## L'adsorption de la vapeur d'eau par les houilles dans le domaine de températures de 25 à 140 °C <sup>(\*)</sup>

INSTITUT NATIONAL DE L'INDUSTRIE CHARBONNIERE

L. COPPENS, Chef de Laboratoire. W. DUHAMEAU, Ing. techn, chimiste. W. FASSOTTE, Lic. Sc.

#### SAMENVATTING

Verschillende afwijkingen die waargenomen worden bij de studie van de oxydatie der steenkolen zijn voor de schrijvers de aanleiding geweest om een onderzoek te wijden aan de adsorptie van waterdamp in het temperatuurbereik van 25° tot 140°C. Ze hebben voor die proeven gebruik gemaakt van zes soorten kolen met gehalten in vluchtige bestanddelen gaande van 7 tot 34. De bekomen isothermen duiden aan dat belangrijke hoeveelheden waterdamp geadsorbeerd worden zelfs tussen de 80° en 140°C.

Bij de bespreking van de bekomen resultaten tonen de auteurs vooreerst aan, met behulp van een concreet voorbeeld, welke invloed de adsorptie van waterdamp heeft op de oxydatie van kolen, uitgevoerd in een oven met luchtcirkulatie. Vervolgens behandelen ze het probleem van de wijziging van het adsorberend vermogen der kolen in de loop van hun fysieke en chemische structuurveranderingen. Ze maken een vergelijking tussen deze wijzigingen zoals ze zich voordoen in het geval van adsorptie van mijngas en in dat van de adsorptie van waterdamp. Het contrast tussen beide adsorptieverschijnselen leidt de auteurs tot het besluit dat de adsorptie van waterdamp hoofdzakelijk het werk is van de waterstofbindingen en -bruggen, terwijl de krachten van Van der Waals slechts een bijkomende invloed zouden uitoefenen.

#### RESUME

Des anomalies observées dans l'étude de l'oxydation des houilles ont conduit les auteurs à étudier l'adsorption de la vapeur d'eau dans le domaine de températures de 25 à 140 °C. Ils ont examiné le comportement de six charbons d'indices de matières volatiles compris entre 7 et 34. Les isothermes obtenues montrent que, même dans le domaine de 80 à 140 °C, les quantités de vapeur d'eau adsorbées restent importantes.

Dans le commentaire des résultats, les auteurs montrent d'abord, par un exemple concret, l'incidence de l'adsorption de la vapeur d'eau dans l'oxydation des houilles réalisée à l'étuve à circulation d'air. Ils abordent ensuite le problème des variations du pouvoir adsorbant des houilles au cours de l'évolution de leurs structures physiques et chimiques. Ils comparent ces variations telles qu'elles se présentent dans le cas de l'adsorption du méthane et de la vapeur d'eau respectivement. Le contraste entre les deux types d'adsorption conduit les auteurs à admettre que l'adsorption de la vapeur d'eau par les houilles est assurée principalement par « liaisons ou ponts hydrogène », l'intervention des forces de Van der Waals étant apparemment secondaire.

(\*) Etude présentée à la V° Conférence Internationale sur la Science du Charbon, Cheltenham, 28-30 mai 1963.

#### INHALTSANGABE

Die Feststellung von Anomalien bei der Oxydation von Kohle hat die Verfasser zu einer näheren Untersuchung der Adsorption von Wasserdampf im Temperaturbereich von 25 bis 140° C veranlasst. Geprüft wurde das Verhalten von sechs Kohlen mit 7 bis 34 % Flüchtigen Bestandteilen. Aus den gewonnenen Isothermen geht hervor, dass selbst im Bereich von 80 bis 140° noch erhebliche Wasserdampfmengen adsorbiert werden.

Bei der Betrachtung der Ergebnisse zeigen die Verfasser zunächst an einem konkreten Beispiel den Einfluss der Adsorption von Wasserdampf bei der Oxydation von Kohle in einem Ofen mit Luftumwälzung. Sodann betrachten sie das Problem der Veränderung des Adsorptionsvermögens der Kohle während der Ausbildung ihrer physikalischen und chemischen Struktur. Sie vergleichen diese Veränderungen bei Adsorption von Methan und Wasserdampf. Der Unterschied der beiden Adsorptionsarten führt die Verfasser zu der Annahme, dass die Adsorption von Wasserdampf durch die Kohle vor allem auf Wasserstoffbrücken beruht, während die Van der Waals'schen Kräfte anscheinend nur eine untergeordnete Rolle spielen.

#### SUMMARY

Anomalies observed in the study of the oxidation of coal led the authors to examine the adsorption of water-vapour in the region of temperatures from 25 to 140 °C. They examined the behaviour of six coals with volatile matter indexes of between 7 and 54. The isotherms obtained show that, even in the region of 80 to 140 °C, the quantities of watervapour adsorbed are still important.

In the commentary on the results, the authors first show, by a concrete example, the rate of adsorption of water-vapour in the oxidation of coals in the air drying-oven. They then tackle the problem of the variations in the adsorbing capacity of the coals in the course of the evolution of their physical and chemical structures. They compare these variations as they appear in the case of the adsorption of firedamp and water-vapour respectively. The contrast between the two types of adsorption leads the authors to admit that the adsorption of water-vapour by the coals is chiefly ensured by « hydrogen links or bonds », the intervention of the forces of Van der Waals being apparently secondary.

#### INTRODUCTION

Le présent travail nous a été suggéré à la suite d'anomalies observées dans l'oxydation des houilles.

L'étude a porté sur six combustibles, dont les indices de matières volatiles, sur pur, sont compris entre 7.17 et 33.64. Les résultats des analyses immédiate et élémentaire de ces charbons sont renseignés au tableau I.

Le programme, fixé a priori, comportait, pour chacun des six combustibles, l'établissement de quatre isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau, aux températures de 80 - 100 - 116,8 et 139,8 °C respectivement. Toutefois, en cours d'exécution, il nous a paru opportun d'étendre le programme initial par l'établissement de deux isothermes supplémentaires, à 25 et à 50° C. Toutes les isothermes sont définies par quatre points correspondant respectivement aux pressions de vapeur d'eau de 4.579 - 7.209 - 9.844 et 17.535 mm de mercure ; ce sont les pressions saturantes de l'eau à 0 - 6,4 - 11 et 20 °C.

L'exposé du travail est divisé en trois parties : La première partie est essentiellement d'ordre opératoire, la deuxième comprenant la synthèse des résultats ; dans la troisième partie, réservée aux commentaires, on discutera l'incidence de l'adsorption de la vapeur dans les essais d'oxydation réalisés à l'étuve à circulation d'air et on s'étendra plus spécialement sur la nature de l'adsorption de la vapeur d'eau et sur les variations du pouvoir adsorbant des houilles au cours de leur évolution. TABLEAU I.

	C/H			15,91	16,19	17,49	19,25	21.74	26,82	
		å	_	6,32	5,40	3,03	1,98	1,58	0,00	
	'n	Sorg		1,24	1,14	0,67	0,87	0,94	0,69	
	arbon p	ď		1,69	1,75	1,76	1,78	1.67	1,24	
	Ch	μ'n		5.37	5,34	5,11	4.71	4,22	3,49	
(4		ů		85,38	86,37	89,43	90,06	91,59	93,68	
aire (%		0	-	7,20	5,57	3,29	2,23	1,95	1,17	_
élément	cendre	S		1,23	1,14	0,67	0,87	0.93	69'0	
Analyse	ec sans	ż		1,67	1.74	1,75	1,78	1,67	1,23	
A	arbon s	н.		5,32	5,33	5,10	4,70	4,20	3,48	
	9			84,58	86,22	89,19	90,42	91,25	93,43	
		S'org	-	1,15	1,12	0,66	0,85	0,00	0,67	-
	Charbon sec	ż		1,56	1,72	1.73	1,74	1,61	1,20	
		H'		4,97	5,26	5,04	4,60	4,06	3,39	
	0.70	ΰ		79,00	85,08	88,15	88,47	88,17	00'00	
nation (%)	Charbon pur	۹ЛМ		33,64	31,43	25,87	20,01	13,28	7,17	
nédiate et détermir s minérales vraies	Charbon sec sans cendres	MV"		34.45	31,62	26,16	20,30	13.76	7.52	
	22	MV'	-	32,18	31,20	25,85	19,86	13,30	7,32	
ılyse im matière	arbon s	Ms'		7.47	1,50	1,43	2,42	3,73	2,97	
And	ő	°.		6,59	1,32	1, 17	2,15	3.37	2,70	
	N° des charbons			AD 65	AD 64	AD 61	AD 66	AD 63	AD 67	

#### PREMIERE PARTIE

#### MODE OPERATOIRE EXEMPLE D'ESSAI ET ELABORATION DES RESULTATS

Les adsorptions ont été réalisées en « système dynamique ouvert », la vapeur d'eau étant fournie à la prise d'essai par l'intermédiaire d'un gaz porteur inerte (fig. 1). La prise de charbon est contenue dans une nacelle en verre suspendue dans une enceinte isotherme à l'aide d'un fil en platine ; celui-ci est relié d'autre part à un des plateaux d'une balance semi-automatique. Les variations de poids de la prise peuvent ainsi être suivies de façon continue.



Préalablement à l'adsorption, la dessiccation de la prise est réalisée in situ par le gaz porteur sec, l'enceinte d'essai étant portée à 100 - 116,8 ou  $139,8^{\circ}$ , suivant les cas.

#### § 1. Appareillage et détails opératoires.

Les éléments essentiels de l'appareillage sont représentés à la figure 2.

Les différentes températures d'essai sont réalisées dans une jaquette thermostatique en acier inoxydable (5). L'ébullition à reflux de benzène, d'eau distillée, d'alcool butylique normal ou de xylol, dans la chemise de l'appareil, réalise les températures de 80 - 100 - 116,8 et 139,8 °C respectivement. La constance de ces températures est assurée, au 1/100 de degré, par un stabilisateur de pression (non représenté) remédiant aux variations de la pression barométrique. En ce qui concerne les températures de 25 à 50 °C, elles sont obtenues par un dispositif réalisant une circulation d'eau rigoureusement ther-



mostatisée à travers la chemise de la jaquette. Ce dispositif n'a pas été représenté à la figure 2; il en est de même en ce qui concerne le dispositif d'introduction et d'évacuation rapide des autres liquides thermostatiques cités plus haut.

Le compartiment central de la jaquette se termine, vers le haut, par une collerette soigneusement rectifiée et polie ; sur cette collerette s'adapte un couvercle en verre à rebord rodé (11) ; le couvercle se prolonge, vers le haut, par un tube assurant l'exit du gaz porteur et laissant passer librement le fil de suspension de la nacelle d'essai.

Dans la partie supérieure du compartiment central se trouve posé un manchon creux, en verre, pourvu d'un conduit central laissant passer le fil de platine (9). Ce manchon écran a pour objet de supprimer les courants de convection pouvant ramener, vers le bas, des gaz plus ou moins refroidis au contact du couvercle de la jaquette. Des essais préliminaires ont montré qu'ainsi l'espace recevant la nacelle est, en tous points, rigoureusement à la température réalisée dans la chemise de la jaquette.

La nacelle d'essai (7), de forme circulaire, a les dimensions indiquées à la figure 2. Son fond est constitué d'une plaque en verre fritté de grande porosité ; les possibilités de diffusion à travers la masse de charbon s'en trouvent ainsi accrues. La prise d'essai provient d'un lot de charbon frais, broyé jusqu'à passage au tamis de 177  $\mu$  d'ouverture de maille et mis en équilibre hygrométrique avec l'air. On en pèse 40 g dans la nacelle soigneusement tarée ; on pèse séparément le triangle et le fil de suspension en platine.

L'hélium a été adopté comme gaz porteur (\*) ; contrairement aux autres gaz inertes, il présente le grand avantage de ne donner lieu à aucune adsorption parasite sensible.

Après détente à  $\simeq$  1 kg de pression, le gaz porteur passe d'abord à travers une vanne à pointeau (non représentée) assurant le réglage du débit. Ce débit, fixé à 200 cm<sup>3</sup>N/min, est contrôlé au débitmètre à étranglement capillaire (1) ; il est maintenu constant pendant toute la durée des essais (\*\*).

Au cours de la dessiccation préalable de la prise de charbon, le gaz porteur, arrivé en aval du manomètre (2), est dirigé d'emblée vers le serpentin en cuivre (4), refroidi à — 196° par de l'azote liquide ; il y abandonne les traces d'humidité qu'il pourrait

<sup>(\*)</sup> Hélium « Airco » à 99,99 % de pureté.

<sup>(\*\*)</sup> Le débit du gaz porteur doit être assez élevé afin d'éviter toute rentrée d'air par le tube d'exit du couvercle de la jaquette. Pour la longueur de tube adoptée, le débit de 200 cm<sup>3</sup>N/min remplit la condition imposée. Nous verrons plus loin qu'à ce débit, les poussées dynamiques exercées sur la nacelle sont très faibles.

éventuellement contenir (\*). L'hélium pénètre ensuite dans le compartiment central de la jaquette, après avoir été préchauffé à la température de dessiccation dans la conduite d'amenée. Il traverse le compartiment central en emportant progressivement l'humidité de la prise de charbon. La dessiccation est suivie à la balance et elle est prolongée jusqu'à l'obtention d'un palier de désorption n'accusant plus de perte horaire supérieure à 1/10 de mg.

Au cours des adsorptions, le gaz porteur traverse cette fois le barboteur (3), porté à la température t, prévue au programme d'essai (0 - 6,4 - 11 ou 20 °C). Il quitte l'humidificateur avec une pression partielle de la vapeur d'eau, e, égale à la pression saturante à la température t (4.579 - 7.209 - 9.844 ou 17.535 mm de mercure) (\*\*). Après avoir traversé le serpen-

(\*\*) Afin d'éviter des condensations de la vapeur d'eau dans les canalisations, la température de la place a été maintenue constante à 23 °C, la plus forte température de saturation du gaz retenue étant de 20 °C. tin (4), réchauffé à  $\simeq$  50 °C, le gaz porteur humidifié pénètre dans le compartiment central de la jaquette, porté à la température de l'isotherme envisagée. Il y crée une atmosphère dans laquelle la pression partielle de la vapeur d'eau reste à la valeur e (\*\*\*). L'adsorption est suivie à la balance et, ici également, elle est poursuivie jusqu'à l'obtention d'un palier d'équilibre n'impliquant pas de variation de poids horaire supérieure au 1/10 de mg.

#### § 2. Exemple d'essai et élaboration des résultats.

Le déroulement de l'exemple d'essai est représenté au diagramme de la figure 3. Il permettra de préciser quelques détails concernant les pesées ainsi que la marche suivie pour le calcul des résultats.

Le diagramme se rapporte essentiellement aux quatre adsorptions réalisées à 80° avec le charbon

<sup>(\*\*\*)</sup> Les canalisations en aval du barboteur (3) ne présentent pas de perte de charge. L'humidification du gaz porteur a donc été faite sous la pression barométrique du moment, c'est-à-dire sous la pression sous laquelle le gaz traverse aussitôt le compartiment central de la jaquette. La pression e ne se modifie donc pas.



Fig. 3.

<sup>(\*)</sup> En réalité, ce n'est qu'à l'approche des paliers de fin de dessiccation que le serpentin est refroidi à  $-196^\circ$ . Après réchauffement du serpentin, au début de la période d'adsorption, les éventuelles traces d'eau condensée sont entraînées rapidement sans qu'il en résulte le moindre inconvénient pour les mesures.

AD 65 (2<sup>°</sup> prise d'essai, voir tableau II). Il représente, en fonction du temps, les variations de poids observées au cours des opérations successives cidessous :

- La phase finale de la dessiccation préliminaire de la prise, effectuée à 100 °C en courant d'hélium sec ;
- 2. L'établissement du palier de 80 °C, en courant d'hélium sec ;
- Les quatre adsorptions à 80 °C, en courant d'hélium humide, sous les pressions partielles de la vapeur d'eau de 4.579 - 7,209 - 9,844 et 17,535 mm de mercure respectivement ;

a' <sub>80°; 4,579</sub>	:	769,1		648,1	Ξ	121,0	mg
a <sup>*</sup> 80°; 7,209	:	769,3	-	616,5	=	152,8	mg
a' <sub>80°; 9,844</sub>	:	769,5		590,5	=	179,0	mg
° 80°; 17,535	;	769,6		531,2	=	238,4	mg

 La désorption de l'eau, à 100 °C, en courant d'hélium sec, pour le contrôle de la ligne de base de 100 °C;

5. La reproduction de la ligne de base de 80 °C.

Au départ des essais, la balance a été équilibrée en posant sur le plateau gauche 96,2330 g. C'est le poids correspondant à la masse m<sub>E</sub> du dispositif E, relié au plateau droit de la balance et constitué par : la nacelle d'essai 53.6462 g (\*) la prise de charbon (en équilibre

hygrométrique avec l'air) 40,0014 g (\*) Je triangle et le fil de suspension

en platine 2,5854 g (\*)

 $m_E = 96,2330 \text{ g} (*)$ 

La balance ayant ainsi été équilibrée, les variations de masse,  $\Delta m_E$ , de l'ensemble E, par suite des désorptions ou des adsorptions de la vapeur d'eau, ont été compensées, au fur et à mesure, par la pose ou l'enlèvement de cavaliers du plateau droit de la balance ; le jeu de cavaliers, d'un poids total de 990 mg, permettait la compensation par fractions successives de 10 mg, l'échelle lumineuse de la balance indiquant les variations intermédiaires, jurqu'au dixième de mg.

Le calcul des quantités de vapeur d'eau adsorbées ne présente aucune difficulté si l'on néglige l'incidence des poussées d'Archimède. Il suffit de relier d'abord par une droite les points extrêmes des deux paliers de 80 °C (fig. 3). Entre ces points extrêmes, la perte de poids est passée progressivement de 0,7689 à 0,7703 g (diff. : 1.4 mg), en l'espace de 72 h 30 min. Compte tenu de ce léger déplacement de la ligne de base, la prise sèche, soit 40,0014 — 0,7693 = 39.2321 g (\*\*), a adsorbé sous les quatre pressions e, les quantités de vapeur d'eau a' correspondant aux valeurs respectives des quatre segments de droites a, b, c et d. Ces valeurs sont à multiplier par le facteur 100/39.2321 pour les rapporter à 100 g de charbon sec (abréviation A').

Le calcul donne ainsi :

 $\begin{array}{l} {\rm A'_{80^\circ;\,4,579}} &:\; 308,4 \ {\rm mg} \\ {\rm A'_{80^\circ;\,7,209}} &:\; 389,5 \ {\rm mg} \\ {\rm A'_{80^\circ;\,9,844}} &:\; 456,3 \ {\rm mg} \\ {\rm A'_{80^\circ;\,9,845}} &:\; 607,7 \ {\rm mg} \end{array}$ 

Le calcul plus rigoureux des résultats doit tenir compte du fait que le dispositif E suspendu dans la jaquette thermostatique et les poids qui l'équilibrent ont des volumes fort différents et subissent donc des poussées d'Archimède très inégales. En outre, le poussées qui s'exercent sur le dispositif E varient assez fortement en fonction, principalement, de la température à laquelle le gaz porteur (He) traverse la jaquette et de la pression partielle de la vapeur d'eau qu'il véhicule. Les pesées expérimentales nu peuvent donc devenir strictement comparables qu'ep les réduisant à celles que l'on eut observées en opérant dans le vide.

Revenons au diagramme de la figure 3.

On remarquera qu'au point final des diverses opérations, on a indiqué le poids expérimental,  $m_E$ , du dispositif E. A chacun de ces points, ce poids a été calculé comme étant la somme algébrique du poids de départ, soit 96,2330 g, de la variation  $\Delta$  m<sub>E</sub> au point envisagé et de la poussée dynamique exercée sur le dispositif E par le gaz porteur. C'est ainsi qu'à la fin de la dessiccation préalable de la prise, réalisée à 100 °C en courant d'hélium sec, on a retranché du poids de départ la perte de poids enregistrée, soit 0,7693 g, et à la différence ainsi obtenue on a ajouté 0,0004 g pour tenir compte de l'allège-

<sup>(\*)</sup> Ces pesées de départ ont été faites dans l'air : température : 21,9 °C - degré hygrométrique de l'air : 41,5 % - pression barométrique réduite à 0 °C : 754,55 mm Hg.

<sup>(\*\*)</sup> Dans cette différence, le terme 0,7693 est la valeur de  $\Delta$   $m_{\rm B}$  au palier de dessiccation à 100 °C.

ment du dispositif É par suite de la poussée dynamique exercée par le gaz porteur (\*).

Toutes ces masses expérimentales  $m_E$  du dispositif E sont à corriger pour éliminer les poussées d'Archimède [2].

On a

 $M_E = m_E + \Im D^{He} - v D^{air}$ 

Dans cette relation,

- $M_E$  est la masse corrigée (exprimée en mg);
- v est le volume du dispositif E (exprimé en cm<sup>3</sup>). Ce volume comprend le volume de la nacelle, celui du charbon sec et de l'eau adsorbée, ainsi que le volume du triangle et du fil de suspension (\*\*);

- D<sup>He</sup> est la densité de l'hélium (exprimée en mg/cm<sup>3</sup>) dans les conditions prévalant dans la jaquette (\*\*\*);
- est le volume (en cm<sup>3</sup>) des poids équilibrant le dispositif E (\*\*\*\*) ;
- D<sup>air</sup> est la densité de l'air (exprimée en mg/cm<sup>3</sup>) dans les conditions prévalant dans le local (\*\*\*).

Avec les valeurs de  $M_{\rm E}$  ainsi obtenues, on peut, en procédant comme antérieurement, refaire le calcul des quantités d'eau, a', adsorbées par la prise sèche. Les résultats sont rapportés à 100 g de charbon sec (abréviation : A') en multipliant les valeurs de a' par le facteur 100/39.2053 (\*\*\*\*\*).

Le calcul donne cette fois :

a' <sub>80°; 4,579</sub>	:	95 579,5 —	95 458,3	Ξ	121,2	mg	A' <sub>80°; 4,579</sub>	:	309,1	mg
a' 80° ; 7,209	:	95 611,2 —	95 458,2	=	153,0	mg	A' <sub>80°; 7,209</sub>	:	390,3	mg
a' <sub>80°; 9,844</sub>	;	95 637,3 —	95 458,0	=	179,3	mg	A' <sub>80°; 9,844</sub>	:	457,3	mg
a, 80°; 17,535	:	95 696,9 —	95 457,8	=	239,1	mg	A' 80°; 17,535	:	609,9	mg

(\*\*) Dans le cas de l'exemple, des volumes suffisamment approchés sont calculés comme suit

aj	Poids :	53,6462 g
	Masse spécifique du Pyrex : Volume :	2,23 g/cm <sup>3</sup> (20 °C) 53,6462/2,23 → 24,057 cm <sup>3</sup>
b)	Volume du triangle et du Poids : Densité du platine : Volume :	fil de suspension 2,5854 g 21,37 g/cm <sup>8</sup> (20 °C) 2,5854/21,37 → 0,121 cm <sup>8</sup>
c)	Volume de la prise de ch Poids de la prise humide : Humidité (en % de charbon humide) :	arbon sec 40 0014 g 1,954
	Poids de la 100 1 prise sèche : 100	$\frac{.954}{}$ × 40,0014 = 39,2198 g
	Matières minérales (en % de ch. sec) : Matières minérales dans la prise sèche :	$\frac{7,47}{7,47}$ $\frac{7,47}{100}$ × 39,2198 = 2,93 g
	Densité des matières minérales : Densité du ch. pur [1] : Volume de la prise sèche :	2,7 g/cm <sup>3</sup> 1,276 g/cm <sup>3</sup>
	<u>39,2198 — 2,</u> <u>1,276</u>	$\frac{93}{-} + \frac{2,93}{2,7} \rightarrow 29,525 \text{ cm}^3$
		Fa 0

$$70 = 53,703 \text{ cm}^3$$

A ce volume  $\mathfrak{V}$ , il y a lieu d'ajouter le volume de l'eau adsorbée.

A<sub>80°;17,535</sub>: 609,9 mg

(\*\*\*) Les densités des gaz, secs ou humides, ont été calculées par la relation générale ci-dessous

$$D_{t.m.e.}^{gaz} = D_{0.760}^{gaz} \times \frac{1}{1+\alpha t} \times \frac{H-e}{760} + D_{0.760}^{H_2O} \times \frac{1}{1+\alpha t} \times \frac{e}{760}$$

Dans celle-ci, t est la température (°C), H la pression barométrique réduite à 0 °C (mm Hg), e la pression partielle de la vapeur d'eau (mm Hg) et  $\alpha = 0,003665$ . Dans le cas de l'air ambiant,  $D_{0.700}^{gaz} = 1,2929 \text{ mg/cm}^3$ ; la valeur de e est calculée à partir du degré hygrométrique et de la température de la place.

Dans le cas de l'hélium,  $D_{0.769}^{gaz} = 0,17847 \text{ mg/cm}^3$ ; dans ce travail, les valeurs de e sont successivement les pressions saturantes de la vapeur d'eau à 0 - 6,4 - 11 et 20 °C, soit 4,579 - 7,209 - 9,844 et 17,535 mm de mercure respectivement.

Pour la densité de la vapeur d'eau à 0 °C et sous 760 mm de pression  $(D_{0,reo}^{H_2O})$ , on a retenu la valeur de 0,80378 mg/cm<sup>3</sup>; cette valeur a été calculée à partir du poids moléculaire de l'eau  $(\frac{18,016}{22,414} = 0,80378 \text{ mg/cm}^3)$ .

(\*\*\*\*) Le volume spécifique des poids utilisés est de  $11,898 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$  (détermination expérimentale).

(\*\*\*\*\*) Le poids de la prise sèche (39,2053 g) a été obtenu en retranchant de  $M_{\rm P}$  (palier de 100 °C), la masse réduite de la tare (nacelle, triangle et fil de suspension).

<sup>(\*)</sup> Les poussées dynamiques ont été déterminées expérimentalement. Au débit constant de 200 cm<sup>3</sup> N d'hélium/ min adopté dans ce travail, elles sont de 1,1 mg à 25°, 0,7 mg à 50°, 0,5 mg à 80° et restent constantes à 0,4 mg, aux températures de 100, 116,8 et 139,8°.

9<sup>e</sup> livraison

En comparant les valeurs obtenues par les deux méthodes de calcul, on constate que les écarts sont bien faibles. C'est ainsi que pour les valeurs de A', le plus grand écart absolu observé n'est que de 2,2 mg (cas de  $A'_{80^\circ; 17,535}$ ) et l'écart relatif n'atteint que 0,36 %. Mais, des écarts relatifs plus importants peuvent se présenter aux températures plus élevées où les valeurs de A' sont faibles.

Aussi, tous les résultats de ce travail ont-ils été calculés en réduisant préalablement les pesées au vide.

#### DEUXIEME PARTIE SYNTHESE DES RESULTATS

Le tableau II groupe l'ensemble des résultats obtenus avec les six charbons spécifiés au tableau I.

Dans ce qui suit, nous ne considérerons plus que les grandeurs A<sup>p</sup>, c'est-à-dire les quantités d'eau adsorbées rapportées à 100 g de charbon sec exempt de matières minérales vraies. Sans doute, ne peut-on exclure une certaine adsorption de la vapeur d'eau par les impuretés minérales des prises d'essai. Cette



Fig. 4.

réserve n'empêche que la comparaison des résultats se fait le plus judicieusement en considérant les grandeurs rapportées aux charbons purs.

Au diagramme de la figure 4, on a représenté, en fonction de la vapeur d'eau (e), les quantités d'eau adsorbées  $(A^p)$ , aux différentes températures d'essai, par chacun des six charbons. Afin de remédier à la disproportion des ordres de grandeurs, le diagramme a été divisé en deux parties superposées ; l'une comprend les isothermes correspondant aux températures de 80 - 100 - 116,8 et 139,8 °C, l'autre, à échelle plus réduite, reprend l'isotherme de 80° en regard des isothermes de 50 et 25 °C.

Soulignons dès maintenant l'ampleur des quantités d'eau encore adsorbées aux températures élevées. C'est ainsi que, sous la pression partielle de 17,5 mm de mercure, le flambant AD 65 adsorbe encore à 139,8 °C la quantité surprenante de 135 mg de vapeur d'eau ; à 100 °C, sous la même pression partielle, le même charbon adsorbe 386 mg de vapeur d'eau.

Un autre point est à souligner dès maintenant : c'est la forte diversification des charbons de rangs différents du point de vue de leur pouvoir adsorbant. On reviendra sur cet aspect de la question.

En représentation bilogarithmique, les isothermes de la figure 4 deviennent linéaires, à l'exception de celles obtenues à 25 et 50 °C (fig. 5).

Dans le domaine de températures s'étendant de 80 à 139.8 °C et pour des valeurs de comprises entre 4,579 et 17,535 mm de mercure, l'adsorption de la vapeur d'eau suit donc rigoureusement la relation de Freundlich

soit

$$A^p = ke^{1/n}$$

$$\log A^{\mathfrak{p}} = \log k + \frac{1}{n} \log e$$



	1 1			1				11 DLLL	E a		- háo	(ma)				
N°			Prise	_					E, a	u auso	rbee	(mg)				
Char- bon	d'essai	MV <sup>p</sup>	d essai sèche	d'ads.		par la pris	e sèche: a	ť	par 100 g charbon sec : A'				par 100 g charbon pur: A <sup>p</sup>			
d essai			(9)	('C)	e = 4,579	e = 7,209	e == 9,844	e=17,535	e = 4,579	e = 7,209	e = 9,844	e=17,535	e = 4,579	e = 7,209	e = 9,844	e=17,535
AD 65	22	33,64	39,2425	25	558,5	697,8	823,6	1213,6	1423,2	1778,2	2098,8	3092,6	1538,1	1921,7	2268,2	3342,2
	22		39,2425	50	295,0	357,4	409,2	531,9	751,7	910,8	1042,8	1355,4	812,4	984,3	1127,0	1464,8
	23		39,2053	80	121,2	153,0	179,3	239,1	309,1	390,3	457,3	609,9	334,0	421,8	494,2	659,1
	22		39,2425	100	68,5	87,6	103,7	140,0	174,6	223,2	264,3	356,8	188,7	241,2	285,6	385,6
	22		39,2425	116,8	42,4	55,4	66,1	91,5	108,1	141,2	168,4	233,2	116,8	152,6	182,0	252,0
	22		39,2425	139,8	20,9	28,5	34,2	49,1	53,3	72,6	87,2	125,1	57,6	78,5	94,2	135,2
AD 64	21	31.43	39,1360	25	400 3	625.2	735.8	1054 4	1275.8	1597 5	1880 1	2694.2	1295.2	1621.8	1908 7	2735 2
110 01	21	51,15	57,1500	50	231.3	286.5	332.5	447.6	591.0	732.1	849.6	1143.7	600.0	743.2	862.5	1161.1
				80	102.4	129.5	152.2	203.7	261.7	330.9	388.9	520.5	265.7	335.9	394.8	528.4
				100	57.9	75.2	89.9	123.2	148.0	192.2	229.7	314.8	150.3	195.1	233,2	319.6
				116.8	34.4	45.8	55.3	79.0	87.9	117.0	141.3	201.9	89.2	118.8	143.5	205.0
				139,8	16,6	22,6	28,5	41,3	42,4	57,8	72,8	105,5	43,1	58,7	73,9	107,1
AD 61	16	25,87	39,5143	25	222,5	286,8	345,8	534,8	563,1	725,8	875,1	1353,4	571,3	736,3	887,8	1373,0
	17		39,5221	80	46,5	59,2	70,0	94,9	117,7	149,8	177,1	240,1	119,4	152,0	179,7	243,6
				100	25,5	33,6	40,2	56,2	64,5	85,0	101,7	142,2	65,4	86.2	103,2	144,3
				116,8	15,9	21,0	25,8	36,4	40,2	53,1	65,3	92,1	40,8	53,9	66,3	93,4
				139,8	7,7	10,7	13,8	19,7	19,5	27,1	34,9	49,9	19,8	27,5	35,4	50,6
AD 66	24	20,01	39,6825	25	186,5	241,3	294,2	455,0	470,0	608,1	741,4	1146,6	481,7	623,2	759,8	1175,0
				50	87.9	110,9	130,8	179,4	221,5	279,5	329,6	452,1	227,0	286,4	337,8	463,3
				80	37,6	48,0	57,1	78,6	94,8	121,0	143,9	198,1	97,2	124,0	147,5	203,0
				100	21,1	27,5	32,8	46,2	53,2	69,3	82,7	116,4	54,5	71,0	84,8	119,3
				116,8	13,2	17,8	21,3	30,3	33,3	44,9	53,7	76,4	34,1	46,0	55,0	78,3
				139,8	6,7	9,4	11,3	16,4	16,9	23,7	28,5	41,3	17,3	24,3	29,2	42,3
AD 63	20	13,28	39,6165	25	167,2	225,2	279,4	463,7	422,1	568,5	705,3	1170,5	438,5	590,6	732,7	1215,9
				80	27,9	37,1	45,3	64,0	70,4	93,7	114,4	161,6	73,1	97,3	118,8	167,9
				100	15,4	20,4	24,9	36,6	38,9	51,5	62,9	92,4	40,4	53,5	65,3	96,0
				116,8	8,9	12,7	15,3	23,2	22,5	32,1	38,6	58,6	23,4	33,4	40,1	60,9
				139,8	3,9	5,8	7,5	12,1	9,8	14,6	18,9	30,5	10,2	15,2	19,6	31,7
AD 67	25	7,17	39,4994	25	146,2	206,6	270,6	538,6	370,1	523,1	685,1	1363,6	381,4	539,1	706,1	1405,3
				50	60,8	80,4	98,4	145,0	153,9	203,6	249,1	367,1	158,6	209,8	256,7	378,3
				80	20,7	28,6	35,7	52,8	52,4	72,4	90,4	133,7	54,0	74,6	93,2	137,8
				100	10,8	14,9	18,7	28,6	27,3	37,7	47,3	72,4	28,1	38,9	48,8	74,6
				116,8	6,5	9,1	11,2	17,3	16,5	23,0	28,4	43.8	17,0	23,7	29,3	45,1
				139,8	3,1	4,3	5,6	9,1	7,9	10.9	14,2	23,0	8.1	11,2	14,6	23,7

TABLEAU

960

Annales des Mines de Belgique

# 9<sup>e</sup> livraison

On peut ainsi, aux quatre températures expérimentales de 80 - 100 - 116,8 et 139,8 °C, obtenir par une simple interpolation linéaire les valeurs de A<sup>p</sup> pour n'importe quelle pression de la vapeur d'eau comprise entre 4,579 et 17,535 mm de mercure.

Le diagramme de la figure 6 représente les variations des quantités d'eau adsorbées  $(A^p)$  en fonction de la température t, pour les quatre valeurs de e expérimentées.

Dans le domaine de températures s'étendant de 80 à 139,8 °C, ces isobares évoluent suivant la loi exponentielle

$$A^p = k'_{10} o^{-bt}$$

Dans ce domaine de températures, la représentation semi-logarithmique de la figure 7 aboutit en effet à des tracés linéaires

$$\log A^{p} = \log k' - bt$$

On peut donc, pour les quatre pressions e expérimentées, calculer par une simple interpolation linéaire les valeurs de  $A^p$  à n'importe quelle température comprise entre 80 et 139,8 °C.

En résumé, la linéarité observée aux diagrammes des figures 5 et 7 permet de calculer rigoureusement les valeurs de A<sup>p</sup> quelle que soit la pression de la vapeur d'eau ou la température, pour autant que l'on reste dans le domaine de pressions comprises entre 4.579 et 17.535 mm de mercure et dans l'intervalle de températures s'étendant de 80 à 139,8 °C.

#### TROISIEME PARTIE

#### COMMENTAIRES

On examinera d'abord l'incidence de l'adsorption de la vapeur d'eau sur les résultats d'oxydations réalisées dans l'étuve à circulation d'air. On s'étendra ensuite sur la nature de l'adsorption de la vapeur d'eau et la variation du pouvoir adsorbant des houilles au cours de leur évolution.

#### § l. Incidence de l'adsorption de la vapeur d'eau dans l'oxydation des houilles à l'étuve.

De ce qui précède, on peut retenir que, dans le domaine de températures de 80 à 140 °C, les quantités de vapeur d'eau adsorbées, même sous de faibles pressions partielles, restent importantes. Aussi, peuvent-elles fausser l'interprétation de certaines données expérimentales.



Annales des Mines de Belgique

9<sup>e</sup> livraison



On se limitera ici à un cas où l'incidence de la vapeur d'eau adsorbée conduit à des erreurs particulièrement graves.

De nombreuses études sur l'oxydation des houilles ont été faites en prenant comme grandeur de mesure les augmentations de poids acquises par les prises d'essai au cours de leur oxydation dans l'étuve à circulation d'air.

Si, dans l'examen d'une série de charbons de rangs différents, la granulométrie des prises, la température et la durée d'oxydation sont maintenues identiques, les diverses augmentations de poids peuvent, a priori, servir de critères comparatifs de l'aptitude à l'oxydation des divers charbons.

Prenons comme exemple expérimental le cas du charbon AD 65 et rapportons toutes les données à 100 g de charbon sec :

Prise d'essai sèche (grains $< 177 \mu$ )	100 g				
Température d'oxydation	100 °C				
Durée d'oxydation	180 min.				
Poids de la prise oxydée (après refroidissement en pèse-filtre					
fermé)	100,449	g			
Augmentation de poids (G')	0,449	g			
Augmentation de poids rapportée à 100 g de charbon pur (G <sup>p</sup> )	0,485	g	(*)		

La grandeur G<sup>p</sup> est censée donner la mesure de l'aptitude à l'oxydation du charbon AD 65, dans les conditions opératoires conventionnelles précitées.

(\*) 
$$G^{p} = \frac{G^{*}}{100 - Ms^{*}} \times 100$$
 soit  
 $\frac{0.449}{100 - 7.47} \times 100 = 0.485$ 

En réalité, dans l'atmosphère de l'étuve, la vapeur d'eau intervenait avec une pression partielle e, égale à celle prévalant dans l'air de la place ; cette pression était de 6,94 mm de mercure au cours de l'essai (\*). L'adsorption de la vapeur d'eau a ainsi dû se superposer à l'oxydation proprement dite.

Or, une simple interpolation entre les valeurs de  $A^{p}_{100^{\circ};4,579}$  et  $A^{p}_{100^{\circ};7,209}$  du charbon AD 65 montre que la valeur de  $A^{p}_{100^{\circ};6,94}$  est de 0,236 g (cfr. tableau II et figures 4 et 5). C'est donc cette quantité d'eau qui doit avoir été adsorbée dans l'étuve au cours de l'oxydation de 100 g de charbon AD 65 pur (\*\*). Cette quantité d'eau adsorbée se trouve confirmée de façon remarquable par la détermination directe de l'humidité du charbon oxydé : celle-ci donne 0,226 g contre 0,236 g.

Dans cet exemple numérique, l'augmentation de poids retenue comme critère de l'aptitude à l'oxydation est donc due, à raison de 50 % environ, à l'incidence de l'adsorption de la vapeur d'eau.

#### § 2. Variation du pouvoir adsorbant des houilles au cours de leur évolution. Nature de l'adsorption de la vapeur d'eau.

Dans ce qui suivra, nous serons amenés à admettre que les six charbons étudiés dans ce travail se comportent comme les charbons moyens de leurs rangs respectifs. Il s'agira donc de savoir si, en particulier, les grandeurs de l'adsorption de la vapeur d'eau par les six charbons d'essai ont effectivement une valeur statistique satisfaisante.

D'autre part, dans l'étude de la nature de l'adsorption de la vapeur d'eau par les houilles, on ne peut perdre de vue le caractère fortement polaire de la molécule de l'eau. Il faut également retenir le caractère polaire de certains groupements fonctionnels des houilles, ainsi que les variations quantita-

(\*) La valeur de e a été calculée par la relation

$$=\frac{\vartheta \times U}{100}$$

Dans celle-ci

 $\mathcal {\mathcal {E}}$  est la pression saturante de la vapeur à la température de la place;

U est l'humidité relative, mesurée à cette température et exprimée en % de la pression saturante.

La température de la place étant de 24 °C ( $\mathcal{E} = 22,377$  mm) et l'humidité relative U étant de 31 %, on avait

$$e = \frac{22,377 \times 31}{100}$$
, soit 6,94 mm de mercure.

(\*\*) On a établi expérimentalement que le pouvoir adsorbant d'une masse donnée de charbon ne change pratiquement pas au cours d'une oxydation mitigée. Dans le cas d'oxydations de plus en plus poussées, le pouvoir adsorbant des charbons oxydés s'accroît nettement. tives de ces groupements fonctionnels au cours de la fossilisation. Ces variations doivent inévitablement s'inscrire dans l'allure des courbes de variation des quantités d'eau adsorbées en fontion du rang des houilles.

Cela étant, on peut examiner dans quelle mesure l'adsorption de l'eau par les houilles se différencie de l'adsorption d'une molécule statistiquement apolaire telle que la molécule du méthane. Nous verrons que le contraste entre les deux types d'adsorptions est tel que l'adsorption de la vapeur d'eau ne peut s'expliquer que par l'intervention de liaisons beaucoup plus fortes que les liaisons de Van der Waals.

### a) Valeur statistique des grandeurs A<sup>p</sup><sub>tora</sub>.

On peut ici se référer à une étude systématique des houilles belges, actuellement encore en cours à Inichar. Dans cette étude, qui a une valeur statistique certaine, l'une des multiples grandeurs retenues est l'eau de rétention.

Cette grandeur, R', représente la quantité de vapeur d'eau, exprimée en g, fixée par 100 g de charbon sec, après une exposition prolongée à 24 °C, dans une atmosphère où la pression partielle de la vapeur d'eau, e, est de 21,72 mm de mercure (\*\*\*).

Rapportée à 100 g de charbon pur, la grandeur R'devient

$$R^{p} = R' \times \frac{100}{100 - Ms'}$$

On remarquera que, malgré la différence des deux modes opératoires, les grandeurs R<sup>p</sup> et A<sup>p</sup><sub>240;21,72</sub> se rejoignent par l'identité de principe des déterminations.

Cela étant, on a représenté au diagramme de la figure 8, en fonction des indices de matières volatiles, les valeurs de R<sup>p</sup> des quelques 200 charbons belges étudiés. A travers la plage représentative, une courbe moyenne a été tracée. Elle est encadrée de deux courbes enveloppes tracées en observant, de part et d'autre de la courbe moyenne, une distance égale à deux fois l'écart standard ( $\sigma$ ) de l'ensemble des points représentatifs par rapport aux valeurs de la courbe moyenne.

On remarquera que la courbe d'évolution de l'eau de rétention présente un minimum vers l'indice de matières volatiles 19. Il n'est pas sans intérêt de souligner qu'en cela et surtout par son allure générale, la courbe de *l'eau de rétention* rappelle la courbe de porosité de King et Wilkins [3].

(\*\*\*) Il s'agit donc d'une humidité relative (U) égale à

$$\frac{21,72 \times 100}{22,38}$$
, soit 97,1 %



La courbe moyenne de l'eau de rétention et ses deux courbes enveloppes étant reprises au diagramme de la figure 9, on y a représenté les points correspondant à l'eau de rétention des six charbons examinés au cours du présent travail. Ces points représentatifs serrent d'assez près la courbe moyenne. On peut en conclure que les diverses grandeurs  $A_{t^o;e}^p$  des six charbons d'essai ont une valeur statistique suffisante pour l'usage que nous en ferons dans le développement ci-après.

b) Les variations, en fonction du rang, du pouvoir adsorbant des houilles vis-à-vis de l'eau et du méthane. L'inversion de l'allure de ces variations.

Voyons d'abord en ce qui concerne l'adsorption de la vapeur d'eau :



Le diagramme de la figure 10 montre les variations, en fonction du rang, des valeurs expérimentales de A<sup>p</sup><sub>to;e</sub>, telles que nous les avons obtenues avec les six charbons, aux diverses températures et aux diverses pressions de la vapeur d'eau.



Toutes les courbes de variation de  $A^p$ , à l'exception d'une seule, présentent la même allure : Les quantités d'eau fixées, importantes dans les flambants, décroissent rapidement avec le rang, jusqu'à l'indice de matières volatiles 22 environ. En dessous de cet indice, la décroissance des valeurs de  $A^p$  se poursuit, mais à une allure fortement ralentie.

La courbe faisant exception est celle qui correspond aux six valeurs de  $A^p$  obtenues à 25° et sous la pression de la vapeur d'eau de 17,535 mm de mercure ( $A^p_{25^\circ;17,535}$ ). En aval de l'indice de matières volatiles 19, cette courbe présente précisément la remontée caractéristique de la courbe traduisant la variation de *l'eau de rétention* en fonction du rang (fig. 8). Nous admettrons que les six valeurs de  $A^p_{25^\circ;17,535}$  et, a fortiori, toutes les valeurs de *l'eau de rétention* ont subi l'incidence d'un phénomène secondaire se superposant à l'adsorption. Il s'agit ici probablement de condensations capillaires intervenant à certaines dimensions de pores.

Sans doute, cette explication peut-elle être controversée, mais il n'en reste pas moins que toutes les autres courbes de la figure 10 montrent qu'à toutes les températures expérimentées, les quantités d'eau fixées décroissent rapidement quand on passe des flambants aux houilles d'indice de matières volatiles 22; en aval de cet indice, la réduction des valeurs de A<sup>p</sup> ne se poursuit qu'à une allure extrêmement faible.

Voyons maintenant en ce qui concerne le méthane : En 1935, l'un de nous [4] a publié une étude sur l'adsorption comparée du méthane par quelque 70 houilles belges. Dans ce travail, les équilibres d'adsorption étaient réalisés à 0 °C et sous une pression de méthane de 760 mm de mercure.

Les résultats de cette étude sont repris au diagramme de la figure 11. On y a porté en ordonnée les quantités de méthane adsorbées, exprimées en mg par 100 g de charbon sec sans cendres, et en abscisse les indices de matières volatiles rapportés également aux charbons secs sans cendres (symbole : MV'').

On remarquera qu'à l'inverse de ce qui se passe dans le cas de l'adsorption de l'eau, les quantités de méthane adsorbées augmentent d'abord faiblement, depuis les lignites jusqu'aux charbons d'indice de matières volatiles voisin de 24. En aval de cet indice, elles s'accroissent beaucoup plus rapidement (\*).

Le contraste entre les deux types d'adsorption ressort de façon frappante au diagramme de la figure 12. On y a repris la courbe moyenne de variation des quantités de méthane adsorbées en fonction du rang et on y a mis en regard la courbe de variation des six valeurs de  $A^p_{25^\circ;7,209}$ . Le fait saillant du

<sup>(\*)</sup> Il est à noter que l'allure générale de la courbe de la figure 11 est maintenue si l'on y porte en ordonnée les quantités de méthane adsorbées à la température de 20 °C et sous les pressions saturantes de l'ordre de 140 à 150 atmosphères [5] [6] [7].





diagramme est l'inversion des deux courbes, d'allures par ailleurs semblables.

Un autre fait important est à retenir. C'est la disproportion quantitative des deux types d'adsorption. C'est ainsi qu'en opérant à 25 °C et sous une pression d'équilibre de 17,535 mm de mercure, les quantités de méthane et d'eau adsorbées par un charbon d'indice de matières volatiles d'environ 24 sont dans dans un rapport de 1 à 200 [8].

Ici, comme dans beaucoup d'autres domaines, le comportement de l'eau apparaît donc comme anormal.

c) Nature des deux types d'adsorption.

L'interprétation de l'adsorption physique des gaz et des vapeurs a généralement recours aux forces de Van der Waals. Elles comprennent :

- Les forces d'orientation de Keesom résultant de l'attraction entre deux molécules du fait de leurs moments dipolaires respectifs.
- Les forces d'induction de Debye produites par l'interaction entre un dipôle permanent et le dipôle qu'il induit dans une molécule voisine.
- 3. Les forces de dispersion de London. Dans des molécules apolaires, la fluctuation des charges électriques crée des dipôles fluctuants dont les attractions mutuelles constituent les forces de dispersion de London. Ces forces de dispersion peuvent également se produire à la polarisation induite d'une molécule apolaire par un dipôle fluctuant [9] [10].

On peut, sur cette base, essayer de trouver d'abord une interprétation qualitativement valable de l'allure de la courbe de variation des quantités de méthane adsorbées en fonction du rang (fig. 11).

Statistiquement apolaire, le méthane est également l'hydrocarbure le moins polarisable de la série homologue à laquelle il appartient.

Dans l'adsorption du méthane par les houilles, l'intervention des forces d'orientation de Keesom est donc à exclure. Par contre, étant donné le caractère polaire de certaines structures des houilles, l'intervention des forces de Debye est à retenir, mais les effets d'induction sont faibles. Au fait, l'adsorption du méthane s'établira principalement à l'intervention des forces de dispersion de London.

On peut en première hypothèse admettre que la courbe de variation des quantités de méthane adsorbées en fonction du rang reflète purement et simplement les variations parallèles de l'étendue des surfaces internes accessibles à la molécule du méthane (\*).

En réalité, il est probable que cette hypothèse ne se vérifie pas de façon rigoureuse. Elle implique en effet que les liaisons d'adsorption du méthane ne peuvent être influencées par l'évolution de la nature de la surface interne des houilles.

Or, une partie de l'oxygène des houilles se trouve sous forme de groupements hydroxyles et carbonyles.



(\*) Dans cette hypothèse et d'après les résulats de l'adsorption du méthane aux pressions saturantes, l'étendue des surfaces internes accessibles s'accroîtrait de  $\simeq 86$  à  $\simeq 117 \text{ m}^2/\text{g}$  de charbon sec sans cendres, quand on passe des flambants d'indice de matières volatiles 35 aux anthraciteux d'indice 8 [5] [6] [7]. Ces étendues ont été calculées en attribuant à la molécule du méthane un diamètre de 3,97 Å.

Dans les charbons jeunes, la teneur en oxygène hydroxylique (O<sub>-OH</sub>) est particulièrement importante, soit  $\approx 7$  % aux teneurs en carbone de 80 %. Elle décroît rapidement avec l'accroissement du rang pour tomber à une faible valeur, de l'ordre de 0,5 % à 90 % de carbone, c'est-à-dire dans les houilles d'indice de matières volatiles voisin de 22 [8] (fig. 13). En dessous de cet indice, s'opère une lente élimination des derniers groupements hydroxyles. Quant aux teneurs en oxygène carbonylique (O<sub>=CO</sub>), elles gravitent autour de 0,5 % (0,2 — 0,8 %) et aucune variation systématique ne semble se dégager de ces fluctuations [8].

Or, à ces groupements fonctionnels, qu'il s'agisse de groupements hydroxyles ou carbonyles, correspondent autant de dipôles permanents susceptibles de provoquer une certaine polarisation induite de l'adsorbat. Aussi, bien que les effets d'induction de Debye soient faibles, il n'est pas exclu que, dans les houilles jeunes, aux fortes teneurs en oxygène hydroxylique, ils aient pu intervenir de façon sensible, pour se réduire rapidement et disparaître pratiquement à l'endroit des houilles d'indice de matières volatiles de l'ordre de 22.

D'autre part, il est probable qu'en aval de cet indice, les changements de nature des surfaces d'adsorption ont également pu contribuer de façon sensible à l'accroissement accéléré des quantités de méthane adsorbées. Serait à mettre en cause l'accroissement beaucoup plus rapide de la fraction de carbone aromatique (C<sub>ar</sub>/C<sub>total</sub>) et des dimensions des systèmes aromatiques à noyaux condensés [11]. L'accroissement des dimensions de ces systèmes aromatiques doit, en effet, favoriser les fluctuations de leurs charges électriques et conduire ainsi à l'intervention accrue des forces de dispersion de London.

En résumé, l'adsorption du méthane est régie pratiquement par les forces de dispersion de London. On peut concevoir que les quantités de méthane adsorbées évoluent parallèlement avec les variations de l'étendue des surfaces internes accessibles à l'adsorbat. Mais pour les motifs qui viennent d'être précisés, la liaison entre les deux grandeurs ne peut se traduire par un rapport qui reste rigoureusement constant à tous les rangs.

En ce qui concerne l'adsorption de la vapeur d'eau, le fait important est le moment dipolaire très élevé de la molécule de l'eau. Son adsorption par les houilles se fera donc également à l'intervention de l'effet Keesom. Les trois types de forces intermoléculaires de Van der Waals interviendront donc dans l'adsorption de la vapeur d'eau.

Toutefois, dans l'adsorption de la vapeur d'eau, les liaisons eau-dipôle acquièrent un caractère de plus grande fermeté à l'endroit des groupements hydroxyles et carbonyles. Nous admettrons qu'à l'endroit de ces groupements fonctionnels, l'adsorption de la vapeur d'eau se réalise par *liaisons ou ponts hydrogène* 

		H
	OH	 OH
=	CO	 HOH

L'hypothèse a déjà été suggérée en 1952 par P. Le R. Malherbe et P.C. Carman [12]. Elle a été reprise par plusieurs auteurs, dont plus récemment M. Lason, L. Czuchajowski et M. Zyla [12].

Plus faibles que les liaisons ioniques ou covalentes, les *liaisons hydrogène* sont plus fortes que les attractions intermoléculaires habituelles de Van der Waals [13] [14]). Tout dérive en somme du caractère ionique prononcé de la liaison O-H.

Ainsi s'explique non seulement l'ampleur de l'adsorption de la vapeur d'eau, mais également l'allure des courbes de variation des quantités d'eau adsorbées en fonction du rang. Au fait, ces courbes, inversées par rapport à celles du méthane, traduisent d'abord la réduction rapide de l'oxygène hydroxylique, depuis les flambants jusqu'aux houilles d'indice de matières volatiles 22 (fig. 13) ; en aval de cet indice, elles suivent la lente élimination des faibles quantités résiduelles de groupements fonctionnels actifs. Dans cette dernière étape, l'allure, légèrement décroissante, des courbes montre que l'adsorption de la vapeur d'eau est restée indifférente à l'accroissement rapide des surfaces internes dans les houilles fortement évoluées.

Il faut en déduire que, dans l'adsorption de la vapeur d'eau par les houilles, le rôle joué par les « liaisons hydrogène » est primordial ; l'étendue des surfaces internes, par elles-mêmes, et les forces de Van der Waals n'y sont intervenues qu'à titre secondaire.

\* \* \*

En résumé, l'adsorption de la molécule apolaire du méthane se fait pratiquement à l'intervention des seules forces de dispersion et on peut concevoir que les variations des quantités de méthane adsorbées en fonction du rang reflètent assez fidèlement les variations de l'étendue des surfaces internes accessibles à l'adsorbat. Par contre, l'adsorption de la vapeur d'eau, assurée principalement par liaisons hydrogène, est étroitement liée à l'évolution de la nature des surfaces internes ; l'étendue de ces dernières ne joue, par elle-même, qu'un rôle effacé.

#### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

 M. MENTSER & S. ERGUN. — A correlation between helium density and hydrogen content of coals. Fuel, 1960, novembre, nº 6, p. 509.

- [2] F.P. TREADWELL & W.D. TREADWELL. Manuel de chimie analytique. Tome II. — Edit. Dunod (Paris), 1947, p. 16-17.
- [3] J.G. KING & E.T. WILKINS. The internal structure of coal. — Proceedings of a conference on the ultra-fine structure of coal and cokes. — Public. BCURA — 1944, p. 46-56.
- [4] L. COPPENS. Le pouvoir adsorbant comparé de diverses houilles belges. Bull. Soc. Chim. Belg., 1935, T. 44, p. 215-248; Annales des Mines de Belgique, 1934, T. XXXV, 1<sup>ro</sup> liv., p. 107-149.
- [5] L. COPPENS. L'adsorption du méthane par les houilles sous pression élevée. Annales des Mines de Belgique, 1936, T. XXXVII, 1<sup>ro</sup> liv., p. 173-219.
- [6] L. COPPENS. Etude sur la nature du gisement des grisous. Annales des Mines de Belgique, 1937, T. XXXVIII, 1<sup>re</sup> liv., p. 137-208.
- [7] L. COPPENS. Compléments à l'étude sur la nature du gisement des grisous. Annales des Mines de Belgique, 1938, T. XXXIX, p. 135-160.
- [8] D.W. VAN KREVELEN & J. SCHUYER. Coal Science. Aspects of coal constitution. — Edit. Elsevier Publishing Cy (Londres), 1957.
- [9] A. BRUYLANTS, J.C. JUNGERS & J. VERHULST. Chimie générale. Tome I. — Edit. Dunod (Paris), 1961, p. 143-151.
- [10] A.J. JUHOLA. Separation and purification of hydrocarbons by selective adsorption — Physical Chemistry of the Hydrocarbons. Edit. A. Farkas — Academic Press (New York), 1953, p. 350-356.
- [11] D.W. VAN KREVELEN. Physikalische Eigenschaften und chemische Struktur der Steinkohle. Brennstoff-Chemie, 1953, juin, p. 167-182.

- [12] P. Le R. MALHERBE & P.C. CARMAN. Swelling of coal by methanol and its significance. Fuel, 1952, avril, p. 210-219.
  M. LASON, L. CZUCHAJOWSKI & M. ZYLA. — A note on the sorption of methanol and water vapours in vitrains. Fuel, 1960, juillet, n° 4, p. 366-368.
- [13] L. PAULING. Chimie générale. Introduction à la chimie descriptive et à la chimie théorique moderne. — Edit. Dunod (Paris), 1951, p. 257-262.
- [14] J. BASTICK. Contribution à l'étude des gels de silice. II. Comparaison des isothermes absolues de l'ammoniac et de l'azote. XXXI<sup>e</sup> Congrès International de Chimie industrielle (Liège), septembre 1958, Tome I, p. 859-863.
- [15] L. HORTON. A study of the hydroxyl content of coal. XXXI<sup>e</sup> Congrès International de Chimie Industrielle (Liège), septembre 1958, Vol. I, p. 416-419.
- [16] S. FRIEDMAN, M.L. KAUFMAN, W.A. STEINER & I. WENDER. — Determination of hydroxyl content of vitrains by formation of trimethylsilylethers. Fuel, 1961, janvier, p. 33-46.
- [17] L. BLOM, L. EDELHAUSEN & D.W. VAN KRE-VELEN. — Chemical structure and properties of coal. XVIII. Oxygen groups in coal and related products. Fuel, 1957, avril, p. 135-153.
- [18] J.D. BROOKS & T.P. MAHER. Acidic oxygen containing groups in coal. Fuel, 1957, janvier, p. 51-62.
- [19] P.H. GIVEN, M.E. PEOVER & W.F. WYSS. Chemical properties of coal macerals. I. Introductory survey and some properties of exinites. Fuel, 1960, juillet, p. 323-340.
- [20] W.J.S. PRINGLE. Potentiometric titration of coal in a non aqueous medium. Nature (Londres), 1959, mars, p. 815-816.