

LA HUMEDAD, PROPIEDAD CARACTERISTICA Y POSIBLE PARAMETRO PARA LA CLASIFICACION INTERNACIONAL DE LOS CARBONES

Por L. RODRIGUEZ PIRE* y J. B. ESCUDERO FERNANDEZ**

La correcta determinación de la humedad de los carbones es más difícil de lo que pudiera parecer a primera vista. Ello explica el gran número de trabajos que se han publicado sobre esta cuestión, y la dificultad de un acuerdo internacional para elegir el procedimiento más conveniente, en tanto que otras determinaciones analíticas, aparentemente más complicadas, han sido objeto de una coincidencia de criterios muy satisfactoria.

El agua contenida en un carbón puede ser retenida por éste de diversos modos, y según cual sea el procedimiento seguido para su eliminación podrá ser ésta más o menos completa.

DISTINTAS CLASES DE HUMEDAD

El agua puede estar ligada al carbón de distintas maneras. En primer lugar, en la forma llamada por Bone «agua de mina», es decir, el agua que un carbón contiene por estar mojado al ser extraído de la mina o a la salida del lavadero. Se le ha llamado también humedad bruta y, por nuestra parte, estimamos que su designación más correcta sería la de *agua de imbibición*. Este agua es

cedida fácilmente al aire, en la misma forma y condiciones que las de cualquier otro cuerpo mojado, verificándose el paso, a la temperatura ordinaria, en un tiempo más o menos largo, según sea el estado higrométrico del aire, su estado de reposo o movimiento, etc. Por parte del carbón influirá solamente el tamaño de los trozos, es decir, la superficie externa de contacto con el aire, en el tiempo que será necesario para llegar a la constancia de peso (constancia en cuanto que las condiciones del aire permanezcan invariables) que señala la liberación de esta primera fracción de la humedad total.

Alcanzado el equilibrio higroscópico con el aire ambiente, el carbón conserva aún cierta humedad, constituida por las fracciones segunda y tercera de que vamos a ocuparnos seguidamente.

La segunda fracción, de equilibrio higroscópico, frecuentemente llamada «humedad inherente», preferimos designarla, para evitar confusiones, por *humedad de adsorción*. Se debe, principalmente, a la condensación capilar.

Para que esta segunda fracción de la humedad total pueda ser cedida al aire, será preciso que su presión de vapor aumente hasta superar a la presión de vapor de la atmósfera que esté en contacto con el carbón, es decir, que será preciso elevar la temperatura de éste, o hacer un vacío parcial para disminuir la presión de vapor del aire, o ambas cosas a la vez. A la presión y

* Doctor en Ciencias Químicas, Jefe del Departamento de Química del Instituto Nacional del Carbón.

** Doctor en Ciencias Químicas, Investigador de la Sección de Coquización del Instituto Nacional del Carbón.

temperatura ordinarias podría también reducirse la presión de vapor del aire operando en un desecador, o sea, colocando la muestra en una cámara cerrada en la que hubiera una sustancia energicamente absorbente de la humedad, como ácido sulfúrico concentrado o anhídrido fosfórico.

La tercera fracción de la humedad es la correspondiente al *agua de constitución* o químicamente unida. Ciertos componentes minerales del carbón contienen agua que forma parte de su constitución química, y su eliminación supone un trabajo químico sólo realizable a temperaturas elevadas, hecho ya observado en 1838 por Liebig y sus colaboradores.

La arcilla, que es el componente mineral más abundante en los carbones, contiene aproximadamente un 8 % de agua combinada.

El agua de constitución es retenida, aún en las muestras higroscópicamente secas sometidas a 150 grados, y solamente por encima de 275 grados empiezan a perderla.

EQUILIBRIO HIGROSCOPICO DEL CARBON

Entre las causas que pueden contribuir a la retención de la humedad de equilibrio de un carbón merece citarse, en primer lugar, la condensación capilar, debida a la diferencia de presiones de vapor de dos superficies, una plana y otra curva, de un mismo líquido en su contacto con un gas. Cuando el menisco es cóncavo hacia la fase gaseosa, es decir, cuando el ángulo de contacto es agudo, la presión de vapor necesaria para el equilibrio es menor que en el caso de una superficie plana.

Ciertamente, no es la presión capilar la única causa de retención de la humedad en el equilibrio higroscópico. Los carbones poseen una superficie real mucho mayor que la aparente, y en toda ella se efectúa una adsorción de la humedad, que es función de la presión de vapor del aire que está en contacto con el carbón. Esta función puede ser expresada por la ecuación de Freundlich

$$\frac{x}{m} = Kp^{1/n}$$

en la que x y m son respectivamente las cantidades de cuerpo adsorbido y de adsorbente, p la presión parcial del cuerpo adsorbido en la fase

gaseosa, y K y n dos constantes características, la segunda siempre mayor que la unidad, lo que indica que la cantidad adsorbida crece más lentamente que la presión de vapor.

Se han propuesto otras muchas fórmulas, entre las cuales sólo mencionaremos la de Langmuir

$$\frac{x}{m} = \frac{bp}{a + bp}$$

en la que a y b son también dos constantes características. Esta última fórmula está deducida de la hipótesis según la cual la velocidad de adsorción será proporcional a la superficie exenta de cuerpo adsorbido, y la velocidad de desorción proporcional a la superficie ocupada.

IDEAS ACTUALES ACERCA DE LA ESTRUCTURA FISICA DEL CARBON

Parece evidente que el camino más seguro para llegar a un aprovechamiento óptimo de los combustibles tenga como punto de partida el mejor conocimiento posible de los combustibles mismos, y especialmente sus propiedades físicas y químicas. Por eso no es extraño que en el Reino Unido, y en plena guerra, siguiendo las iniciativas del Ministerio de Combustibles y Energía, la British Coal Utilisation Research Association (BCURA) convocase, bajo los auspicios de la Royal Institution, una heterogénea conferencia cuyo interés se centraba en un tema aparentemente tan poco utilitario como el esclarecimiento de la estructura ultrafina de los carbones y coques.

Siendo todas las reacciones químicas entre sólidos y gases una función de la superficie reaccionante, es razonable suponer que la magnitud específica y condiciones especiales de esa superficie influirán notablemente en los procesos de transformación y de utilización de un carbón.

La gran capacidad que tienen todos los carbones de adsorber gases o vapores demuestra que poseen una superficie real mucho mayor de la que aparentemente corresponde al tamaño de sus trozos.

Una idea, primaria de la existencia de esa gran superficie interna del carbón se deduce de la medida de su porosidad.

Entre los procedimientos propuestos para medir la porosidad, el que ha sido más generalmente adoptado consiste en determinar la densidad

del carbón en mercurio y en helio, calculándose el tanto por ciento del volumen P que corresponde a los poros, por la fórmula

$$p = \frac{D_{\text{He}} - D_{\text{Hg}}}{D_{\text{He}}}$$

en la que D_{He} es la densidad en helio y D_{Hg} la densidad en mercurio.

Zwietering y van Krevelen¹ han encontrado, por este procedimiento, en un carbón inglés, una porosidad de 13,4 ml por 100 g mientras que midiendo la penetración del mercurio a alta presión no han encontrado más que 8,85 ml por 100 g; diferencia que es debida probablemente a que el mercurio no ha podido penetrar en los poros más finos.

Según Berkowitz y Schein², en los lignitos la porosidad es del orden de 38 por ciento, y llega hasta el 45 por ciento calculada sobre la base de carbón exento de humedad y de cenizas.

En carbones del hemisferio Austral, Malherbe³ ha encontrado resultados del orden de 3 a 5 ml por cien gramos, inferiores a los correspondientes a carbones ingleses del mismo grado de carbonificación.

La porosidad da ya, en primera aproximación, una idea de la superficie interna de un cuerpo; pero ésta puede variar entre márgenes extraordinariamente amplios, en razón de la mayor o menor finura de los poros. Por eso, el conocimiento de la porosidad no es suficiente y es preciso medir la superficie misma.

Esta medida se ha realizado por procedimientos muy diversos con resultados sólo en parte coincidentes.

Uno de estos procedimientos está basado en la determinación del calor de humectación.

En la ecuación de adsorción de Gibbs desarrollada por Bangham⁴

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \frac{dF}{d \ln p}$$

en la que Γ es la concentración de adsorbato en moles por centímetro cuadrado, p la presión de vapor en el equilibrio y F la disminución de la energía de la superficie libre, como $\Gamma = s/M\Sigma$, siendo s el peso de adsorbato por gramo de adsorbente, M el peso molecular del adsorbato y Σ la superficie en centímetros cuadrados, sustituyendo resulta

$$dF = \frac{RT}{M\Sigma} s d \ln p$$

e integrando

$$F_1 = \frac{RT}{M\Sigma} \int_{p=0}^{p=p_1} s d \ln p$$

La integral puede calcularse como el área bajo la curva $s = f(\ln p)$. La anterior ecuación puede escribirse

$$F\Sigma = \frac{RT}{M} \int_0^{p_1} s d \ln p$$

o bien

$$FA = \frac{RT}{s_1} \int_0^{p_1} s d \ln p$$

siendo A el área ocupada por un mol de adsorbato y s_1 los gramos de adsorbato por gramo de adsorbente.

En la ecuación de Schofield-Rideal⁵, aplicable a capas de adsorción monomoleculares

$$F(A - B) = iRT$$

en la que B es el área incompresible ocupada por un mol, e i una constante, evidentemente, en una gráfica de valores de FA en función de F , el coeficiente angular sería B y la ordenada en el origen iRT . Partiendo de datos conocidos para el mercurio con distintos adsorbatos, así como de la curva $FA-F$ correspondiente a la adsorción de metanol por carbón vegetal, Bangham encuentra una equivalencia de 9,37 metros cuadrados por cada caloría.

Gregg⁶, también utiliza la ecuación

$$F\Sigma = \frac{RT}{M} \int_0^{p_1} s d \ln p$$

y traza la curva FA en función de $F\Sigma$ cuya pendiente

$$\frac{d(FA)}{\Sigma dF} = \frac{B}{\Sigma} = \frac{M}{s_0}$$

le permite calcular la capacidad de adsorción monomolecular, s_0 .

Se llega por este procedimiento al mismo resultado que Bangham, es decir, a la equivalencia de unos 10 metros cuadrados por caloría.

Tanto la curva FA — F como la FA — FΣ son ascendentes en tanto que la capa adsorbida sea monomolecular; el calor de adsorción de las capas siguientes tiende a igualarse rápidamente al calor de condensación y las curvas descienden.

Griffith y Hirst⁷ han descrito calorímetros especiales para medir el calor de humectación y han hecho numerosas determinaciones con metanol y con otros líquidos orgánicos en carbones de distinto grado de carbonificación.

Con metanol, han encontrado un mínimo de 2,7 cal/g equivalente a 27 metros cuadrados por gramo, en un carbón de Gales, fuertemente coquizante; 3,5 cal/g equivalente a 35 metros cuadrados por gramo, en un carbón de vapor de la misma cuenca; 6,7 cal/g ó 67 metros cuadrados por gramo, en un carbón coquizante de Yorkshire; 8,0 cal/g ó 80 metros cuadrados por gramo, en una antracita de Gales y 16,2 cal/g ó 160 metros cuadrados por gramo, en un carbón débilmente coquizante de Northumberland.

La razón de que la mayoría de los investigadores hayan elegido como líquido de mojado el metanol es que su molécula tiene pequeño tamaño (el volumen molecular del metanol líquido es 40 centímetros cúbicos) y puede circular por capilares finos; además, su calor de adsorción es grande (14.000 cal/mol) y por tanto desplaza al metano que el carbón trae adsorbido de la mina ya que el calor de adsorción de este último es 5.000 cal/mol. Por otra parte, no parece que haya una interacción apreciable entre el carbón y el metanol puesto que los resultados son siempre satisfactoriamente reproducibles. Por último, no presenta una histéresis tan acusada como la del agua.

Las cenizas no perturban esta clase de determinaciones pues, según Berkowitz y Schein, el calor de humectación de las cenizas no pasa de 0,6 calorías por gramo.

Bangham, Franklin, Hirst y Maggs⁸ han medido el calor de humectación con metanol en muestras de un tamaño de grano de 0,2 mm, y después de un molido muy fino en atmósfera de nitrógeno pero limitando la finura a un tamaño de grano de 100 mμ. En los carbones inferiores, el calor de humectación pasa así de 17,1 cal/g a 27,4 cal/g; en los carbones medios, de 9,7 cal/g a 23,3 cal/g y en los carbones superiores, de 2,7 cal/g a 14,1 cal/g.

También Malherbe ha ensayado el aumento de superficie creado por un molido muy fino de la muestra, hasta pasar un 53 % de la misma por un tamiz de 270 mallas por pulgada lineal, lo que supone un diámetro menor de 53 μ, y ha hecho un recuento y determinación microscópica del diámetro de las partículas cuya área total sería

$$S = \frac{6\Sigma n D^2}{\rho\Sigma n D^3}$$

siendo D el diámetro medio entre ciertos límites de tamaño, n el número de partículas comprendidas entre dichos límites y ρ la densidad del carbón. Para un valor de ρ de 1,4, resulta una superficie de $2,05 \times 10^8$ centímetros cuadrados por gramo para el tamaño menor de 270 mallas. Considerando la totalidad de las partículas y aplicando un factor de rugosidad, se llega a una superficie específica aparente de 3×10^8 cm²/g. Como el aumento de superficie real (medido por adsorción de nitrógeno) fué de $1,9 \times 10^4$, es decir, mucho mayor, se deduce que el molido dejó accesibles a la adsorción espacios que antes eran inasequibles a ella.

Otro procedimiento muy utilizado es el conocido como B E T⁹ basado en la ecuación

$$\frac{p}{s(p_0 - p)} = \frac{1}{s_0 c} + \frac{c - 1}{s_0 c} \frac{p}{p_0}$$

en que s es la cantidad adsorbida, en gramos por gramo de adsorbente, a la presión p; s₀ es la capacidad de adsorción en capa monomolecular; p₀ es la presión de saturación y

$$c = e^{-(E_1 - E_L)/RT}$$

en donde E₁ es el calor de adsorción de la primera capa y E_L el calor latente de vaporización.

Esta ecuación es aplicable solamente a valores de p/p₀ comprendidos entre 0,05 y 0,3.

Cuando la presión relativa es baja, c es muy grande y c — 1 es prácticamente igual a c, y como p₀ — p es también prácticamente igual a p₀ la ecuación anterior puede simplificarse en la forma

$$\frac{p}{s} = \frac{p_0}{s_0 c} + \frac{p}{s_0}$$

que, como hace observar Gregg¹⁰, es una li-

gera modificación de la ecuación de Langmuir:

$$\frac{p}{s} = \frac{1}{K_1 K_2} + \frac{p}{K_1}$$

Si trazamos una gráfica tomando como ordenadas p/s ($p_0 - p$) y como abscisas p/p_0 , se obtiene una recta de coeficiente angular $\alpha = (c - 1) / s_0 c$ y de ordenada en el origen $\beta = 1 / s_0 c$ que nos permitirían deducir

$$s_0 = \frac{1}{\alpha + \beta} \quad c = \frac{\alpha + \beta}{\beta}$$

Conocido s_0 , y admitiendo que las moléculas adsorbidas ocupan el mismo volumen que en estado líquido y que la de metanol es esférica, se puede calcular el área ocupada por cada molécula, que para el metanol sería 16 angstroms cuadrados, y por consiguiente la superficie correspondiente a cada gramo de adsorbente.

Maggs¹¹ aplicó este procedimiento, así como el de Gregg, a varios carbones débilmente coquizantes de Northumberland obteniendo, por el primer procedimiento, de 164 a 170 m²/g, y por el segundo, de 170 a 225 m²/g, siendo el calor de humectación en metanol de 0,095 cal/m² por término medio.

Algunos investigadores¹² han preferido utilizar las curvas de adsorción de argón y de nitrógeno encontrando superficies muy reducidas (de 0,1 a 10 m²/g de carbón). Estos autores querían evitar algunos inconvenientes del metanol, como el hinchamiento que en este último adsorbato experimentan los carbones, y que llega hasta un 15 % de su volumen, lo que permite suponer una penetración del metanol en la masa coloidal, o bien la posibilidad indicada por Lecky y rechazada por Berkowitz y Schein¹³ de que la adsorción del metanol tuviese un carácter polar. Pero, ciertamente, los inconvenientes de esta sustitución son aún mayores porque a las bajas temperaturas a que se han obtenido estas isothermas de adsorción con argón y con nitrógeno, el carbón debe estar fuertemente contraído hasta hacer muy difícil el acceso del adsorbato; además, estos gases no desplazarían el metano que hubiera podido quedar adsorbido, a pesar de la desgasificación a que previamente habían sido sometidas las muestras.

Por otra parte, el nitrógeno se comporta anómalamente respecto al carbón en cuanto a rela-

ción de dependencia entre adsorción y temperatura, presentando un máximo a la temperatura de 195° K.

También es digno de mención el procedimiento aplicado por Zwietering y van Krevelen¹⁴ quienes expresan la isoterma de adsorción por la ecuación

$$V_a = A p^{Q/RT}$$

siendo V_a el volumen (a temperatura y presión normales) de cuerpo adsorbido, p la presión en atmósferas, Q el calor de adsorción y A una constante que es prácticamente independiente de la temperatura y vale aproximadamente 0,001 cm³/atm g, lo mismo para el nitrógeno que para el metano, a la temperatura ordinaria.

Considerada la adsorción como un fenómeno puramente superficial, describen siguiendo a de Boer¹⁵ la isoterma bajo la forma

$$n = \frac{2,68 \times 10^{25} \tau_0 p^{Q/RT}}{(MT)^{1/2}}$$

donde n es el número de moléculas adsorbidas por cm² y τ_0 el tiempo de oscilación de las moléculas en estado adsorbido, y como

$$V_a = \frac{22,4 \times 10^4}{6,02 \times 10^{20}} n F \quad \text{cm}^3/\text{g}$$

llamando F al área de la superficie en m²/g, resultará

$$A = \frac{1,0 \times 10^{10} F \tau_0}{(MT)^{1/2}}$$

que permite calcular la superficie F dando a τ_0 el valor 10^{-18} , resultando así para un carbón con 89,5 % de carbono una superficie de 90 m²/g, y aun admitiendo un coeficiente de incertidumbre de 2 a 3 resulta una superficie del mismo orden que las encontradas por medida del calor de humectación.

Admitida la porosidad del carbón, se ha tratado por distintos medios de averiguar la distribución por tamaños de esos poros, o sea de tener alguna idea concreta de la magnitud del radio capilar.

Zwietering y van Krevelen utilizan el proce-

dimiento de Ritter y Drake¹⁶ midiendo la penetración del mercurio a presión y calculando el radio por la fórmula

$$r = \frac{-2\sigma \cos \theta}{p}$$

Teniendo en cuenta que σ vale 485 dinas/cm y $\theta = 140^\circ$, al expresar p en atmósferas, y r en angstroms:

$$r = \frac{75.000}{p}$$

Ambos autores calculan una corrección por compresibilidad de 13×10^{-12} cm³/dina, de acuerdo con los resultados de Schuyer midiendo la velocidad de propagación de ondas ultrasónicas en el carbón, y trazan la curva de distribución integral de tamaños de poro, de la cual, por diferenciación gráfica, obtienen la curva de distribución de superficies en función del radio

$$F = \int \left(\frac{dF}{dr} \right) dr = \int \left(\frac{2dV}{rdr} \right) dr$$

llegando así a una superficie total de 1,1 m²/g, comparable al valor 1,8 m²/g obtenido por el procedimiento BET con nitrógeno a bajas temperaturas.

De su trabajo se deduce que existe una amplia variedad de macroporos, siendo los de radio igual a 500 angstroms los que en mayor proporción contribuyen a la porosidad total, y que existe, además, una fina red de capilares cuyo reducido volumen total, del orden de 0,045 cm³ por gramo, comprende la mayor parte de la superficie interna (unos 100 m²/g), lo que supone para estos últimos capilares un radio medio de unos 10 angstroms.

Malherbe trata de determinar el radio capilar sirviéndose de la ecuación de Kelvin

$$r = \frac{2\sigma V' \cos \theta}{RT \ln p/p_0}$$

en la que V' es el volumen molecular del adsorbato en estado líquido, y θ el ángulo de contacto.

Esta fórmula sería equivalente a la deducida por nosotros, cuando los valores de p son muy próximos a los de p_0 y θ es igual a cero.

Malherbe, suponiendo $\theta = 0^\circ$, que el adsorbato tiene la misma densidad que al estado líquido y dando a σ el valor correspondiente al argón a -184° C, traza la curva V_1 (ml de líquido adsorbido) en función del radio. Si todo el argón adsorbido lo fuese por condensación capilar, el volumen del adsorbato sería la medida del volumen de poros de radio r y menor que r , obteniéndose así la curva acumulativa de distribución del volumen de poros en función de su radio, pero Malherbe encuentra dos inconvenientes:

Parte del volumen adsorbido lo estaría en forma de multicapas sobre la superficie de los poros anchos, y el volumen así adsorbido habría de deducirse.

Supone, además, que la adsorción superficial implica una reducción práctica del radio capilar efectivo, y que el radio de poro calculado sería el verdadero menos el espesor de la capa de adsorción.

Por esto, prefiere concentrar su atención en la relación dV_1/dr , y encuentra así un saliente de la curva muy destacado para el valor $r = 12$ angstroms.

Para $r < 15$, el volumen adsorbido no es más que 0,5 ml/g.

Estimando limitada la condensación capilar a los poros de radio igual a 250 angstroms, la superficie correspondiente a los mayores de ese límite, atribuyéndoles un radio medio de 500 angstroms, como media armónica entre 250 e infinito, sería de 15 a 20×10^5 cm²/100 g.

Resulta pues que algo más de la tercera parte de la superficie total es debida a poros de radio mayor que 250 angstroms, que una gran parte del resto corresponde a capilares de radio comprendido entre 10 y 20 y que aún sería mayor la parte correspondiente a capilares de radio menor de 10 angstroms.

Parece pues que la condensación capilar corresponde característicamente a un radio capilar mayor de 10 angstroms y que en la distribución de capilares predominan los de radio comprendido entre 10 y 15, habiendo una neta separación entre los de radio < 5 y los de radio > 10 angstroms, entre cuyos límites se destaca un agudo pico de la curva dV_1/dr en función de r .

Al comparar las isothermas de adsorción correspondientes a distintos adsorbatos, se observa en todas ellas una marcada histéresis, pero manifes-

tada de distinta forma. En el caso del agua, la curva de desorción presenta siempre una caída brusca, formando un verdadero escalón, que suele atribuirse a la condensación capilar. También en la adsorción de argon encontró Malherbe dicho escalón de desorción para valores de p/p_0 comprendidos entre 0,45 y 0,50, considerando dicho autor que a presiones relativas inferiores a 0,04 no es posible la condensación capilar porque el diámetro del capilar correspondiente sería menor que el diámetro del átomo de argon.

Griffith y Hirst tratan de explicar la histéresis, en el caso del argon, como producida por el metano aún contenido en la muestra no totalmente desgasificada, el cual a bajas presiones entorpecería la adsorción, mientras que a presiones más altas sería desplazado. En el período de desorción, desaparecido o disminuído el obstáculo del metano, la cantidad de adsorbato retenido sería mayor. Teniendo esto en cuenta, Malherbe sometió la misma muestra a sucesivos procesos de sorción y de desorción, e incluso a una extracción con metanol. El resultado fué una concentración de adsorbato mayor a bajas presiones y casi igual a presiones altas, con el escalón de desorción correspondiendo siempre a una presión relativa de 0,45 a 0,50.

Así como en la adsorción de argon ésta aumenta rápidamente cuando p/p_0 se aproxima a la unidad, y aún entonces no llega a ocupar más que aproximadamente el 1% del volumen de los poros, en la adsorción de metanol ésta es amplia a todo lo largo de la isoterma, sin presentar un crecimiento rápido sino aumentando suavemente hasta un límite de saturación, que llega a 20-30 ml/100 g de carbón, o sea mucho más que el volumen de poros encontrado normalmente en el carbón. En el caso del metanol, existe una marcada histéresis pero sin el acusado escalón que presentan el agua o el argon.

Gregg admite la posibilidad de que la histéresis, al menos en parte, pudiera ser explicada como una transformación de fase diferida.

King y Wilkins¹⁷, comparando carbones de distinto grado de carbonificación, han encontrado que si bien a una presión relativa de 95% la humedad de cada carbón corresponde a sus respectivas porosidades, la pendiente de histéresis es más fuerte en los carbones más modernos, y casi nula en la antracita, siendo más ancho el diámetro capilar en los primeros.

Mukherjee, Basak y Lahiri¹⁸ estudiando isotermas de adsorción de humedad de un mismo carbón a distintas temperaturas, han observado que para una misma humedad relativa la adsorción era mayor cuanto más alta era la temperatura, al revés de lo que era de esperar tratándose de una adsorción física, y que la máxima pendiente se desplazaba hacia la zona de presiones relativas más bajas. Tampoco encuentran explicación a estos hechos considerándolos desde el punto de vista de la ecuación B E T cuando el calor de adsorción es mayor que el calor latente de vaporización, es decir, cuando la isoterma de adsorción tiene forma de S. Suponen que, aunque la adsorción de humedad por el carbón sea fundamentalmente de naturaleza física, en parte, puede ser retenida por quimisorción, activándose la superficie por una elevación de temperatura.

En resumen, se admite generalmente que entre porosidad, calor de humectación y superficie existe la siguiente relación aproximada: Cada 1% de porosidad supone 1 cal/g de calor de humectación y 10 m²/g de superficie interna y, considerando los capilares de forma cilíndrica, su relación volumen/superficie sería

$$\frac{\pi r^2 l}{2 \pi r l} = \frac{r}{2} = \frac{0,01 \times 10^{24}}{10 \times 10^{20}} = 10$$

es decir, que el radio medio de la red capilar será de unos 20 angstroms.

REVISION DEL EQUILIBRIO DE CONDENSACION CAPILAR ::

Cuando un líquido moja la pared de un tubo capilar, sube por él una altura h respecto al nivel de la superficie plana exterior del líquido. Como a este nivel la presión hidrostática P_0 dentro y fuera del capilar es la misma, es preciso que inmediatamente por debajo del menisco la presión del líquido P sea menor que P_0 en una cantidad igual a la presión correspondiente a la columna de líquido comprendida entre ambos niveles.

El peso de dicha columna es: $\pi r^2 \rho g h$, siendo r el radio del capilar y ρ la densidad del líquido.

Como tal columna está sostenida por la tensión superficial a lo largo de la circunferencia que bordea el menisco, esa fuerza valdrá: $2 \pi r \sigma$, siendo σ la tensión superficial del líquido. Es decir que

$$2 \pi r \sigma = \pi r^2 \rho g h$$

de donde

$$h = \frac{2 \sigma}{r \rho g}$$

La diferencia entre las presiones P y P_0 del líquido será pues

$$P_0 - P = \frac{2 \sigma}{r}$$

Derivando respecto a r ,

$$\frac{dP}{dr} = \frac{2 \sigma}{r^2}$$

Si el líquido del menisco, cuya presión es P , está en equilibrio con su vapor a la presión p , en un cambio elemental a volumen constante, se verificará

$$\frac{dp}{dP} = \frac{\rho_1}{\rho}$$

llamando ρ_1 a la densidad del vapor. Como

$$\frac{dp}{dr} = \frac{dp}{dP} \frac{dP}{dr}$$

tendremos:

$$\frac{dp}{dr} = \frac{\rho_1}{\rho} \frac{2 \sigma}{r^2}$$

Integrando, considerando constante la relación ρ_1/ρ

$$p = - \frac{\rho_1}{\rho} \frac{2 \sigma}{r} + C$$

Cuando r valga infinito, el valor de p será el correspondiente a una superficie plana, es decir, la presión de saturación p_0 , luego

$$p_0 - p = \frac{\rho_1}{\rho} \frac{2 \sigma}{r}$$

Si expresamos ρ_1 por su valor deducido de la ecuación general de los gases ideales:

$$\rho_1 = \frac{M p}{R T}$$

podremos escribir la ecuación anterior en la forma:

$$\frac{p_0 - p}{p} = \frac{2 \sigma M}{\rho r R T}$$

Aplicando esta ecuación al adsorbato agua, a 20° C, en cuyo caso

$$\sigma = 72,75 \text{ dinas / cm}$$

$$M = 18 \text{ gramos / mol}$$

$$\rho = 0,99827 \text{ gramos / cm}^3$$

$$R = 8,315 \times 10^{-7} \text{ ergios / } ^\circ\text{K} \times \text{mol}$$

$$T = 293 \text{ } ^\circ\text{K},$$

tendremos:

$$\frac{p_0 - p}{p} = \frac{1,077 \times 10^{-7}}{r}$$

Ahora bien, como $p/p_0 = \varphi$, se tiene

$$\frac{1}{\varphi} = 1 + \frac{1,077 \times 10^{-7}}{r}$$

de donde resulta la expresión

$$r = \frac{1,077 \times 10^{-7}}{\frac{1}{\varphi} - 1}$$

que nos permite calcular los radios capilares correspondientes a cada humedad relativa, de

CUADRO I

φ	r	φ	r
0,1	1,2	0,6	16,1
0,2	2,7	0,7	25,1
0,3	4,7	0,8	43,2
0,4	7,2	0,9	108,0
0,5	10,8	1,0	∞

equilibrio, de los que se muestra una serie de valores en el cuadro I en el que r está expresado en angstroms.

Ecuaciones de tipo análogo a la que acaba-

mos de deducir pueden verse en la literatura, como la de Bikerman¹⁹ para condensación en tubos capilares, y la que puede encontrarse en el Chemical Engineers' Handbook editado por Perry²⁰, aplicada a las gotas de niebla, que escritas en nuestra notación serían respectivamente

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{2 \sigma M}{\rho r R T} \quad \text{y} \quad \frac{p - p_0}{p_0} = \frac{2 \sigma M}{\rho r R T}$$

Ambas ecuaciones son idénticas si consideramos que el radio de las gotas es de signo contrario al del menisco capilar

En la figura 1, la línea de trazo lleno representa la humedad relativa de equilibrio en función

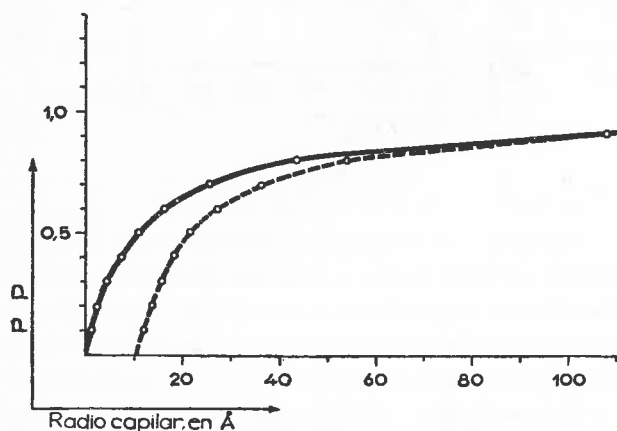


Fig. 1

del radio capilar expresado en angstroms, según nuestra ecuación, y la línea de puntos la misma relación, según la ecuación de Bikerman.

En esta última, cuando el radio capilar fuese menor de $1,077 \times 10^{-7}$ cm, la humedad relativa de equilibrio tendría que ser negativa, lo que está en desacuerdo con los resultados experimentales.

POSIBLE INTERPRETACION DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCION

Desechamos inicialmente las correspondientes al metanol porque, demostrado el hinchamiento que experimenta el carbón bajo la acción de este adsorbato, es evidente una penetración del mismo en la masa coloidal carbonosa (independiente del proceso de adsorción e imposible de evaluar aisladamente), con una alteración profunda de la superficie interna y del radio de los capilares.

Igualmente desechamos los resultados obteni-

dos por adsorción de argón y de nitrógeno porque a las bajas temperaturas a que es preciso operar es inevitable una fuerte contracción de toda la estructura del carbón, y los resultados así obtenidos han de hallarse forzosamente muy distanciadados del comportamiento normal del carbón en las condiciones ordinarias.

Limitándonos pues a las escasas investigaciones hechas sobre el equilibrio de adsorción de humedad que, por otra parte, es el más significativo desde el punto de vista práctico, y no disponiendo aún de isotermas obtenidas por nosotros mismos, vamos a referirnos a las que a continuación reproducimos de otros autores.

En todas ellas, la adsorción aumenta al principio lentamente, hasta una humedad relativa del 40 %, a partir de la cual la adsorción crece rápidamente hasta la humedad del 90 %, para continuar creciendo más lentamente. Estos dos puntos notables de la curva (40 y 90 % de humedad) corresponden, según nuestra ecuación, a radios capilares de 7—10 y 100 angstroms respectivamente.

El hecho de que la adsorción inicial sea muy lenta y de que su punto de partida no corresponda a una humedad relativa del 0 % puede explicarse considerando que inicialmente la adsorción habrá de ser forzosamente superficial, ya que, para iniciarse la condensación capilar, es imprescindible que el adsorbato forme un menisco cóncavo dentro del capilar, y ésto no podrá suceder hasta que el agua adsorbida y condensada en sus paredes se una entre sí formando una superficie continua en toda la sección del capilar.

Es razonable suponer que el agua adsorbida a la temperatura ordinaria se halle condensada al estado líquido, y si la superficie del capilar se encuentra recubierta por el agua adsorbida, su presión de vapor será inferior a la normal a causa de la curvatura de dicha superficie.

Aplicando a este caso la teoría de ascensión de un líquido entre dos láminas paralelas mojadas por él, encontraremos, por un proceso análogo al seguido respecto al menisco capilar, que el equilibrio de condensación correspondiente a una superficie cilíndrica sería equivalente al de un menisco capilar cuyo radio fuese el doble, es decir, que la superficie recubierta de agua de adsorción de un capilar vacío estaría en equilibrio con una fase gaseosa cuya humedad relativa equilibrase a un capilar lleno de un radio dos veces mayor.

Si consideramos que a mayor humedad relativa pueden entrar en juego capilares cada vez más anchos, resulta razonable el incremento progresivo de la capacidad de adsorción.

El hecho más característico y al mismo tiempo el más difícil de explicar es el de la histéresis:

Desde el punto de vista de la condensación capilar, se ha tratado de explicar como consecuencia del cambio de curvatura del menisco según que el líquido avance o retroceda dentro del capilar, admitiendo una especie de retroceso en el período de sorción (mayor curvatura) y de avance en el de desorción (menor curvatura), lo que haría más activo el primer proceso que el segundo, pero no consideramos necesaria ni evidente la existencia de tales desplazamientos de adsorbato líquido en el interior de los capilares.

Durante el período de sorción, iniciado por una condensación superficial, primeramente monomolecular y después posiblemente en multicapas, los poros y capilares anchos están aún vacíos y en ellos progresará lentamente la adsorción superficial ya que, a partir de la primera capa, la energía de adsorción decrece rápidamente, en tanto

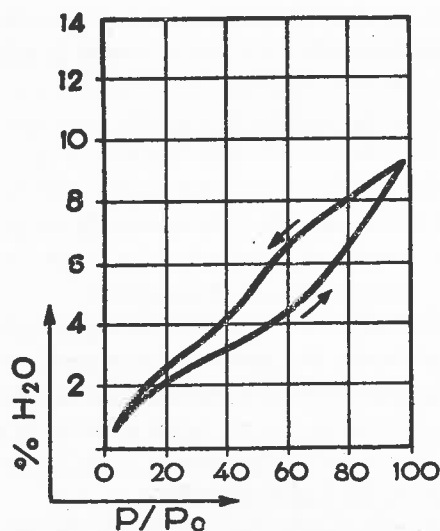


Fig. 2

que la condensación capilar se efectúa en otros más estrechos.

En cambio, durante el período de desorción, ésta se hará exclusivamente en los poros y capilares de mayor tamaño, permaneciendo completamente inactivos y llenos, aquéllos cuyo radio sea inferior al de equilibrio con la humedad relativa del aire.

Un escalón o descenso brusco en la curva de desorción nos indicará la entrada en acción de una proporción mayor de capilares del radio correspondiente a la abscisa de la curva.

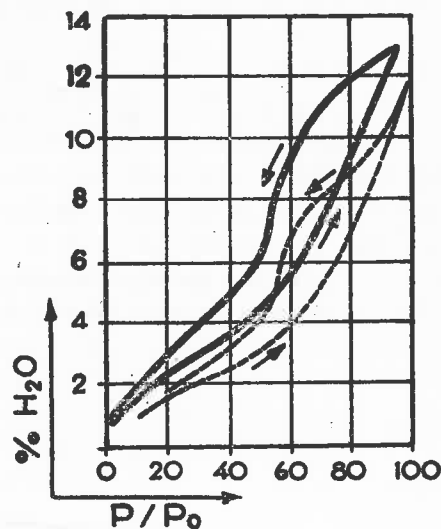


Fig. 3

Por esta razón consideramos acertada la inclinación de casi todos los investigadores a conceder mayor importancia y más clara significación a la curva de desorción como indicadora de la distribución estadística de los radios capilares.

En la figura 2, debida a Chamberlain y Waters²¹, correspondiente a un carbón de Newbattle, se acusa un cierto predominio de capilares comprendidos entre las abscisas 40 y 60, es decir, de radios comprendidos entre 7,2 y 16,1 angstroms, pero juntamente con un número bastante considerable de capilares mayores y menores que éstos.

En la figura 3, de los mismos autores, el carbón de Balgonie (líneas de trazo lleno) acusa una fuerte proporción de capilares de radio comprendido entre 10,8 y 13,4 angstroms en tanto que en el carbón Bowhill, al que se refieren las líneas de puntos, predominan ostensiblemente los capilares de radio comprendido entre 13,4 y 16,1 angstroms.

En la figura 4, debida a King y Wilkins²², correspondiente a un carbón con 82 % de carbono, existe un predominio absoluto de capilares de radio comprendido entre 7,2 y 10,8 angstroms.

Sumamente interesante es la figura 5, tomada de los autores últimamente citados, que demuestra la distinta estructura de los tres componentes petrográficos vitreno (curvas A), durenó (curvas B) y fuseno (curvas C) de la capa Barnsley del sur

de Yorkshire. En el vitreno hay un absoluto predominio de capilares de radio comprendido entre 7,2 y 9 angstroms; en el durenó hay una cierta proporción de capilares comprendidos entre 7 y 11

del cuerpo adsorbente y el cuerpo adsorbido, en estado líquido. Esto podría explicarse, desde el punto de vista de la condensación capilar, ya que el menisco sería más cóncavo cuando el mojado fuese mejor, y por consiguiente sería menor la presión de vapor necesaria para el equilibrio o, lo que es lo mismo, a igual presión parcial del vapor adsorbido habría mayor adsorción.

Aun quedan particularidades difíciles de explicar. Por ejemplo, en las isotermas de adsorción de humedad por un carbón, la curva tiene forma de S. En cambio en la adsorción de hidrocarburos suele ser cóncava en toda su extensión, con un crecimiento inicial muy brusco.

Quizá sea preciso considerar a este respecto que el carbón es fundamentalmente un gel que puede hincharse más o menos según la afinidad liófila respecto a los diferentes vapores condensa-

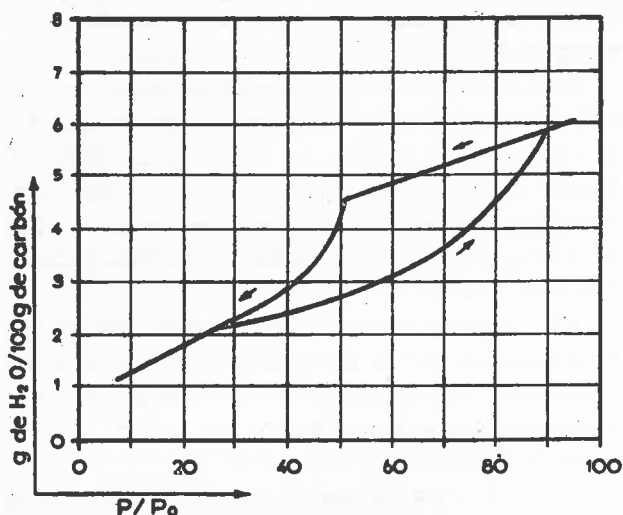


Fig. 4

y otra también considerable de radios comprendidos entre 16 y 50 angstroms, sin que predomine netamente un determinado radio. En el fuseno hay una distribución casi uniforme de capilares de todos los tamaños superiores a 10, hasta 100 ó más angstroms.

Esto es bastante razonable si consideramos que la estructura capilar más o menos leñosa y de amplios poros de los carbones jóvenes o de los componentes menos alterados se irá cerrando más y más a medida que avanza su proceso de carbonificación.

Claro está que si tomamos en consideración la reducción del radio efectivo que supondría en un capilar la capa mono o plurimolecular de adsorción superficial, no podremos atribuir al radio capilar un valor absoluto sino meramente comparativo aunque suficiente para establecer diferenciaciones prácticas.

Al comparar las isotermas de adsorción de distintas sustancias sobre un mismo cuerpo adsorbente, aproximadamente coinciden en sus extremos, si la magnitud molecular del cuerpo adsorbido es de un orden parecido en todos los casos; pero la forma de la curva suele ser muy distinta, presentando generalmente valores tanto más altos cuanto mejor mojado sea el adsorbente por el cuerpo adsorbido, o sea cuanto más agudo sea el ángulo de contacto entre una superficie plana

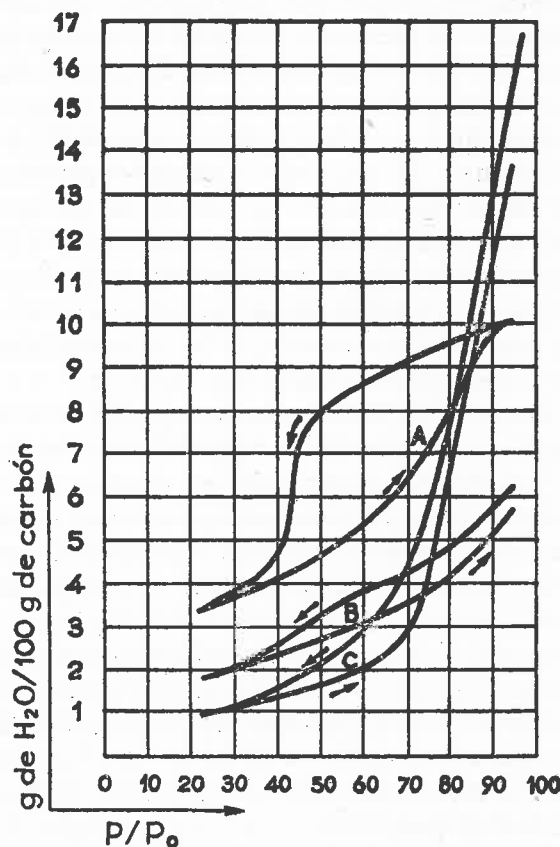


Fig. 5

dos. Es fácil comprender que su afinidad liófila sea más acentuada para los hidrocarburos que para el agua, y que los alcoholes ocupen una posición intermedia entre ambos casos. Cuando la afinidad liófila sea mayor, las primeras fracciones condensadas serán absorbidas coloidalmente con

más facilidad, y el arranque de la isoterma se aproximará más a la vertical. En el caso de la humedad, la totalidad de la humedad de equilibrio higroscópico es de fijación superficial o capilar.

Naturalmente, para definir la humedad de equilibrio higroscópico de un carbón, habría que referirse a unas condiciones determinadas de la atmósfera correspondiente a ese equilibrio. De lo dicho anteriormente parece deducirse la conveniencia de que esa atmósfera fuese considerada en un estado higrométrico de saturación, pero la experimentación en tales condiciones ofrecería mucha inseguridad, porque sería inevitable la condensación, en la superficie del carbón, de agua de imbibición, además de la de equilibrio.

Por ello, es preferible que la atmósfera del equilibrio posea una presión de vapor ligeramente inferior a la de saturación, fácilmente precisable y constante. Esto se consigue verificando el equilibrio en una cámara o recipiente cerrado en que haya una disolución saturada de $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ con un exceso de sal cristalizada. A 20°C la presión de vapor, en estas condiciones, es de 16,3 mm de mercurio. Es decir, que la atmósfera tendrá así un estado higrométrico constante de 93 % ya que, si el carbón cede humedad, se disolverá una cierta cantidad de sal y si el carbón toma humedad se cristalizará la correspondiente cantidad de sal, manteniéndose constante la concentración y por consiguiente el estado higrométrico.

Por todo lo anteriormente expuesto, se comprende fácilmente que la humedad de adsorción de un carbón, determinada en condiciones de ambiente poco variables aunque no sean rigurosamente precisas, dependerá fundamentalmente de la estructura física del carbón y muy particularmente de su porosidad, de la finura y forma de sus poros, y será una propiedad característica del mismo, íntimamente relacionada con otras propiedades físicas y químicas. Así, en las antracitas y hullas más antiguas varía del 0,5 al 4 % mientras que en los carbones más modernos suele ser del 12 al 20 por ciento.

Los carbones de Durham, así como los de vapor, de Gales, raramente contienen más de 2 % de humedad de adsorción; en carbones más recientes que los anteriores como los de Sajonia, de Galitzia y del Sarre varía del 5 al 8 %; los de Leicestershire, no aglomerantes, tienen del 8 al 10 % y en los lignitos y carbones pardos no es raro que llegue al 20 por ciento.

No existe un riguroso paralelismo entre la humedad de adsorción y la antigüedad de los carbones; mientras que las antracitas de Piesberg, cerca de Osnabruck, tienen una humedad de adsorción que llega al 5 %, en las hullas de Alta Silesia, mucho más recientes, esa humedad está comprendida entre el 3 y el 6 por ciento.

Como al variar el grado de carbonificación disminuye el contenido en oxígeno, no es extraño que entre dicho contenido en oxígeno y la humedad *higroscópica* exista un cierto paralelismo, como también existe una cierta relación, aunque muy irregular, entre humedad *higroscópica* y materias volátiles.

Al oxidarse un carbón por permanencia suficientemente larga en contacto con el aire, su capacidad de adsorción de la humedad crece también correlativamente.

DETERMINACION DE LA HUMEDAD

De las tres fracciones que constituyen la humedad total de un combustible, la primera, o sea el *agua de imbibición*, se determina fácil y exclusivamente por la pérdida de peso que experimenta la muestra extendida uniformemente y dejada en contacto con el aire ambiente del laboratorio hasta peso constante, es decir, hasta equilibrio higroscópico con dicho ambiente.

La tercera fracción, o sea el *agua químicamente combinada* tiene muy escasa importancia, es muy difícilmente determinable, y generalmente no es tomada en consideración en las determinaciones de humedad, tal como son habitualmente hechas.

La *humedad de adsorción* o de equilibrio higroscópico, puede determinarse

- a) directamente,
- b) indirectamente.

La determinación *directa* se hace eliminando el agua y

- a₁) midiendo su volumen,
- a₂) recogiendo en una sustancia químicamente absorbente y midiendo el aumento de peso de ésta.

Para la determinación *indirecta*, se han propuesto numerosos procedimientos, algunos de los cuales, no han tenido una aplicación práctica o ésta ha sido muy limitada. Tal sucede con los procedimientos basados en las medidas de la constante dieléctrica, de la conductividad eléctrica, de la variación de la temperatura criohídrica, del ín-

dice de refracción, o simplemente de la dilución de un líquido adsorbente, o bien del volumen del gas desprendido en una reacción química del agua con otras sustancias como el ioduro de metilmagnesio, el carburo cálcico, etc.

El único procedimiento ampliamente utilizado consiste en medir la pérdida de peso de la muestra al ser ésta sometida a un proceso de desecación; pero este proceso implica las siguientes variantes:

- b₁) a presión reducida,
- b₂) a la presión ordinaria.

Esta última puede ser:

- b₂₁) en contacto con el aire,
- b₂₂) en atmósfera inerte.

De todos estos procedimientos, el más extensamente utilizado es el b₂₁, calentando la muestra en una estufa de aire a 105 - 110° C hasta peso constante, en la forma que se detalla en el número 23 de este Boletín (septiembre de 1955).

LA HIGROSCOPICIDAD DE LOS CARBONES COMO PARAMETRO BASICO PARA SU CLASIFICACION

El Comité de trabajo de la Comisión Económica para Europa propuso, en su sexta reunión, celebrada en julio de 1952, un sistema internacional de clasificación de los carbones basado en el tanto por ciento de materias volátiles, la potencia calorífica superior, el índice de hinchamiento al crisol o bien el índice Roga, y el tanto por ciento de dilatación en el ensayo Arnu o bien el tipo del coque resultante en el ensayo Gray-King. La clasificación de cada carbón se expresa por tres cifras, que corresponden a la *clase*, el *grupo* y el *subgrupo*, respectivamente²⁸.

Hasta un contenido en materias volátiles del 30 %, es este parámetro el que determina la *clase*, o sea la primera cifra de su clasificación; para un contenido mayor de materias volátiles, el parámetro utilizado es la potencia calorífica superior de la muestra con su humedad natural de mina y exenta de cenizas, lo que requiere una determinación delicada y relativamente lenta, que sólo puede hacerse en un laboratorio especializado.

Por otra parte, la potencia calorífica superior de un carbón exento de cenizas y con su contenido en humedad, dependerá fundamentalmente de la humedad que contenga. Ciertamente, influirá también la composición química, que implica-

rá una determinada estructura física, que a su vez determinará una mayor o menor higroscopicidad. Es decir, que la influencia que la composición química del carbón ejerce sobre su potencia calorífica superior, puede ser reflejada por la humedad retenida en un equilibrio higroscópico, y desde luego, el parámetro humedad expresará mejor que la potencia calorífica las propiedades mecánicas de un carbón y su comportamiento en las aplicaciones en que la porosidad ejerza alguna influencia.

Considerando además que toda clasificación práctica debe estar basada en determinaciones lo más sencillas posible y preferiblemente habituales, parece conveniente estudiar la posibilidad de basar la clasificación de los carbones con más de 30 % de materias volátiles en su humedad de equilibrio higroscópico. A este objeto, dicha humedad debe ser calculada para muestra exenta de cenizas, es decir, referida a carbón más humedad igual a 100, a fin de tener una correlación con la potencia calorífica calculada sobre igual base.

Ciertamente, como hemos podido comprobar experimentalmente, en la humedad de equilibrio influyen el tamaño de grano de la muestra, la temperatura de desecación, la atmósfera en que se efectúa y su duración, así como el grado higrométrico y la temperatura del aire con el que se ha equilibrado higroscópicamente, por lo que una verdadera constancia y reproductibilidad de resultados solamente se conseguirían fijadas convenientemente dichas condiciones.

No obstante, como en una determinación tan compleja la exactitud estaría en oposición con la sencillez, y es esta última la ventaja que postulamos, hemos considerado preferible atenernos en el presente trabajo, a la vulgar y corriente determinación de la humedad por desecación en estufa de aire a 105° C de la muestra secada al aire ambiente del laboratorio, ya que el margen de variabilidad de las cifras de humedad correspondientes a las distintas clases de carbones es suficientemente amplio y sólo cabe error o confusión en las zonas límites de separación de clases, en las que la potencia calorífica es susceptible de un grado análogo de imprecisión inherente al error experimental.

En el cuadro II están incluidos los resultados correspondientes a 77 muestras de carbones españoles, de distintas procedencias, ordenados según su contenido en materias volátiles, desde 30,37 %

CUADRO II

Muestra número	Hinchariento al crisol	Materias volátiles	Humedad	Potencia calorífica	Clasificación por		Diferencia al límite	
					Humedad	P. C. S.	% humedad	Calorías
492	9	30,37	0,63	8.687	5	5		
613	7 1/4	30,51	1,45	8.405	5	6	- 0,05	
609	8 1/2	30,68	0,96	8.557	5	5		
558	8 1/2	30,77	1,12	8.546	5	5		
496	8 3/4	31,04	1,19	8.543	5	5		
588	8 1/4	31,15	1,73	8.404	6	6		
500	8 1/2	31,48	1,33	8.553	5	5		
267	8 1/2	32,42	0,78	8.594	5	5		
172	8 3/4	32,81	1,14	8.580	5	5		
206	8 1/4	32,90	1,41	8.407	5	6	- 0,09	
174	8	33,36	1,52	8.419	6	6		
41	9	33,46	1,15	8.531	5	5		
557	8 1/4	34,44	1,86	8.237	6	6		
266	7 1/2	34,83	1,95	8.175	6	6		
606	8	34,86	1,54	8.450	6	6		
52	9	35,10	1,04	8.500	5	5		
176	8 1/4	35,14	1,72	8.380	6	6		
265	8 1/2	35,28	1,58	8.452	6	5	+ 0,08	+ 3
50	9	35,32	0,97	8.500	5	5		
359	8	35,42	1,78	8.321	6	6		
585	8	35,61	1,37	8.407	5	6	- 0,13	- 43
507	7	35,66	2,13	8.196	6	6		
4	8 1/2	35,74	1,04	8.442	5	6		- 8
3	9	35,90	1,39	8.363	5	6	- 0,11	
45	8 1/4	36,15	2,14	8.437	6	6		
53	9	36,27	1,01	8.446	5	6		- 4
27	1 1/2	36,42	2,95	7.983	6	6		
49	9	36,44	1,08	8.526	5	5		
163	5 1/4	36,48	1,96	8.211	6	6		
19	8	36,65	1,76	8.219	6	6		
360	6 1/2	36,91	2,19	8.023	6	6		
97	6 1/2	36,94	2,17	8.128	6	6		
43	7 1/2	37,06	2,22	8.257	6	6		
373	8	37,14	1,86	8.295	6	6		
605	3 3/4	37,21	2,58	8.050	6	6		
8	8 1/2	37,45	1,50	8.373	6	6		
39	8 1/4	37,45	1,76	8.272	6	6		
374	7 3/4	37,67	2,23	8.212	6	6		
334	6	37,84	2,51	8.012	6	6		
21	8 1/2	37,94	1,50	8.318	6	6		
587	8 1/4	38,00	2,05	8.274	6	6		
29	2 1/4	38,28	3,23	7.796	6	6		
36	4 3/4	38,39	2,27	8.087	6	6		
590	1 1/2	38,61	3,65	7.567	7	7		

CUADRO II

(Conclusión)

Muestra número	Hinchamiento al crisol	Materias volátiles	Humedad	Potencia calorífica	Clasificación por		Diferencia al límite	
					Humedad	P. C. S.	% humedad	Calorías
607	1	38,74	3,14	7.797	6	6		
9	8 1/4	39,04	1,54	8.263	6	6		
13	8 1/2	39,05	1,92	8.146	6	6		
586	8	39,15	1,88	8.302	6	6		
25	8	39,16	1,93	8.278	6	6		
33	1 1/2	39,18	3,24	7.718	6	7		- 32
22	1	39,21	3,01	7.847	6	6		
7	8 1/2	39,55	1,41	8.364	5	6	- 0,09	
37	1 1/2	39,72	3,54	7.551	7	7		
16	2	39,79	2,64	7.722	6	7		- 28
23	2	39,88	2,80	7.926	6	6		
20	3 1/4	40,00	2,08	8.021	6	6		
28	3	40,10	3,23	7.805	6	6		
15	1 3/4	40,16	3,32	7.823	6	6		
14	5 1/4	40,18	2,50	7.973	6	6		
31	8 1/2	40,24	1,54	8.399	6	6		
30	2	40,26	3,38	7.790	6	6		
32	1 1/2	40,26	3,80	7.722	7	7		
48	8	40,67	2,25	8.061	6	6		
423	0	40,70	11,33	6.559	8	8		
420	0	40,78	9,78	6.537	8	8		
544	1	41,04	2,68	7.812	6	6		
268	6	41,09	2,26	8.085	6	6		
34	8	41,19	2,12	8.296	6	6		
35	1 1/2	41,29	3,47	7.466	6	7	- 0,03	
26	2	41,32	3,61	7.726	7	7		
422	0	41,65	12,42	6.460	8	8		
94	8	41,70	1,44	8.208	5	6	- 0,06	
12	7 1/2	42,71	1,32	8.114	6	6		
421	0	44,19	13,49	6.437	8	8		
92	8	45,13	1,56	8.478	6	5	+ 0,06	
493	0	55,00	11,91	6.334	8	8		
336	0	56,12	23,65	5.337	9	9		

hasta 56,12 %, que comprenden, en diversos grados de oxidación natural, hullas (en su mayor parte) y algunos lignitos.

Las materias volátiles V' , la humedad H' y la potencia calorífica P' , correspondientes a carbón exento de cenizas, han sido calculadas por las fórmulas siguientes:

$$H' = H \frac{100}{100 - A}; \quad V' = V \frac{100}{100 - A};$$

$$P' = P \frac{100 - H'}{100} \frac{100}{100 - A}$$

en las que H es la humedad de la muestra con su materia mineral, A es el tanto por ciento de cenizas de la muestra seca y P es la potencia calorífica superior de la muestra seca.

La primera cifra de la clasificación aparece en dos columnas: la de la derecha, según los límites propuestos por el Comité internacional, y la de la

izquierda es la que resultaría de aplicar, como parámetro, el contenido en humedad, según la siguiente escala:

Humedad	Clase
< 1,50	5
1,50 — 3,50	6
3,50 — 7,50	7
7,50 — 15,00	8
> 15,00	9

De las 77 muestras, la coincidencia es completa en 64. En las 13 no coincidentes, se trata de casos límites en que dicha discrepancia cae dentro del margen de error experimental de las determinaciones de humedad o de potencia calorífica, como puede apreciarse en las últimas columnas, que indican la diferencia al límite de transición.

No pretendemos demostrar con el presente trabajo ni que el parámetro humedad sea preferible al de potencia calorífica, ni que la concordancia entre ambos sea perfecta, entre otras razones, porque el número de muestras estudiadas, aunque bastante estimable, es insuficiente para establecer conclusiones definitivas, y además, porque los límites divisorios correspondientes al parámetro humedad han sido fijados caprichosamente buscando la máxima concordancia y habrían de estar supeditados a las condiciones que se estableciesen para la determinación de la humedad.

Creemos, en cambio, que este procedimiento pudiera tener un interés práctico, como medio auxiliar para una clasificación rápida y muy aproximada, de fácil y cómoda realización, por lo que sería interesante que fuese estudiada la posibilidad de su aplicación a carbones de otros países.

BIBLIOGRAFIA

- ¹ Zwietering, P. y van Krevelen, D. W., *Fuel*, **33**, 336, 1954.
- ² Berkowitz, N. y Schein, H. G., *Fuel*, **31**, 19-32, 1952.
- ³ Malherbe, P. le R., *Fuel*, **30**, 97-108, 1951.
- ⁴ Bangham, D. H. y Fakhoury, N., *Proc. Roy. Soc.*, **130**, 81, 1930; Bangham, D. H., Fakhoury, N. y Mohamed, A. F., *Proc. Roy. Soc.*, **138**, 162, 1932; **147**, 152, 1934.
- ⁵ Schofield y Rideal, *Proc. Roy. Soc.*, **109**, 57, 1935.
- ⁶ Gregg, S. J., *J. Chem. Soc.*, pág. 697, 1942.
- ⁷ Griffith, M. y Hirst, W., «Proceedings of a Conference on the Ultrafine Structure of Coals and Cokes», BCURA, Londres, 1944, págs. 80-94.
- ⁸ Bangham, D. H., Franklin, R. E., Hirst, W. y Maggs, F. A. P., *Fuel*, **38**, 231, 1949.
- ⁹ Brunauer, S., Emmett, P. H. y Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309, 1938.

- ¹⁰ Gregg, S. J., publicación citada en ⁷, pág. 114.
- ¹¹ Maggs, F. A. P., publicación citada en ⁷, págs. 95-109.
- ¹² Lecky, J. A., Hall, W. K. y Anderson, R. B., *Nature*, **168**, 124, 1951; Malherbe, P. le R., publicación citada en ³; Zwietering, P., Oele, A. P. y van Krevelen, D. W., *Fuel*, **30**, 203, 1951.
- ¹³ Berkowitz, N. y Schein, H. G., *Fuel*, **31**, 130, 1952.
- ¹⁴ Publicación citada en ¹.
- ¹⁵ de Boer, J. H., «The Dynamic Character of Adsorption», The Clarendon Press, Oxford, 1953.
- ¹⁶ Ritter, H. L. y Drake, L., *Ind. Eng. (Chem. Anal.)*, **17**, 787, 1945.
- ¹⁷ King, J. G. y Wilkins, E. T., publicación citada en ⁷, página 46.
- ¹⁸ Mukherjee, P. N., Basak, N. G. y Lahiri, A., *Fuel*, **30**, 215, 1951.
- ¹⁹ Bikerman, J. J., «Surface Chemistry for industrial research», Academic Press Inc., Nueva York, 1948.
- ²⁰ Perry, J. H., «Chemical Engineers Handbook», 3.ª edición, Londres, 1950, pág. 293.
- ²¹ Chamberlain, E. A. C., y Waters, P. L., *Fuel*, **30**, 11, 1951.
- ²² King, J. G. y Wilkins, E. T., publicación citada en ⁷, página 51.
- ²³ *Bol. Inform. Ins. Nac. Carbón*, **IV**, **21**, 150, 1955.

RESUMEN

Se definen las distintas formas en que el agua puede ser retenida por los carbones. Se hace una revisión de las ideas actuales acerca de la estructura ultrafina de los carbones, deducidas de las medidas de porosidad y de la superficie interna de los poros y capilares. Se deduce una nueva fórmula que relaciona el radio capilar con la humedad relativa de la fase gaseosa en el equilibrio de condensación capilar. Se exponen algunas nuevas ideas acerca de la interpretación de las isotermas de adsorción, y principalmente de la histéresis, que es muy acusada cuando el adsorbato es el agua. Después de una sucinta exposición de los distintos procedimientos propuestos para la determinación de la humedad, se demuestra la posibilidad de utilizar este parámetro más sencillo, en sustitución de la potencia calorífica, para la clasificación internacional de los carbones con más de 30 % de materias volátiles, aplicándolo a 77 muestras de carbones españoles de distinto índice de hinchamiento al crisol y de contenido en materias volátiles que varía de 30,37 hasta 56,12 %.

RÉSUMÉ

Après avoir défini les différentes formes dans lesquelles l'eau peut être retenue par les charbons, on fait une révision des idées actuelles auprès de la structure ultrafine des charbons, déduites des mesures de la porosité et de la surface interne des pores et des capillaires.

On déduit une nouvelle formule qui met en relation le rayon capillaire et l'humidité relative de la phase gazeuse dans l'équilibre de condensation capillaire. Des nouvelles idées sont exposées pour interpréter les isothermes d'adsorption, et surtout l'hystérésis, qui est très forte si l'eau est employée comme adsorbate.

Après un court exposé sur les divers procédés proposés pour la détermination de l'humidité, on montre la possibilité

d'employer ce paramètre plus simple, en substitution du pouvoir calorifique, pour la classification internationale des charbons avec plus de 30 % de matières volatiles, en l'appliquant sur 77 échantillons de charbons espagnols à différents indices de gonflement au creuset et contenus de matières volatiles allant de 30,37 à 56,12 pour cent.

SUMMARY

After having defined the different ways in which water can be retained by coals, a revision is made on the present ideas about the ultrafine structure of coals, those deduced from the porosity measures and the inside surface of pores

and capillaries. A new formula is deduced relating the capillary radius to the relative moisture of the gaseous phase on the balance of capillary condensation. Some new ideas are shown in the paper on the interpretation of the adsorption isotherms and, mainly, of the hysteresis which is very sharp when water is employed as an adsorbate. After a brief exposition of the various methods proposed to determine the moisture, it is also shown the possibility to utilize this easier parameter, substituting the calorific value, for an international classification of those coals containing more than 30 % of volatile matters, being this applied to a set of 77 samples of Spanish coals of different crucible swelling index and a volatile matters content that ranges from 30,37 to 56,12 per cent.

