur, également en porcelaine de Berlin, destiné à recevoir les prises, mesure :

Hauteur	4 centimètres ;
Diamètre supérieur	5 —
Diamètre inférieur	2 —

Il est également muni d'un bon couvercle.

On introduit dans le petit creuset la prise en poudre fine qui pèse, dans tous les cas, 1 gramme.

On place au fond du grand creuset une couche de quelques millimètres de charbon de bois en poudre, on introduit le petit creuset, muni de son couvercle, et on

remplit l'espace libre entre les deux récipients de charbon de bois en fragments fins (tamis n° 10) sans poussière.

On remplit complètement le grand creuset avec le charbon de bois, on place le couvercle et on introduit dans un moufle.

Celui-ci ne doit pas être trop chaud au moment de l'introduction (rouge sombre); on ferme la porte du moufle, et l'on porte au rouge vif (1000° C.). L'opération entière dure vingt minutes à une demi-heure; on laisse un peu tomber la température et on retire le creuset.

Après refroidissement, tout en maintenant avec soin le couvercle, on fait tomber le charbon de bois, retire le petit creuset, l'essuie et le place dans l'exsiccateur; on pèse.

Les résultats sont remarquablement concordants; il est rare que deux opérateurs travaillant dans deux laboratoires différents, obtiennent des écarts de plus de 0.2 à 0.3 %.

Influence de la température. — Quoique travaillant dans une atmosphère réductrice, la température à laquelle on pousse l'essai semble avoir une certaine influence. On comprend aisément que si celle-ci est insuffisante à 6 ou 700° C., les résultats obtenus seront trop faibles, toutes les matières volatiles n'étant pas expulsées.

Il est plus malaisé d'expliquer pourquoi, la température étant exagérée (12 à 1300° C.), les résultats constatés seront constamment trop forts. On ne peut admettre l'action oxydante de l'air la rentrée de celui-ci étant impossible; mais, nous avons constaté, d'autre part, que les différences étaient d'autant plus élevées que les combustibles essayés étaient plus riches en cendres. Il nous a semblé probable que, dans ces conditions, une partie des éléments constitutifs des cendres se volatilise. Il doit en être ainsi; en effet, le soufre des sulfates et des sulfures, l'anhydride carbonique et peut-être une partie des alcalis

que le charbon renferme peuvent être expulsés si la température est exagérée.

Pour nous en rendre compte, nous avons effectué une série d'essais sur des charbons assez riches en cendres, 10 %, et renfermant une teneur en soufre élevée (1.27 %).

Dans la première série d'essais, la température a été maintenue aussi voisine que possible de 1000° C. pendant 30 minutes — pyromètre de Féry — ; dans la seconde série d'essais, la température a été poussée jusqu'à 1200° C., et maintenue pendant 30 minutes.

Les moyennes des résultats obtenus sont consignées ci-dessous :

	1°	2°
Matières volatiles . . .	27.30	27.85
Soufre dans le coke. . .	0.91	0.62

La différence semble bien due à l'hypothèse que nous avons émise et prouve qu'une température exagérée est incompatible avec l'exactitude de la méthode.

Nous avons constaté, en outre, qu'une température trop élevée pouvait produire une autre cause d'erreur qui n'a pas encore été signalée.

Si les cendres sont ferrugineuses, celles-ci, à la température élevée réagissent sur le coke en excès ; elles sont ramenées à l'état ferreux et même à l'état métallique.

Les réactions suivantes expliquent le phénomène :



La perte, ici, est double, puisque le soufre, d'une part, et l'oxygène, d'autre part, se combinent au carbone du coke, pour donner lieu à des produits volatils.

L'exactitude de cette hypothèse se démontre très aisément ; il suffit de broyer finement, dans un mortier de porcelaine, le coke obtenu à haute température pour s'as-

surer, à l'aide d'un aimant, qu'il renferme des particules de fer métallique.

De ce qui précède, il semble bien démontré qu'une température exagérée nuit à l'exactitude de la méthode et conduit à de résultats trop forts.

Lucion, dans le travail déjà cité, arrive aux mêmes conclusions, l'observation directe lui ayant démontré que la teneur en matières volatiles augmentait avec la température du moufle.

Influence de la nature du creuset. — Il n'est pas indifférent d'employer soit un creuset de porcelaine, soit, comme on pourrait être tenté de le faire, un creuset de platine.

Dans quelques laboratoires d'usines, on semble, cependant, donner la préférence au platine, et, à notre avis, à tort. Certes, si la température n'est pas exagérée, la carburation du platine est peu à craindre ; mais il n'en est plus de même lorsque le moufle est porté à 1000° C. ou plus. Dans ces conditions, la carburation est forte, et les erreurs dues de ce chef peuvent atteindre 2, voire même 3 %.

Une fois la carburation commencée, elle se continue presque indéfiniment, et, en tout cas, jusqu'au moment où le platine est devenu noir et cassant.

Quelques essais entrepris pour démontrer l'augmentation du poids des creusets, prouvent qu'il y a là une cause d'erreur très grave, dont beaucoup de chimistes ne tiennent pas compte.

Augmentation de poids constatée dans la méthode du double creuset, à la température de 1000° à 1100° C.

Poids du creuset grammes	Augmentation grammes	Poids du creuset grammes	Augmentation grammes
28.8510		30.9576	
28.8554	0.0044	30.9620	0.0044
28.8666	0.0112	30.9722	0.0102
28.8884	0.0218	30.9926	0.0204
28.8999	0.0115	31.0017	0.0091

Par contre, le poids des creusets de porcelaine reste presque invariable, et se modifie tout au plus de quelques milligrammes d'une opération à l'autre.

Ajoutons, cependant, que si la température a été exagérée (ce qui se constate immédiatement, la porcelaine devenant noire), il y a généralement un changement de poids non négligeable.

Influence de la durée de chauffage. — La durée du chauffage, pourvu que la température ne soit pas exagérée, semble n'avoir aucune importance, si la couche de charbon de bois recouvrant le petit creuset est assez épaisse ; les teneurs en matières volatiles restent les mêmes, comme l'indique le tableau ci-après :

Essais à la température de 900 à 1000° C.

Nature du charbon	¼ h.	½ h.	¾ h.	1 h.
Charbon à coke . .	26.40	26.60	26.50	26.70
» à gaz . .	31.80	32.20	32.20	32.30
» à gazogène.	29.10	29.50	29.60	29.80

Après un quart d'heure, le départ des matières volatiles, pour les charbons très riches, ne semble pas être tout-à-fait complet ; par contre, les teneurs ne varient pas, d'une manière sensible, entre une demi et une heure.

Détermination des matières volatiles par l'essai de distillation. — En cas de contestation importante, nous utilisons le procédé ci-dessous ; malheureusement très rarement applicable dans les laboratoires d'usines, cette méthode exigeant un outillage assez coûteux.

De nombreux essais directs nous ont montré que cette méthode donnait des résultats très concordants avec le procédé au double creuset appliqué en suivant les prescriptions que nous avons indiquées ci-dessus.

Ce procédé présente le grand avantage qu'il permet d'opérer sur une prise très forte, 100 à 300 grammes, et

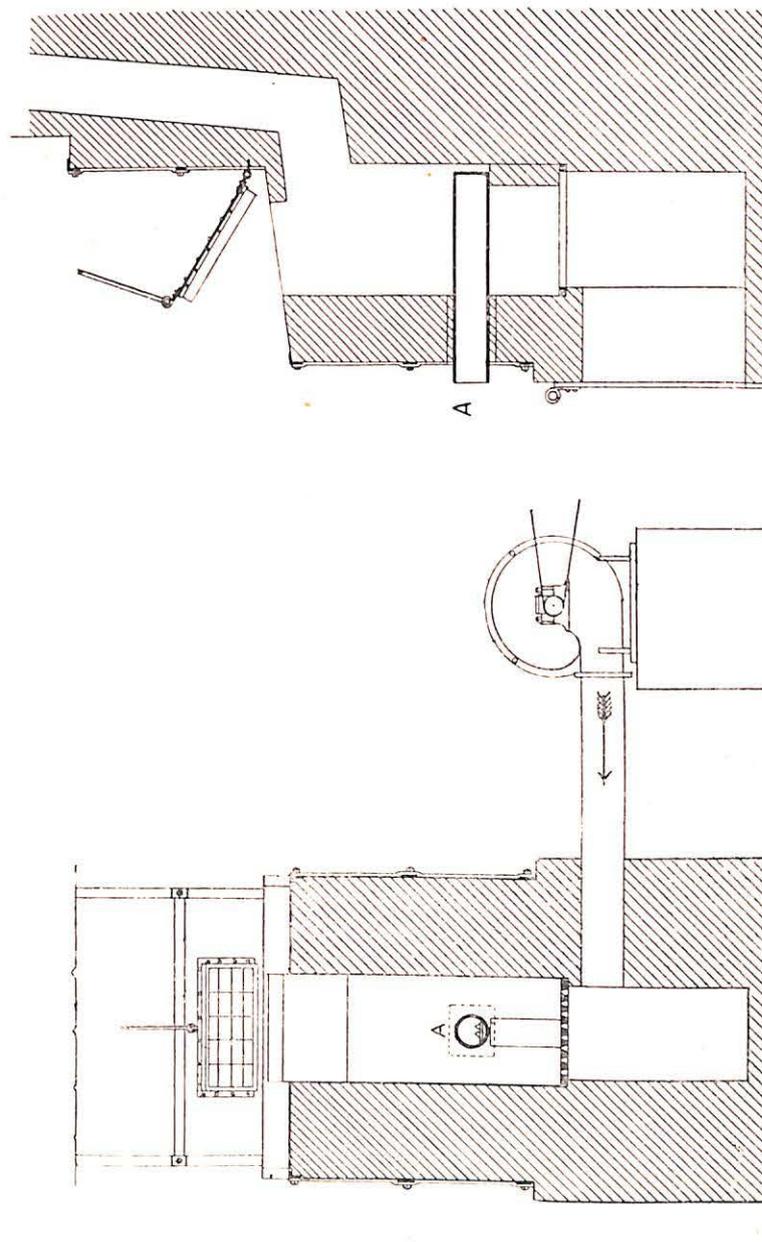


Fig. 3.

Fig. 2.

ce dans des conditions aussi identiques que possible à celles que l'on utilise dans l'industrie.

Pour conduire à bien ce procédé, il faut disposer d'un four spécial; celui que nous avons fait construire est représenté par les deux coupes ci-contre (fig. 2 et 3).

Par l'ouverture *A*, on introduit, dans le four, un tube de graphite; ce tube, fermé à une de ses extrémités, a les dimensions suivantes: longueur, 55 centimètres; diamètre intérieur, 7 centimètres; diamètre extérieur, 9 centimètres.

Il est supporté, à son extrémité libre dans le fond du foyer, par une brique réfractaire afin d'éviter sa déformation trop rapide.

La prise est constituée par du charbon grossièrement broyé, passant au tamis n° 10; elle aura, au préalable, été desséchée à l'étuve à 100° C. On opère, suivant la nature du charbon, sur 100 à 300 grammes que l'on introduit dans un tube de fer, brasé à l'une de ses extrémités et muni à l'autre d'un bouchon fileté.

Dans celui-ci, on a fixé une tubulure permettant l'évacuation des eaux ammoniacales, du goudron et du gaz.

On enfonce le tube de fer dans le manchon de graphite lorsque le feu, allumé depuis quelque temps, a atteint une température voisine de 500° C. On aura eu soin, au préalable, de rassembler tout le charbon dans le fond du tube de fer, en frappant légèrement celui-ci sur le sol.

La distillation commence très rapidement, et les produits peuvent être recueillis séparément, comme nous l'avons indiqué dans notre *Cours d'analyses des matières minérales*, p 162 et suiv. On fait monter peu à peu la température jusque 1000, 1100°; l'opération est terminée lorsqu'il ne se dégage plus de gaz: elle dure une demi-heure à une heure, suivant la nature du charbon.

On retire le tube de fer, le laisse refroidir, dévisse le bouchon et pèse le coke obtenu.

Les résultats concordent parfaitement bien entre eux, et diffèrent à peine de ceux obtenus par la méthode au double creuset.

Dosage du soufre. — La méthode Eschka conduit, pour la détermination du soufre total, à des résultats très exacts. Nous ne croyons pas nécessaire de revenir sur cette question; ce dosage ne présentant aucune difficulté spéciale.

Appelons cependant l'attention sur ce fait que la précipitation de l'acide sulfurique formé ne peut se faire que dans la liqueur débarassée du brome, et ayant une très faible réaction acide, renfermant tout au plus 1% d'acide chlorhydrique libre.

Si l'acidité était trop grande, le sulfate de baryum précipité entrainerait du chlorure de baryum et les résultats trouvés seraient trop forts.

En ce qui concerne les autres déterminations, soufre volatil, pouvoir calorifique, analyse élémentaire, essai des charbons pour leur rendement en goudrons, sulfate d'ammoniaque, gaz, etc., nous renvoyons aux ouvrages traitant spécialement de la question.

Telles sont les indications que j'ai cru utile de rappeler. L'analyse d'un charbon est chose facile; mais encore doit-on observer certaines précautions si l'on ne veut pas arriver à des résultats discordants.

En chimie, ce sont souvent les dosages les plus simples que l'on effectue le moins bien; à cause même de leur facilité, ils sont peu surveillés, et peu à peu, la fantaisie ou l'insouciance font que ces procédés sont appliqués en dehors de toutes les règles admises.

Bruxelles, le 20 mars 1911.