

TRAITÉ THÉORIQUE
DES
PROCÉDÉS MÉTALLURGIQUES
DE GRILLAGE,

PAR
CARL-FRIEDRICH PLATTNER,
PROFESSEUR DE MÉTALLURGIE A L'ACADÉMIE ROYALE DES MINES DE SAXE,
ASSESSÉUR AU CONSEIL SUPÉRIEUR DES USINES DE FREYBERG.

Traduit de l'allemand, annoté et augmenté

PAR
ALPHONSE FÉTIS,
INGÉNIEUR CIVIL DES MINES.

PARIS ET LIÈGE
E. NOBLET, ÉDITEUR.

1860

TRAITÉ THÉORIQUE

DES

PROCÉDÉS MÉTALLURGIQUES DE GRILLAGE

TRAITÉ THÉORIQUE
DES
PROCÉDÉS MÉTALLURGIQUES
DE GRILLAGE,

PAR
CARL-FRIEDRICH PLATTNER,
PROFESSEUR DE MÉTALLURGIE A L'ACADÉMIE ROYALE DES MINES DE SAXE,
ASSESEUR AU CONSEIL SUPÉRIEUR DES USINES DE FREYBERG.

Traduit de l'allemand, annoté et augmenté

PAR
ALPHONSE FÉTIS,
INGÉNIEUR CIVIL DES MINES.



PARIS ET LIÈGE
E. NOBLET, ÉDITEUR.

1860

LÉGE. — IMPRIMERIE DE J. DESOER.

PRÉFACE DE L'AUTEUR.



Le grillage, considéré comme le point de départ des opérations que l'on fait subir à un minerai ou à un produit brut pour en extraire les matières utiles, constitue la partie la plus délicate de l'ensemble d'un procédé métallurgique. Sa conduite plus ou moins parfaite exerce toujours une influence sensible sur les résultats du traitement des substances métallifères.

Depuis que les progrès de la chimie ont fait de cette science le guide le plus sûr du métallurgiste, on s'est attaché spécialement à étudier les réactions chimiques qui se manifestent dans les procédés de fusion. On est même parvenu à formuler, pour cette partie de la métallurgie, une synthèse qui permet d'apprécier le degré de logique d'un procédé, sa convenance au point de vue de circonstances locales déterminées, enfin le perfectionnement dont il est susceptible.

Cette application de la science a déjà amené des résultats importants, mais elle ne s'est pas encore étendue aux

procédés de grillage, dont les réactions chimiques sont cependant bien plus complexes que celles qui interviennent dans les opérations de réduction.

La doctrine, sur ce point, est limitée jusque maintenant à un certain nombre d'observations pratiques.

On sait, par exemple, que, lorsqu'un mélange de sulfures métalliques, dans un état plus ou moins grand de division mécanique, est chauffé au contact de l'air, il absorbe de l'oxygène et subit par là divers changements dans sa composition chimique.

De l'acide sulfureux se dégage et il se forme, dans la plupart des cas, des oxydes métalliques libres ou combinés à l'état de sulfates. Quelques-uns de ces derniers peuvent, par une élévation de la température, subir une décomposition partielle, d'autres enfin n'éprouvent aucune modification sous l'influence de la chaleur.

On sait encore que par le grillage de certaines arséniures métalliques il se forme, suivant les circonstances, des arsénites ou des arséniates d'oxydes métalliques, et que, si le grillage s'effectue sur un mélange ou une combinaison de sulfures et d'arséniures métalliques, on obtient des oxydes métalliques libres, des sulfates et des arséniates.

On a pu, par des expériences directes, s'assurer que les sulfures métalliques, tenant du sulfure d'antimoine en combinaison ou mélangé de stibine, se transforment partiellement, par le grillage, en antimoniates d'oxydes métalliques. On doit enfin conjecturer, d'après les faits constatés par les essais au chalumeau, que la présence des tellurures ou séléniures métalliques dans les matières à griller pour-

rait donner lieu, dans certains cas, à la formation des tellurates et des séléniates d'oxydes métalliques.

La connaissance de ces faits peut être, dans quelques circonstances particulières, plus utile que celle d'une théorie générale mais circonscrite dans le cercle restreint de quelques cas spéciaux, n'indiquant pas la raison même des résultats observés; elle ne peut suffire au métallurgiste pour établir, dans un cas quelconque de la pratique, un procédé rationnel de grillage. En un mot, les observations faites n'indiquent pas les principes généraux qui régissent la formation des oxydes, sulfates, arséniates et antimoniates métalliques par le grillage.

C'est cette lacune que nous avons essayé de combler en nous aidant d'un grand nombre d'expériences.

Nous avons cherché, dans cet ouvrage, à présenter d'une façon systématique les résultats de nos études et à les généraliser en corps de doctrine. Dans tous les cas nous espérons avoir soulevé une question qui, jusqu'ici, n'a pas été l'objet de l'attention qu'elle mérite.

Les séléniures et tellurures métalliques sont trop peu abondants dans la nature pour être de la moindre importance aux yeux des métallurgistes, et nous n'avons pas cru devoir approfondir l'étude de leur grillage.

En revanche, nous avons fait de nombreuses recherches sur les causes de la perte en argent, si fréquente lors du grillage des matières argentifères, et sur les phénomènes que produit, dans cette opération, la présence de la vapeur d'eau, ainsi que celle des matières solides carbonées ou des gaz riches en carbone et en hydrogène.

Nous avons étendu nos études aux réactions du grillage chlorurant et à leurs principes, sur lesquels les opinions des métallurgistes sont encore fort divergentes. Enfin, nous nous sommes occupé de la condensation des produits gazeux du grillage et des matières pulvérulentes qu'ils entraînent mécaniquement.

En un mot, nous nous sommes efforcé d'établir clairement les réactions chimiques qui se manifestent dans le cours des divers modes de grillage, en nous appuyant simultanément sur les résultats de nos recherches expérimentales et sur les faits observés dans la pratique.

Ce travail ayant essentiellement en vue la théorie des procédés, nous n'avons pas cru devoir donner les plans des fourneaux de grillage, avec tous les détails nécessaires à leur exécution. Pour éviter la multiplicité des projections et des coupes, nous avons représenté les divers appareils employés pour le grillage industriel, par des dessins monodimétriques établis suivant les méthodes de M. le professeur Wiesbach.

Dans les formules chimiques, usitées pour représenter avec concision les diverses combinaisons chimiques, nous n'avons fait aucune distinction entre l'atome et l'équivalent. Les signes As , Cl , $\frac{1}{2}H$, Sb , etc., par exemple, représentent la valeur de l'atome double, anciennement usité, et celui-ci n'est indiqué que là où il existe deux équivalents du radical dans la combinaison exprimée, comme, par exemple, dans les formules $Bi^2 O^5$, $Fe^2 O^5$, $Bi^2 S^5$, $Fe^2 S^5$, $Fe^2 S$, $Cu^2 S$.

L'ouvrage que nous livrons au public, ne contient pas, sans doute, la solution de chacun des cas particuliers du

grillage des substances métallifères ; mais nous osons espérer qu'il ouvrira la voie à des recherches plus complètes sur les réactions chimiques qui interviennent pour produire, par le grillage, l'oxydation, la réduction ou la chloruration des sulfures et arséniures métalliques. Le métallurgiste investigateur y trouvera, en outre, croyons-nous, les principes indispensables pour juger du mérite d'un procédé de grillage, et des points de repère qui l'aideront à poursuivre et à compléter, dans l'intérêt de l'industrie, l'étude théorique de cette branche de la métallurgie.

C. FR. PLATTNER.



INTRODUCTION.

On désigne sous le nom de *grillage* toute opération exécutée à une température élevée par laquelle on prépare au traitement métallurgique les minerais ou les produits bruts des usines, particulièrement ceux qui consistent en sulfures ou arséniures métalliques, en faisant subir à leur composition chimique diverses modifications. Pour atteindre ce but, on fait réagir sur les substances métallifères l'air pur ou mélangé de vapeur d'eau, le chlore ou les chlorures volatils, enfin les gaz réductifs.

On désigne sous l'expression de *calcination*, une opération analogue à celle du grillage, mais dans laquelle l'air n'intervient pas pour produire les réactions désirées. Cette expression s'applique, par exemple, pour désigner l'action que subit le calcaire, lorsque, en le soumettant à une température élevée, on provoque le dégagement de l'acide carbonique qu'il contient.

Jadis on confondait le grillage et la calcination parce qu'on ignorait le rôle que joue l'oxygène de l'air dans le grillage proprement dit. On se servait de l'expression de calcination pour désigner non-seulement l'opération où, à l'aide de la chaleur seule, on enlève l'acide carbonique de l'eau que contiennent certains minerais, mais encore

celle où la matière à traiter, renfermant des éléments combustibles, doit être soumise au contact de l'air à une température élevée.

On désigne encore assez souvent sous le nom impropre de calcination le grillage incomplet et plusieurs fois répété que l'on fait subir à certains minerais ou produits bruts, en forme de fragments de cassage, contenant des éléments oxydables.

Les modifications chimiques que le grillage a pour but de produire, sont aussi variées que les divers modes de traitement usités en métallurgie. Cette opération peut servir, en outre, à amener certaines substances à un état chimique tel qu'elles puissent se volatiliser, pour être ensuite recueillies par une condensation.

Pour certaines matières, il est avantageux et même nécessaire de les réduire en poussière avant le grillage, si elles ne le sont déjà par une préparation mécanique antérieure. Pour d'autres, au contraire, il est préférable de les soumettre au grillage, à l'état de fragments de cassage d'un certain volume; non-seulement parce qu'il en résulte généralement une économie notable de combustible, mais encore parce que cette forme est plus commode pour le traitement subséquent des produits du grillage, particulièrement lorsqu'il s'effectue au fourneau à cure.

On peut diviser comme suit, d'après leurs résultats, les divers modes de grillage :

1° Lorsqu'en opérant sur des sulfures et des arséniures métalliques ou, en général, sur une substance dans laquelle le métal est associé à un corps combustible, on cherche à oxyder les métaux pour en former soit des oxydes métalliques libres, soit des sels à bases d'oxydes métalliques, et à éliminer l'excédant de soufre, d'arsenic, etc., à l'état de combinaisons oxydées volatiles, ou bien encore lorsqu'en opérant sur des oxydes métalliques, on cherche à les faire passer à un degré supérieur d'oxydation, il faut que les matières à griller soient soumises au contact de l'air, à une

température assez élevée pour déterminer la combinaison de ces divers éléments avec l'oxygène. Nous désignerons l'opération par laquelle on obtient ce résultat sous le nom de *grillage oxydant*.

2° Lorsqu'après l'oxydation des minerais on veut produire la décomposition des sulfates et arséniates d'oxydes métalliques qui se sont formés lors du grillage oxydant pour obtenir les oxydes à l'état libre, on ne peut, dans la plupart des cas, obtenir ce résultat par l'action seule d'une élévation de température, ou, si on l'obtient partiellement, ce n'est ordinairement que dans des conditions désavantageuses. Il faut donc, pour produire cette décomposition, ajouter aux substances grillées des poussières de charbon ou d'autres matières riches en carbone et en hydrogène, en interceptant l'accès de l'air. On obtient alors une réduction de l'acide sulfurique en acide sulfureux et de l'acide arsénique en oxyde arsénieux et en arsenic. Ces produits sont éliminés à l'état de vapeur et de gaz, en même temps que l'oxyde de carbone et l'acide carbonique, tandis que les oxydes métalliques restent à l'état libre et pour la plupart réduits à un degré inférieur d'oxydation. C'est l'ensemble de ces réactions que nous désignons sous le nom de *grillage réduisant*. Si, après avoir effectué de cette façon l'élimination des acides combinés, on donne de nouveau accès à l'air, on détermine la combustion de l'excès de carbone introduit, et la plupart des oxydes métalliques se combinent avec une nouvelle proportion d'oxygène.

3° Quelquefois on cherche, à l'aide de l'addition d'une substance convenable, d'obtenir par le grillage la combinaison des métaux avec certains corps déterminés. Ainsi, pour obtenir la décomposition complète des sulfures et arséniures métalliques, lors du grillage des minerais d'argent à amalgamer et des produits bruts argentifères à traiter par la voie humide, on ajoute à ces matières du sel marin et, dans certaines circonstances, du vitriol de

fer anhydre. On produit, par une double décomposition, d'une part, du sulfate sodique, de l'autre, des chlorures métalliques plus ou moins volatils. Nous appellerons ce mode de grillage, *grillage chlorurant*.

4° Le grillage peut avoir pour but de produire le dégagement des parties constituantes d'un minerai, susceptible d'être volatilisées à une température élevée, comme, par exemple, l'acide carbonique et l'eau d'hydratation ou l'acide sulfurique de certains sulfates. Nous appellerons cette opération *grillage pour volatilisation*. Souvent, en même temps que l'on pratique un des divers modes de grillage indiqués plus haut, on effectue, par une simple volatilisation, l'élimination de certains éléments des substances soumises au grillage. On peut donc distinguer :

- a. Le grillage oxydant avec volatilisation ;
- b. Le grillage réducteur avec volatilisation ;
- c. Le grillage chlorurant avec volatilisation ;
- d. Le grillage pour volatilisation simple (1).

5° Quelquefois enfin, en faisant subir à un minerai l'action de la chaleur, on n'a en vue que de produire une modification dans sa structure, de manière à en rendre le broyage plus aisé, comme on le fait, par exemple, pour les matières stannifères et certains minerais de fer. Dans ce cas, l'opération n'amène aucun changement dans la composition chimique des minerais et elle ne nécessite l'intervention ni de l'air ni d'aucun autre réactif; elle doit donc être considérée comme une simple torréfaction plutôt que comme un grillage.

(1) Ce dernier mode de grillage est proprement une calcination. L'expression de *grillage pour volatilisation* n'est donc justifiée que par la nécessité de conserver un caractère de généralité à la division et à la nomenclature adoptées.

(Note du traducteur.)

Le choix judicieux de l'appareil employé pour effectuer le grillage est la condition la plus importante de la réussite de cette opération.

L'oxydation complète des métaux et la séparation, à l'état de produits volatils, du soufre et de l'arsenic contenus dans les minerais et produits bruts pulvérisés ne peuvent s'obtenir que dans un fourneau à réverbère. Celui-ci est à sole plane et à voûte surbaissée. Ses proportions et ses détails varient dans les diverses circonstances ; mais sa construction doit être réglée d'une façon rationnelle pour concourir à la réussite du grillage. Le même genre d'appareil convient également pour effectuer les grillages réduisant et chlorurant.

Lorsque le grillage n'a pour but que de modifier partiellement des substances composées essentiellement de sulfures métalliques peu riches en argent ou en plomb, celles-ci sont grillées plus avantageusement à l'état de fragments de cassage d'un certain volume. On obtient par ce procédé une économie sensible surtout dans la consommation du combustible. Dans ce cas, l'opération se fera en tas, en fossés, en stalles et plus rarement au fourneau à cuve, suivant le plus ou le moins de tendance à l'oxydation que possèdent les minerais.

Lorsque ceux-ci consistent en oxydes métalliques peu réductibles, tels que les minerais de fer, et que le but de l'opération est simplement la séparation de l'acide carbonique ou de l'eau combinés, le grillage ou plutôt la calcination pourra se faire en tas, en fossé, en stalle ou dans un fourneau à cuve dans lequel le minerai se trouve en contact avec le combustible. Si, au contraire, la matière contient des sulfures ou des sulfo-arséniures mélangés, il sera préférable d'employer un fourneau à cuve chauffé par un foyer spécial. Enfin, le fourneau à cuve dans lequel le minerai est stratifié avec le combustible est encore très-convenable lorsque l'on ne veut éliminer, par le grillage, qu'une portion du soufre des sulfates contenus dans le minerai, en laissant à l'action spontanée de l'atmosphère le

soin d'achever la désulfuration , ainsi qu'on le pratique pour certains minerais de fer.

La solidarité entre les procédés de grillage et ceux de réduction est si intime qu'il n'est presque pas de cas où les résultats de ceux-ci soient indépendants des premiers. Le métallurgiste devra donc porter son attention sur l'étude des procédés de grillage qui concourent d'une façon si essentielle à la réussite de toute méthode de traitement métallurgique.



CHAPITRE PREMIER.

DES APPAREILS, DES OUTILS ET DES DISPOSITIONS EMPLOYÉS
POUR LES DIVERS PROCÉDÉS DE GRILLAGE.

I. — Des fourneaux employés pour le grillage des minerais et des produits bruts pulvérisés, c'est-à-dire réduits, par une division mécanique, en particules d'un très-faible volume.

On emploie, pour le grillage des minerais et des produits bruts pulvérisés, des fourneaux qui se composent essentiellement d'une sole plane recouverte d'une voûte surbaissée, formant par conséquent un récipient dont les dimensions horizontales sont beaucoup plus grandes que la hauteur. Les matières à griller y sont étendues en une couche de quelques pouces d'épaisseur et soumises simultanément à l'influence de la chaleur produite par la combustion d'une matière convenable et à celle d'un courant d'air déterminé par un tirage naturel. L'échauffement des matières à griller est produit soit directement par le contact de la flamme ou des produits gazeux de la combustion, soit indirectement par la chaleur que leur transmettent la sole et la voûte

du récipient, lorsque c'est celui-ci qui est soumis extérieurement au contact de la flamme.

On peut distinguer ce genre de fourneaux de celui des fourneaux à cuve, dont il sera spécialement parlé plus loin, en les désignant sous le nom générique de fourneaux à sole. On peut enfin distinguer ceux-ci, suivant leur mode de chauffage, en :

A. Fourneaux à sole chauffée directement par la flamme ;

B. Fourneaux à sole chauffée indirectement par la flamme.

Les premiers peuvent encore se distinguer en :

a. Ceux qui sont chauffés à l'aide d'un combustible solide flambant et qu'on peut nommer simplement *fourneaux à flamme* ;

b. Ceux qui sont chauffés à l'aide d'un combustible gazeux et que nous appellerons *fourneaux à flamme au gaz*.

Les fourneaux à sole chauffée indirectement par la flamme comprennent ceux où le récipient de la matière à griller est en forme de moufle chauffée extérieurement. On les appelle *fourneaux de grillage à retortes* ou plus généralement *à moufles*.

On a récemment employé dans certains cas :

C. Un fourneau de grillage à sole réunissant à la fois les deux modes de chauffage direct et indirect. Ce fourneau comprend deux récipients superposés : l'inférieur est chauffé extérieurement, tandis que le supérieur l'est par la circulation interne des produits gazeux de la combustion établie sous le premier.

A. — FOURNEAUX A SOLE CHAUFFÉE DIRECTEMENT PAR LA FLAMME.

On désigne en général par cette expression, comme nous l'avons déjà dit, un fourneau muni d'une cheminée et comprenant un récipient, formé d'une sole plane recouverte d'une voûte surbaissée, dans lequel les matières à griller sont échauffées par les produits gazeux et chauds de la com-

bustion d'une substance soit solide-flambante, soit gazeuse. On donne également à ce genre de fourneaux le nom de *fourneaux à réverbère*, du verbe latin *reverberare*, repousser, rayonner, parce que les parties internes du fourneau qui englobent le récipient de grillage restituent par rayonnement, aux matières à traiter, une portion de la chaleur qu'elles ont empruntée à la flamme du combustible. On se sert particulièrement du fourneau à sole chauffée directement pour le traitement des minerais ou des produits bruts à l'état de particules fines, tels que les schlichs ou les minerais broyés à sec, dont le grillage en tas ou en stalle serait incomplet ou même impossible. Construit d'une manière convenable, ce fourneau présente l'avantage de permettre de régler parfaitement la température et l'accès de l'air dans la mesure qui convient aux diverses périodes du grillage, surtout lorsque l'on brûle sur une grille un combustible solide-flambant. Celui-ci est du bois sec ou de la houille, plus rarement de la tourbe ou du lignite, quoique ce dernier soit très-convenable lorsqu'il n'est pas trop chargé de matière terreuse. On emploie aussi avec avantage, dans plusieurs cas, un combustible gazeux produit, dans un générateur spécial, soit à l'aide d'une houille peu collante, de lignite, de tourbe, etc., soit à l'aide d'un mélange de houille ou d'autres combustibles hydrogénés avec du coke ou des escarbilles. Les gaz combustibles fournis par ces matières consistent en carbures hydriques et en oxyde carbonique mélangés à l'azote de l'air introduit dans le générateur.

L'emploi d'un combustible solide ou gazeux n'entraîne des modifications que dans la construction du foyer; les autres dispositions du fourneau restent les mêmes pour les deux modes de chauffage.

a. — FOURNEAUX DE GRILLAGE A SÔLE CHAUFFÉE DIRECTEMENT PAR LA
FLAMME D'UN COMBUSTIBLE SOLIDE-FLAMBANT.

Dans un fourneau de ce genre, on distingue les parties suivantes : 1° la grille et le cendrier ; 2° le foyer muni d'une porte de chargement ; 3° le pont ou autel ; 4° la voûte ; 5° la sole ; 6° les portes de travail ; 7° le rampant ; 8° la cheminée ; enfin, dans la plupart des cas, le rampant n'est pas contigu à la cheminée et les produits gazeux du grillage traversent 9° des chambres de condensation interposées entre le rampant et la cheminée.

Lorsque l'on veut obtenir d'un combustible solide-flambant la plus grande somme d'effet utile, la grille et la sole étant établies dans des proportions convenables, il faut diminuer la section du rampant autant que le permet la nécessité d'atteindre au degré de température donné, avec une voûte surbaissée, un pont peu élevé et une cheminée suffisamment haute. Il est très-utile de donner au rampant, au point où il se raccorde au récipient du grillage, une section aussi large que l'extrémité de celui-ci, en diminuant proportionnellement sa hauteur.

Il arrive souvent qu'au contraire, on donne au rampant une largeur beaucoup plus petite que l'extrémité de la sole et par suite une hauteur d'autant plus considérable ; cette disposition est surtout vicieuse au point de vue de l'utilisation de la chaleur. En effet, les gaz chauds produits par la combustion, de même que l'air aspiré par les ouvertures de travail ou les carneaux spéciaux, ne peuvent se répartir aussi uniformément sur les matières à griller étendues sur la sole, que lorsque la section du rampant est plus large et moins élevée.

Dans les usines où le combustible est à bas prix, il arrive souvent qu'afin de pouvoir passer en une opération une plus grande quantité de matières, on augmente la capacité

du récipient en élevant le pont et la voûte d'une façon préjudiciable à l'utilisation du combustible. Souvent aussi pour diminuer les frais de premier établissement, on donne à la cheminée une hauteur insuffisante. Ces vices de construction sont également nuisibles à la marche du grillage, qui ne peut être complet, surtout si la matière à traiter est d'une oxydation difficile, lorsque la couche des substances déposées sur la sole a une épaisseur trop considérable.

Si l'on veut augmenter la quantité de matières à passer en une opération, il est préférable de donner à la sole des dimensions suffisantes pour que les substances à griller puissent y être étendues sous une faible épaisseur.

Nous ne ferons d'exception à cette règle que pour le cas où l'on se propose d'effectuer le grillage incomplet d'une substance assez riche en soufre pour qu'elle s'allume aisément et que sa combustion produise elle-même la température nécessaire à son oxydation. Il est même avantageux, lorsqu'on a à griller des minerais de blende quartzeuse, d'augmenter la quantité à passer en une charge et de prolonger proportionnellement la durée de l'opération. On amène ainsi les minerais à une température plus élevée, sous l'influence de laquelle l'absorption de l'oxygène est plus complète et par suite le grillage plus parfait.

Lorsqu'on augmente les dimensions de la sole d'un fourneau à réverbère, il est essentiel, pour l'utilisation complète du combustible, d'augmenter proportionnellement celles de toutes les autres parties de l'appareil, telles que la grille, l'orifice du rampant, la cheminée, etc.

Dans la plupart des cas, il est avantageux de pouvoir régler le tirage du fourneau, suivant les nécessités de l'opération, en faisant varier la section du rampant au moyen d'un tiroir. Celui-ci est fait ordinairement en forte tôle de fer et placé, non pas au rampant même, mais à la partie inférieure de la cheminée ou en un point quelconque des chambres de condensation. On évite par là qu'il ne soit exposé à une température trop élevée. Dans tous les cas, la

disposition du registre doit être telle que l'ouvrier puisse le manœuvrer avec aussi peu de fatigue que possible.

Lorsqu'on est forcé de placer le tiroir au rampant même, il faut l'établir de façon à ce qu'il n'ait pas à souffrir de la chaleur. On le fait, dans ce cas, en terre réfractaire bien cuite, consolidée par une armature en fer. On le place de telle sorte que, par un mouvement de haut en bas, il vienne intercepter l'orifice du rampant. Les coulisses qui le guident doivent être placées dans un espace fermé ne présentant d'autres ouvertures que celles nécessaires au passage de la tige qui sert à la manœuvre. Ce mode de disposition suppose que le rampant se prolonge horizontalement au moins sur plusieurs pouces de longueur. Dans certains fourneaux de grandes dimensions, le rampant est raccordé à la voûte sous un angle prononcé; il faut nécessairement, dans ce cas, adopter une autre disposition pour le registre. L'emploi d'un tiroir pour régler la température du fourneau est toujours très-utile; il est même nécessaire dans certains cas, particulièrement lorsque la marche du travail exige qu'on augmente insensiblement la chaleur jusqu'à son maximum.

On emploie souvent, pour faire varier la température du fourneau, un moyen qui consiste à augmenter ou à diminuer la quantité de combustible sur la grille. Ce procédé peut être utile lorsque la présence d'un excès d'air, en même temps qu'une diminution de la température, n'est pas nuisible à la marche du grillage; mais, dans le cas contraire, il est indispensable de recourir à l'emploi d'un registre pour diminuer le volume d'air introduit dans le fourneau.

Les dessins que nous donnons de quelques fourneaux à réverbère de grillage, plus ou moins parfaits, fourniront une idée plus complète de la construction de ces appareils.

La figure 1 représente, par un dessin monodimétrique, la disposition intérieure d'un fourneau à réverbère de grillage, du système hongrois, dont la figure 2 représente le plan de la grille et de la sole.

a. Grille de 6 pieds de longueur sur 1 pied 4 pouces de largeur, formée de 5 barreaux en fonte et sur laquelle le combustible est chargé par la porte du foyer, non représentée dans la figure 1.

b. Cendrier qui se prolonge jusqu'à *c.*

d. Voûte en briques réfractaires qui complète avec les parties énumérées ci-dessus l'appareil de combustion.

e. Pont par-dessus lequel la flamme passe pour gagner

f. La sole de grillage, formée de carreaux en terre réfractaire de 4 pouces d'épaisseur.

g. Sole de séchage, faite avec les mêmes matériaux que la précédente, sur laquelle les matières à griller sont préalablement séchées au contact des produits gazeux de la combustion et du grillage qui traversent cette sole pour gagner

h. Le rampant, muni d'un registre, communiquant avec les chambres de condensation. Celles-ci sont séparées de la sole par

i. La voûte et

k. Un lit de scories, destiné à intercepter le passage de la chaleur.

l. Cheminée par laquelle les gaz et les vapeurs non condensées s'échappent dans l'atmosphère.

m. Ouverture de travail, garnie d'une plaque inclinée en fonte et d'un rouleau de friction pour supporter les outils.

n. Ouverture de travail par laquelle on étend les matières sur la sole de séchage et par laquelle on les pousse sur la sole de grillage; elle est ordinairement fermée par une porte en fer.

o. Canal vertical par lequel les matières à griller sont amenées, de l'aire où se fait le mélange, sur la sole de séchage; elle est, pendant le grillage, maintenue fermée par un obturateur en pierre.

p. Une des ouvertures pratiquées dans les chambres de condensation, maintenues fermées par des portes en fer.

q q et *r r.* Carneaux pour le dégagement de l'humidité

contenue dans la maçonnerie de la partie inférieure au fourneau.

Une hotte, non représentée dans la figure, est établie sur le devant du fourneau, en communication avec la cheminée principale. Elle sert à préserver les ouvriers contre les vapeurs qui s'échappent, en petite quantité du reste, par les ouvertures de travail.

Les dimensions des soles sont les suivantes :

Largeur, depuis la plaque de fer de l'ouverture de travail jusqu'à la paroi opposée, 7 pieds 4 pouces. Distance du pont à la sole de séchage, 7 pieds.

La sole de séchage a 6 pieds de long sur 3 pieds 7 pouces de large.

La porte de travail principale a 2 pieds 8 pouces de large; sa hauteur est de 1 pied 2 pouces au milieu et de 8 pouces sur les côtés.

On peut, dans ce fourneau, passer en un poste $4 \frac{1}{2}$ à 5 quintaux de minerai, consistant principalement en sulfures métalliques. Le grillage dure environ 5 heures, et l'on consomme 1,5 quintal de houille.

Ce fourneau était jadis employé à Freiberg pour le grillage des galènes argentifères et des minerais pyriteux, contenant peu de cuivre ou de plomb, traités par amalgamation. On a reconnu, depuis, que la sole de séchage ne présentait pas les avantages qu'on pouvait en attendre et dans ces derniers temps on l'a supprimée.

Les figures 3 et 4 représentent le fourneau hongrois sans sole de séchage, tel qu'on l'emploie encore actuellement à Freiberg pour le grillage des minerais de plomb argentifère et des matières à amalgamer; dans ce dernier cas il a des dimensions plus considérables. Il est chauffé, soit par des foyers ordinaires, soit à l'aide d'un combustible gazeux.

Ce fourneau a dans son ensemble beaucoup d'analogie avec celui décrit précédemment.

a. Grille, composée de 5 barreaux en fonte; ses dimen-

sions sont: 5 pieds 8 pouces de long sur 1 pied 3 pouces de large.

b. Porte du foyer.

c. Cendrier.

d. Voûte du foyer.

e. Autel.

f. Sole de grillage; ses dimensions sont: 10 pieds de long sur 7 pieds 2 pouces de large.

g. Rampant incliné; il communique avec la première des 4 chambres de condensation (1).

h. Voûte du fourneau; sa distance à la sole est de 14 pouces au milieu et de 10 pouces sur les côtés.

i. Lit de scories, interposé entre la voûte *h* et le sol des chambres de condensation.

k. Cheminée.

l. Ouverture de travail; ses dimensions sont: 2 pieds 8 pouces de large, 14 pouces de hauteur au milieu et 8 pouces sur les côtés. Elle est représentée dans la figure garnie de sa plaque en fer. Le rouleau pour la manœuvre des outils n'est pas dessiné.

m. Canal vertical par lequel les minerais sont chargés sur la sole; il est, pendant le travail, maintenu fermé par une dalle en pierre.

n. Carneau pour le dégagement de l'humidité; il communique avec celui *o* (fig. 4) établi dans le même but.

Ce fourneau est, comme le précédent, garni sur la face antérieure d'une hotte qui communique avec la cheminée et sert de dégagement aux gaz délétères qui s'échappent par l'ouverture de travail.

On grille en un poste, dans ce fourneau, 7 quintaux d'un lit de fusion pour plomb; l'opération dure 6 heures, et

(1) Dans certains fourneaux, le rampant suit d'abord une direction inclinée et se relève ensuite verticalement jusqu'à la chambre de condensation.

la consommation de houille est de 1,7 quintal. Lorsque l'on traite des matières à amalgamer, la charge est de 4 1/2 quintaux, qui passent en 5 heures avec une consommation de 2,4 à 2,5 quintaux de houille.

Certains fourneaux à réverbère ont leur foyer placé sur la face opposée à celle où se trouve la porte de travail, et ce foyer est muni d'une porte de chargement à chacune de ses extrémités. Ces fourneaux sont ordinairement en communication avec un long canal en maçonnerie. Ils sont employés en Saxe, aux usines d'étain, pour le grillage des schlichs stannifères mélangés de pyrite arsenicale.

Les vapeurs d'acide arsénieux qui se produisent pendant l'opération, mélangées au gaz acide sulfureux et aux produits gazeux de la combustion du bois de chauffage, se rendent dans le canal en maçonnerie, où, par l'effet de l'abaissement de la température, elles se condensent sous la forme de grains cristallins, ainsi que nous le verrons, du reste, dans le 6^e chapitre en traitant spécialement des procédés de condensation.

La sole de ces fourneaux a intérieurement 15 à 18 pieds de longueur; sa largeur est de 8 à 10 pieds dans la partie comprise depuis la grille jusqu'à 4 pieds de distance de la porte de travail; de là jusqu'à l'ouverture de travail la largeur décroît jusqu'à ne plus être que de 2 pieds à l'extrémité. La grille formée de briques réfractaires est au niveau de la sole de grillage, dont elle est séparée par un pont élevé de 6 pouces. La voûte qui recouvre ensemble la sole et le foyer est élevée de 18 à 24 pouces au-dessus de la grille. Le rampant, par lequel les produits volatils s'échappent dans le canal de condensation, est pratiqué dans la voûte et contigu à la porte de travail; il peut être fermé par un registre, lorsque, par exemple, dans la période de réduction du grillage, on veut laisser les produits gazeux se dégager dans l'atmosphère par une cheminée établie en communication directe avec l'ouverture de travail.

Les minerais d'étain sont chargés sur la sole par une

ouverture placée au milieu de la voûte et fermée, pendant le travail, par une dalle en terre réfractaire. On grille en une fois 12 à 14 quintaux de schlichs stannifères. La durée du grillage est très-variable, selon la proportion de pyrite simple ou arsenicale que renferme la substance. Si celle-ci contient une forte proportion de pyrite arsenicale, le grillage d'un poste de 12 quintaux de schlich, contenant environ 2 quintaux d'étain, dure de 22 à 24 heures. On recueille de 5 à 6 quintaux de poussière arsenicale, et l'on consomme comme combustible environ 1 klafter (3,5 mètres cubes) de bois en bûches. Lorsque les minerais sont plus purs, la durée du grillage peut descendre jusqu'à 6 heures et la consommation de bois éprouve nécessairement la même réduction.

Il est très-avantageux, dans certains cas, d'employer un fourneau à réverbère à *double sole*, c'est-à-dire à deux soles superposées du genre de ceux usités jadis à l'usine de Gottesbelohnung, dans le Mansfeld, pour le grillage des mattes cuivreuses à amalgamer, et qui sert encore au même usage depuis l'introduction du procédé de désargentation de ces mattes par la voie humide.

Les figures 5 et 6 représentent la disposition de ce fourneau, que Mitscherlich, Karsten, Scheerer, Gurtzner, etc., ont déjà décrit.

Chacune des soles *a* et *b* est munie d'un foyer spécial, chauffé au bois, dont elle est séparée par un pont *c* de 6 pouces d'élévation, ainsi qu'on peut le voir dans la figure 5 pour la sole supérieure. Ce fourneau peut être employé de deux façons, suivant les besoins du travail: on peut chauffer chacune des soles par son foyer spécial, ou bien on peut chauffer les deux soles par le foyer inférieur seul.

Dans le premier cas, on intercepte la communication entre les deux soles en fermant, au moyen d'une plaque en fer, le rampant *d* par lequel elles communiquent. Les produits gazeux de la sole inférieure s'échappent par le rampant *e* dans la chambre de condensation α , tandis que ceux de la sole supérieure se rendent dans la chambre γ par un

rampant situé à la face opposée à celle du foyer et qui n'est pas visible dans la figure 5. Enfin, les produits volatils traversent la dernière chambre de condensation pour atteindre la cheminée.

Dans le cas où la communication entre les deux solés est interrompue, le fourneau double ne forme en réalité que deux fourneaux simples. Néanmoins, il existe une différence sensible dans le travail, par l'influence de la chaleur que la voûte de la sole inférieure transmet à la sole supérieure qu'elle supporte. La consommation du combustible dans le foyer supérieur s'en trouve notamment diminuée.

Dans le second cas, lorsque l'on ferme par une maçonnerie l'espace compris entre le pont et la voûte du foyer supérieur en ouvrant le rampant d et en fermant l'autre e , le chauffage du fourneau ne se fait que par le foyer inférieur; les produits volatils de la combustion, après avoir traversé la sole inférieure, gagnent par le rampant d la sole supérieure et ensuite la chambre de condensation α . Avec cette disposition, le travail ne nécessite que l'emploi d'un seul foyer, et l'économie de combustible qui en résulte est beaucoup plus sensible que dans le premier cas.

La température étant peu élevée sur la sole supérieure, les matières n'y subissent qu'un commencement de grillage qu'on achève sur la sole inférieure. Lorsque l'opération est finie sur celle-ci, on enlève par la porte de travail h les substances grillées, que l'on remplace par celles qui ont subi un commencement de grillage sur la sole supérieure: pour cela on fait tomber ces matières sur la sole inférieure par le conduit g ; enfin, l'on charge sur la sole supérieure une nouvelle quantité de minerai cru.

La porte de travail de chacune des soles est placée sur des faces opposées du fourneau, de façon à ce que les ouvriers puissent travailler simultanément aux deux étages sans se gêner mutuellement.

Dans le Mansfeld, depuis que l'on emploie le procédé de désargentation de Ziervogel, c'est-à-dire par solution du

sulfaté argenti que contenu dans la matte cuivreuse grillée, on a fait subir au travail du fourneau à double sole les modifications suivantes : la sole supérieure est complètement close, sauf la porte de travail et le rampant ; elle ne reçoit de chaleur que par conductibilité, principalement à travers la voûte de la sole inférieure ; les matières y subissent un commencement de désulfuration par sublimation : elles sont ensuite soumises à la désulfuration par oxydation et réduction sur la sole inférieure. Celle-ci est construite en matériaux réfractaires ; la supérieure, qui n'éprouve qu'une chaleur beaucoup moins intense, est faite en briques ordinaires.

Les dimensions principales de ce fourneau sont les suivantes : le foyer a 8 pieds 4 pouces de long, 18 pouces de large et autant de hauteur ; la grille est formée de 8 barreaux de 8 pieds 6 pouces de longueur. Le pont a 6 pieds 7 pouces de longueur, 10 pouces de largeur ; il est élevé de 12 pouces au-dessus de la sole. La voûte est presque plane ; sa distance de la sole est de 20 pouces au milieu et de 18 pouces près de l'autel. La longueur de la sole du pont au rampant est de 8 pieds 2 pouces ; sa plus grande largeur, depuis la face postérieure jusqu'à la porte de travail, de 9 pieds 7 pouces. La sole supérieure a 9 pieds de long, sa plus grande largeur est de 9 pieds 9 pouces.

L'usine de Gottesbelohnung possède 7 fourneaux de ce genre, dont 5 sont abrités sous une hotte commune. L'arrivée de l'air et l'enlèvement des cendres se fait par un canal voûté, de 5 pieds de hauteur sur 3 pieds de largeur, lequel se prolonge dans la fondation des fourneaux à une petite distance des foyers et à 6 pieds en contre-bas des grilles. Chacun des foyers prend l'air, à ce conduit commun, par un carneau spécial, muni d'un registre, ainsi que le rampant. Chaque fourneau possède des chambres de condensation qui lui sont propres.

Les produits volatils non condensés se rendent dans une cheminée commune de 154 pieds de hauteur.

On passe dans un fourneau de ce genre $4 \frac{1}{2}$ quintaux de matte cuivreuse moulue.

L'opération dure de $4 \frac{1}{2}$ à $5 \frac{1}{2}$ heures, suivant la nature de la substance; on consomme de $1 \frac{3}{4}$ à 2 cordes de bois. Si le grillage s'effectuait dans un fourneau à simple sole, non-seulement la durée de l'opération serait doublée, mais la consommation de combustible serait plus forte, et, en outre, le début de la désulfuration ne pourrait s'effectuer à une température modérée, aussi convenable.

D'après Gurlt (1), on a cherché, en Angleterre, à modifier les fourneaux doubles de façon à diminuer la durée de l'opération de la main-d'œuvre qu'elle exige. C'est dans ce but que Parkes a construit un fourneau de grillage avec lequel le travail de l'homme est remplacé presque complètement par celui d'un moteur inanimé dont la force revient en Angleterre à un prix très-peu élevé.

Cet appareil de grillage, représenté figure 7, est un fourneau à double sole chauffé par un foyer unique dont les produits volatils traversent successivement les soles inférieures et supérieures pour atteindre la cheminée.

Les soles sont circulaires de 12 pieds de diamètre. L'inférieure *a* est établie à 3 pieds au-dessus du sol de l'atelier; elle est supportée par une voûte en briques *c* de cinq pieds de hauteur et de largeur, ouverte du côté opposé au foyer et prolongée, jusqu'à $11 \frac{1}{2}$ pieds de celui-ci, dans le massif de la maçonnerie. Sur les côtés de cette voûte et perpendiculairement sont ménagés des carneaux voûtés de 8 pieds de large sur 5 pieds de haut, dont le plafond est à $2 \frac{1}{2}$ pieds en contre-bas du sol. Un de ces carneaux est indiqué (fig. 4) par les lignes ponctuées *dd*. Ces conduits voûtés communiquent avec la sole inférieure par des ouvertures *e*, de 1 pied en carré de section.

(1) Observations sur les nouveaux progrès de la métallurgie du cuivre en Angleterre. — *Berg-und-Hüttenmännische Zeitung*, 1852, p. 265,

La voûte f , qui supporte la sole supérieure et recouvre l'inférieure a , est éloignée de celle-ci de 4 pieds au centre et de 2 pieds à la périphérie. Elle est faite en briques réfractaires et se prolonge au-dessus du foyer n . Les dimensions intérieures de celui-ci sont : 4 pieds de longueur, autant de largeur. La superficie de la grille est donc de 16 pieds carrés,

Le pont o a 2 pieds d'élévation et 2 pieds de largeur ; sa longueur développée est de 7 pieds. Il laisse, pour le passage de la flamme, une ouverture de 4 pieds de long sur 2 pieds de haut.

La grille est établie à 2 pieds en contre-bas de la sole inférieure. Le chargement de la houille se fait par une ouverture de 1 pied carré de section, ménagée dans une des parois du foyer.

Chacune des soles est munie de 2 portes de travail, de 3 pieds de large sur 2 de hauteur, placées aux extrémités d'un même diamètre ; elles se ferment au moyen de deux battants en fer.

Le passage des produits volatils d'une sole à l'autre se fait par un rampant, de 1 pied de large sur 4 pieds de longueur, qui se trouve à l'extrémité de la sole opposée au foyer.

Devant les portes de travail de la sole supérieure se trouvent des carnaux rectangulaires h , de 1 pied carré de section, percés au travers de la voûte qui sépare les deux soles.

La sole supérieure est également recouverte par une voûte g construite de la même façon que l'inférieure f . Le rampant communique avec le conduit r qui est lui-même en communication avec une haute cheminée. La chemise intérieure du fourneau est entièrement construite en briques réfractaires. La maçonnerie extérieure est de briques ordinaires. Le dessus du fourneau est recouvert de plaques de fer, et l'on y a ménagé deux ouvertures symétriques l par lesquelles on fait tomber la charge sur la sole supérieure.

Un axe creux m en fonte de fer traverse le fourneau

jusqu'au dessous de la voûte *e*. Il est formé de 3 pièces. Son extrémité inférieure renforcée est garnie d'un pivot dont la crapaudine est solidement fixée au sol. Une roue d'engrenage, de 3 pieds de diamètre, calée à la partie inférieure de l'axe, s'engrène avec un pignon fixé à l'extrémité d'un arbre horizontal de transmission qu'une machine met en mouvement. Plusieurs trous, pratiqués dans l'épaisseur de la fonte, à la partie inférieure de l'axe situé sous la voûte *c*, permettent à l'air froid de circuler dans l'intérieur de l'arbre vertical dont l'extrémité supérieure reste ouverte. Celle-ci est engagée dans une armature en forme de croix, établie sur le dessus du fourneau.

A un pied au-dessus de chaque sole, une couronne en fonte de fer, de 2,5 pieds de diamètre sur 6 pouces d'épaisseur, est calée sur l'axe; elle supporte deux bras en fonte de 4 pieds de longueur, munis de dents à la partie inférieure, en forme de râteau. Ces dents, dont l'extrémité est à un pouce de la sole, sont engagées dans une rainure pratiquée dans les bras en fonte et disposée de façon à ce que, lors de leur mouvement circulaire, leurs traces s'interposent.

L'ensemble du fourneau est consolidé par de fortes armatures, notamment par 5 cercles qui l'entourent et s'opposent à l'action dilatante de la chaleur.

Le travail de grillage s'effectue presque complètement, au moyen d'un moteur inanimé, à l'aide des rateaux et avec cette précision que ne peut atteindre le travail de l'homme. Celui-ci n'est utilisé que pour le chargement et le déchargement du fourneau et la conduite du feu. La forme circulaire des soles, nécessitée par le mouvement de rotation des rateaux, est des plus convenables pour le grillage. Elle ne présente pas, comme celle des soles ordinaires, des angles, dans lesquels les matières sont peu à portée des portes de travail et par conséquent difficiles à remuer.

Ce fourneau, de même que celui à double sole de Mansfeld (fig. 5), a sa sole supérieure chauffée par la chaleur perdue de la sole inférieure; il présente donc le même avantage

d'économiser le combustible et de placer les matières au début du grillage sous une température assez basse pour que la désulfuration commence avant que les fragments ne puissent s'agglutiner. Ces appareils diffèrent en ce que, dans le premier, les soles sont circulaires et que le travail de grillage s'exécute mécaniquement.

Gurlt a eu l'occasion de voir deux de ces fourneaux en activité à l'usine Pembrey-Copper-works dans le Carmathenshire (Galles du Sud), où on l'emploie au grillage des minerais et des mattes cuivreuses pulvérisées, destinées à être fondues au four à réverbère. Le travail s'effectuait comme suit :

On charge sur chacune des soles 4 tonnes (80 quintaux) de matières; celles-ci sont préalablement déposées sur le dessus du fourneau, d'où on les introduit sur la sole supérieure par les carneaux de chargement *ll*. Les matières qui ont subi un commencement de désulfuration sur la sole supérieure sont poussées avec un râble dans les ouvertures *h* par lesquelles elles tombent sur la sole inférieure. Enfin, lorsque le grillage est terminé sur celle-ci, les produits sont amenés par les carneaux *e* sous la voûte *dd*. Lorsque les matières sont déversées sur les soles, soit par les carneaux supérieurs *l*, soit par les inférieurs *h*, la charge forme des tas que l'on étend uniformément au moyen d'un râble avant que de mettre en mouvement le râteau mécanique. Le grillage ne dure, sur chacune des soles, que 4 heures, pendant lesquelles le râteau amène à la surface chacune des particules à griller. La vitesse de rotation de l'arbre est de 2 tours par minute.

Dans la première période du grillage, la température du fourneau ne s'élève pas considérablement, parce que la chaleur produite par le foyer ne peut instantanément compenser celle qu'absorbe la charge froide. Peu à peu cependant la température s'élève jusqu'au rouge intense, nécessaire pour la décomposition des sulfates métalliques formés sur la sole supérieure.

L'opération dure 4 heures sur chaque sole, soit 8 heures en tout; on fait par 24 heures 6 charges, comprenant 24 tonnes ou 480 quintaux de mattes que l'on grille complètement. La consommation de houille n'est que de 1 1/2 tonne ou 30 quintaux par 24 heures.

Gurlt conseille fortement l'emploi de ce fourneau à double sole et le considère comme avantageux, non-seulement pour le grillage des minerais et mattes de cuivre; mais encore pour celui des minerais de plomb et des produits plombés intermédiaires, qui doivent être grillés avant que de subir la réduction au fourneau à réverbère. Il fait observer cependant que cet appareil convient peu pour le grillage des matières qui exigent un travail d'une grande précision et pour lesquelles un grillage trop prolongé est préjudiciable, comme, par exemple, des substances argentifères à traiter par la voie humide, parce qu'il est d'autant plus difficile de régler la température du fourneau que la charge est plus considérable.

b. — FOURNEAUX DE GRILLAGE A SOLE CHAUFFÉE DIRECTEMENT PAR LA FLANME D'UN COMBUSTIBLE GAZEUX. — FOURNEAUX A RÉVERBÈRE AU GAZ.

Dans un fourneau de ce genre, on distingue les parties suivantes :

- 1) Le générateur des gaz, avec sa grille et son cendrier;
- 2) l'ouverture de chargement pour des matières combustibles solides qui produisent les gaz;
- 3) le conduit des combustibles gazeux;
- 4) le conduit pour l'air nécessaire à la combustion;
- 5) l'espace ou foyer où s'effectue la combustion des gaz;

enfin, les autres parties semblables à celles des fourneaux à combustible solide que nous avons décrits ci-dessus.

On obtient par l'emploi de ces fourneaux au gaz une utilisation très-avantageuse du combustible, car la combustion des gaz se fait très-complètement au moment de leur passage du foyer au récipient de grillage; mais on n'a pas avec cette

disposition autant de facilité pour régler la température des fourneaux que lorsque ceux-ci sont chauffés par un combustible solide flambant. On cherche cependant à se rendre maître autant que possible de l'intensité de la combustion en établissant un registre qui règle l'entrée de l'air dans le générateur, ainsi que dans le foyer où s'effectue la combustion des gaz.

La fig. 8 représente la disposition intérieure d'un fourneau à réverbère du système anglais avec son générateur des gaz et plusieurs chambres de condensation ; ce fourneau est employé aux usines de Freiberg. Comparativement aux fourneaux anglais ordinaires à griller et aux fourneaux hongrois décrits plus haut, il présente sur ceux-ci des avantages sensibles au point de vue de l'utilisation des combustibles de médiocre qualité, principalement pour le grillage des minerais argentifères pauvres à gangues de pyrite et de blende.

La fig. 9 indique, en coupe horizontale, la forme de la sole et la disposition des portes de travail, du générateur et des carneaux pour l'introduction de l'air nécessaire à la combustion. Enfin, la fig. 10 représente une coupe verticale à travers le massif du fourneau et le générateur.

a. Grille sur laquelle est déposé le combustible solide, composé d'un mélange de houille et d'escarbilles, qui, sous l'action de l'air introduit à travers les barreaux, se transforme en produits gazeux combustibles, hydrogène et oxyde de carbone. Ses dimensions sont : 3 pieds 4 pouces de long sur 4 pieds de large ; ses barreaux sont espacés de 1 1/2 pouce.

b. Générateur des gaz.

c. Ouvertures par lesquelles le combustible est chargé dans le générateur ; elles sont fermées de fortes plaques en fonte dont les joints sont luttés avec des cendres.

d d. Ouvertures pour le passage des outils pour remuer le combustible sur la grille ; elles sont maintenues fermées par une armature et un obturateur en fonte.

ee. Carneaux de prise d'air ménagés dans les parois du générateur; ils se réunissent dans un carneau commun *f* qui débouche lui-même dans

g. Le conduit horizontal où l'air s'échauffe au contact de la maçonnerie; il communique avec

h. Le canal large et peu élevé, rétréci vers son embouchure, par lequel l'air échauffé pénètre dans le récipient de grillage en

i. Point où il se réunit aux produits gazeux du générateur et où par conséquent se fait la combustion.

k. Sole de grillage en briques réfractaires. Sa longueur, comptée depuis l'entrée *i* jusqu'à la porte *l*, est de 16 pieds. Sa largeur entre les portes de travail *mm* et leurs symétriques *nn* est de 14 pieds, mais au centre entre les parois elle n'est que de 13 pieds. Les portes de travail ont 13 pouces de large sur 9 pouces de haut; elles peuvent être fermées par une plaque en tôle.

o. Voûte; sa distance de la sole est de 1 pied 8 pouces au milieu et de 1 pied sur les côtés.

pp. Ouvertures par lesquelles on fait tomber sur la sole les minerais à griller; ceux-ci sont préalablement déposés sur

q. La sole de séchage.

rr. Carneaux par lesquels on peut, suivant les besoins du travail, introduire de l'air frais sur la sole.

ss. Ouvertures ménagées dans la sole et maintenues fermées pendant le travail par des plaques de fer; elles servent à évacuer les matières grillées dans

tt. L'espace voûté où l'on introduit les brouettes ou wagons en fer dans lesquels on reçoit les produits du grillage.

l. Ouverture maintenue fermée par une maçonnerie et au-dessus de laquelle se trouve

u. Le rampant par lequel les produits gazeux du grillage et de la combustion s'échappent dans

v. Le condenseur divisé en plusieurs chambres communiquant avec

w. Cheminée.

xx. Cheminées de 6 pieds de haut, placées au-dessus de chacune des portes de travail afin de préserver les ouvriers de l'influence délétère des vapeurs qui s'échappent par les portes. Ces cheminées débouchent dans l'atelier même sous le toit, auquel on a ménagé des auvents suffisants pour la ventilation.

yy. Canaux voûtés ménagés dans la maçonnerie longitudinalement sur chacun des côtés du fourneau ; ils sont en communication avec *tt* et servent au dégagement de l'humidité contenue dans la partie inférieure du massif de maçonnerie.

L'ensemble du fourneau est consolidé par une forte armature.

On peut, avec cet appareil, griller en un poste 20 quintaux de minerai pyriteux ; le grillage dure 8 heures ; il est assez complet pour que la substance chaude ne manifeste plus l'odeur d'acide sulfureux. Quelquefois on force les charges, mais en même temps on augmente la durée de l'opération. Pour le grillage de 20 quintaux on consomme, en 8 heures, pour la production du gaz combustible, 3,5 quintaux de houille de qualité inférieure et 3 quintaux d'escarbilles ou de coke.

Pour terminer ce qui a rapport aux fourneaux à sole chauffée directement, nous ajouterons qu'on les emploie quelquefois pour le grillage des minerais de fer, principalement pour les *oxydules magnétiques*, qui, sous la forme de fragments de cassage, sont les minerais de fer les plus difficiles à griller.

En effet, à cause de leur fusibilité, les fragments facilement scorifiés à la surface, restent inattaqués dans l'intérieur. On réduit donc, sous le bocard, ces minerais en fragments aussi fins qu'il est possible de le faire sans nuire à leur traitement subséquent au haut-fourneau, et on les soumet au grillage dans un fourneau à sole chauffée directement à l'aide d'un combustible solide ou gazeux.

Lorsque le terrain s'y prête, on construit de préférence ces fourneaux sur un terrain en pente, afin de faciliter les manœuvres de chargement et de déchargement; celles-ci se faisant alors à l'aide de trémies, on chauffe le fourneau modérément, mais d'une manière continue, et l'on fait écouler les minerais à mesure qu'ils ont atteint le degré de grillage désiré.

**B. — FOURNEAUX A SOLE CHAUFFÉE INDIRECTEMENT
PAR LA FLAMME.**

Fourneaux à moufle.

On entend par cette expression un fourneau muni d'une cheminée et généralement d'un appareil de condensation, composé essentiellement d'un récipient de grillage en forme de moufle, soit en fonte de fer, soit en matériaux réfractaires. Ce récipient est chauffé extérieurement, et, de même que dans la moufle d'un fourneau d'essai, les parties qui le constituent, c'est-à-dire la sole et la voûte, transmettent intérieurement la chaleur nécessaire au grillage. Les produits gazeux de la combustion dans le foyer s'échappent donc dans l'atmosphère sans avoir été en contact, ni avec la matière à griller, ni avec les produits volatils du grillage.

On emploie un fourneau de ce genre principalement pour griller les arséniures métalliques à bases de fer, de nickel ou de cobalt et les pyrites arsenicales, lorsqu'on se propose de recueillir l'acide arsénieux qui se produit pendant le grillage et qu'on emploie la houille comme combustible. Le contact des produits gazeux de la combustion avec ceux du grillage qu'ils salissent ou réduisent, est, en effet, d'autant plus préjudiciable que la flamme est plus fuligineuse à son entrée dans le récipient de grillage. L'emploi d'un fourneau à moufle écarte toute cause d'inconvénient à cet égard.

On emploie dans le Ober-Harz un fourneau à moufle de

fonte de fer, pour le grillage de l'arsenic natif argentifère qui se trouve à l'état d'imprégnation dans le calcaire. Cet appareil a été décrit par Kerl d'une façon très-complète (1).

On emploie souvent, au lieu d'une mouffle proprement dite, autour de laquelle circulent les produits de la combustion, un récipient en forme de retorte, mais dont, pour plus de solidité, les parois sont reliées au massif du fourneau. La figure 11 donne un exemple de cette disposition; elle représente l'appareil employé à Reichenstein, en Silésie, pour le grillage des arséniures de fer et des pyrites arsenicales aurifères, décrit par Karsten, Wehrle, Scherer, etc.

a. Grille.

b. Cendrier.

d. Sole formée d'un double lit de plaques en terre réfractaire, sur laquelle sont étendues les matières à griller. Sa longueur est de 11 pieds et sa largeur de 7 pieds.

c. Carneaux calorifères; il y en a 5 semblables et parallèles établis sous la sole d qu'ils échauffent. La flamme qui a traversé ces carneaux se rend dans

e. Le carneau transversal. Elle suit ensuite

f. Le conduit établi dans la maçonnerie sur chacun des côtés du fourneau et finalement arrive à

g. La cheminée par laquelle les produits volatils de la combustion se répandent dans l'atmosphère.

h. Rampant pour la sortie des produits volatils du grillage; il est muni d'un tiroir r et conduit à la chambre i, d'où les gaz et les vapeurs se rendent dans l'appareil de condensation dont nous parlerons au 6^e chapitre.

k. Canal communiquant avec un récipient voûté établi sous le fourneau par lequel les matières grillées sont enlevées de la sole. On le maintient fermé pendant le grillage par un registre l.

1) *Ober-Harzer Hüttenprozesse. Handbuch der metallurgischen; Hüttenkunde*, tome 1^{er}, page 181. Freiberg, 1855.

m. Ouverture par laquelle on charge les matières sur la sole de grillage. La charge en minerai cru est, pendant le grillage du poste précédent, déposée sur le dessus du fourneau où elle s'échauffe; on l'introduit sur la sole immédiatement après le défournement de la charge grillée.

n. Ouvreaux au nombre de cinq, donnant accès à l'air nécessaire au grillage.

o. Ouvreaux correspondant aux précédents et servant à l'introduction, dans le foyer, de l'air nécessaire à la parfaite combustion des produits gazeux combustibles. Le fourneau est chauffé à la houille.

p. Porte de travail; elle est munie d'un rouleau de friction pour faciliter la manœuvre des outils de grillage.

q. Cheminée de la hotte, établie pour préserver les ouvriers des vapeurs arsenicales qui pourraient se dégager par les portes de travail.

On passe ordinairement en une fois dans ce fourneau 10 quintaux de pyrite arsenicale aurifère. L'opération dure 12 heures et l'on recueille dans l'appareil de condensation de 3 à 5 quintaux de poussière d'arsenic.

C. — FOURNEAUX A SOLES DONT LE CHAUFFAGE SE FAIT A LA FOIS DIRECTEMENT ET INDIRECTEMENT PAR LA FLAMME.

On a employé récemment un fourneau à moufle pour le grillage des sulfures métalliques, lorsqu'on utilise l'acide sulfureux produit pour la fabrication de l'acide sulfurique. Dans ce cas, on conduit l'acide sulfureux non mélangé aux produits de la combustion, dans des chambres de plomb où on le met en contact avec de la vapeur d'eau et des vapeurs d'oxyde ou d'acide azotique, suivant le procédé ordinaire.

A Stolberg, où l'on grille dans ce but des blondes destinées à être traitées postérieurement pour zinc, on emploie

pour ce travail un fourneau très-ingénieux et qui permet d'utiliser le combustible d'une façon fort complète.

Cet appareil se compose de 2 longues soles superposées en laissant entre elles un certain écartement; l'inférieure est formée de plaques en argile réfractaire. Le fourneau est chauffé par un foyer composé de 7 grilles placées sous la sole inférieure et disposées de telle sorte que les produits volatils de la combustion de la houille sur la première passent sur le combustible déposé sur chacune des autres, et ainsi de suite. De cette façon, les produits gazeux de la combustion, sur toutes les grilles, se réunissent à l'extrémité postérieure du fourneau. Ils pénètrent dans le récipient formé par la sole supérieure qu'ils traversent, et gagnent une haute cheminée. Par suite de cette disposition, la combustion de la fumée est parfaite; on peut, du reste, s'il en est besoin, la compléter, en introduisant de l'air par des ouvertures spéciaux, ménagés sous la sole inférieure.

Ce fourneau est construit dans des dimensions telles que sa charge complète est de 60 quintaux par sole ou ensemble 120 quintaux de blende pulvérisée.

Les ouvertures de travail sont disposées sur les longs côtés du fourneau et sur des faces opposées, pour chacune des deux soles. Le chargement complet ne se fait pas en une fois. On introduit d'abord 10 quintaux de minerai, et on les place sur la sole inférieure dans la partie correspondante aux deux premières grilles du foyer. Lorsque cette quantité est restée 4 heures sous l'action du grillage, on la relève et on la place plus avant sur la sole, de façon cependant à laisser libre, au delà, environ encore deux tiers de celle-ci. Cette première charge est immédiatement remplacée au point qu'elle occupait primitivement par une nouvelle quantité de minerai cru. L'introduction d'une nouvelle charge et l'avancement correspondant, vers l'extrémité de la sole des matières déjà en travail, se répète de la même façon chaque fois, à 4 heures d'intervalle, de façon à ce qu'après 20 heures de marche, la sole inférieure est com-

plètement couverte et contient 60 quintaux de blende. 4 heures après, la première charge, qui a atteint l'extrémité de la sole inférieure, est retirée, puis replacée sur la sole supérieure, dont elle occupe $\frac{1}{6}$ de la superficie, en commençant par le côté correspondant à l'extrémité de la sole inférieure. Les 5 charges suivantes avancent sur la sole inférieure, chacune de $\frac{1}{6}$ de la longueur de celle-ci, et une nouvelle charge est introduite au point initial. Le travail sur la sole supérieure est le même que sur l'inférieure; chaque fois le premier poste avance vers l'extrémité de la sole et une nouvelle charge est introduite. Lorsque la sole supérieure est également remplie, on retire, à 4 heures d'intervalle, une charge de blende grillée qui sort par l'extrémité de la sole supérieure correspondant à celle de la sole inférieure par laquelle on charge les matières crues. Toute la charge suit le mouvement déjà indiqué. Le grillage se poursuit de cette façon sans interruption; les matières, en suivant cette marche, subissent une température successivement plus élevée.

L'acide sulfureux qui se forme dans le récipient de grillage inférieur se rend dans les chambres en plomb, où se transforme en acide sulfurique. Le grillage des minerais, incomplet sur la sole inférieure, s'achève dans le récipient supérieur, où les matières sont soumises directement au contact des produits gazeux de la combustion et par suite à une température plus élevée. Les produits gazeux de cette seconde période de grillage sont entraînés, avec ceux de la combustion, dans une cheminée d'où ils se répandent dans l'atmosphère.

On peut, avec cet appareil, griller 120 quintaux de blende en 48 heures. La consommation de combustible est proportionnellement très-faible. On estime qu'environ $\frac{2}{3}$ du soufre contenu dans la blende sont brûlés sur la sole inférieure et par suite utilisés pour la fabrication de l'acide sulfurique, tandis que l'autre tiers se dégage sur la sole supérieure à l'état d'acide sulfureux ou sulfurique, mélangé

aux produits de la combustion de la houille et perdu dans l'atmosphère (1).

II. — Des outils et des cribles classificateurs employés pour le grillage des minerais ou produits bruts pulvérisés.

A. — OUTILS DE GRILLAGE.

Le travail du grillage des matières pulvérisées ne présente dans son ensemble que peu de diversité : une certaine quantité de substance est introduite sur la sole, préalablement échauffée, et soumise au grillage suivant des règles fixes. Les outils spéciaux employés pour ce travail sont particulièrement : un râteau, une spadelle, un râble et parfois aussi une masse. Les figures 12, 13, 14 et 15 représentent les ustensiles employés pour le grillage dans les usines de fusion et d'amalgamation, à Freiberg. La fig. 12 représente un *râteau de grillage* ; sa largeur est de 11 pouces et sa hauteur est de 10 pouces. Ses dents sont à section carrée : il est fait de fonte ou de fer forgé. Le manche en fer a 9 pieds 6 pouces de long et se termine par une poignée en bois de 2 pieds de long. Il pèse, sans le manche, 10 livres, lorsqu'il est de fonte, et 12 livres lorsqu'il est de fer forgé. Il sert à remuer les matières déposées sur la sole.

La figure 13 représente une *masse* dont la tête a, à la partie inférieure, 12 pouces de long sur 3 pouces de large ; elle est, comme le râteau, munie d'un manche en fer et d'une poignée en bois. Lorsqu'elle est faite en fonte de fer, elle pèse, sans le manche, 22 livres, et 24 à 25 livres lors-

(1) Le travail avec ce fourneau de grillage a subi récemment, à l'usine de Stolberg, quelques modifications que nous indiquons dans les additions placées à la fin de cet ouvrage.

(Note du trad.)

qu'elle est de fer forgé. Elle sert à pulvériser les grumeaux qui peuvent se former, au début du grillage, par l'agglomération des fragments de la matière à griller qui subit un commencement de fusion.

La figure 14 représente un *rable de grillage* en fer forgé. Sa largeur est de 15 pouces; il est, comme les outils précédents, muni d'un manche et d'une poignée. Il sert surtout à étendre ou à rassembler les matières déposées sur la sole du fourneau.

La figure 15 représente une *spadelle* ou *pelle de grillage* en fer forgé. Elle a 14 pouces de long sur 10 pouces de large; elle est emmanchée comme les ustensiles décrits ci-dessus. Elle sert spécialement pour retourner les substances à griller.

D'autres outils sont en outre employés pour le débit et le chargement du combustible, etc., mais ils sont tellement connus qu'il serait superflu de les décrire. Les ustensiles de grillage sont très-variés de formes et de dimensions dans les lieux différents. Cette variété résulte de celle même des divers modes de grillage, ensuite de ce que les ouvriers habitués à certains outils les préfèrent à d'autres, plus utiles ou plus commodes, au maniement desquels ils sont étrangers.

B. — APPAREILS DE CLASSIFICATION.

Lorsqu'un minerai ou produit brut doit être grillé à l'état de particules fines, il est parfois nécessaire, pour atteindre complètement le but du grillage, de séparer de la masse les fragments qui ont pu échapper à la division mécanique, effectuée ordinairement au moyen de bocards ou de broyeurs, et sont restés mélangés à la portion pulvérisée. Parfois aussi, il est nécessaire, après le grillage, de séparer par une classification mécanique les grumeaux qui se sont formés par l'agglutination. On emploie dans ce but des

cribles classificateurs de construction assez variée. On se sert, depuis quelques années, à Freiberg, dans les ateliers de désargentation d'un crible cylindrique ou trommel, qui a été substitué avec beaucoup d'avantage au crible plan précédemment usité. On en emploie de plusieurs dimensions dont les toiles métalliques sont faites de fer ou de laiton; les plus grands sont mis en mouvement par des machines; les plus petits se manœuvrent à bras d'homme.

La figure 16 représente l'ensemble de la disposition d'un de ces classeurs et la figure 17 indique les détails de la construction de la crapaudine dans laquelle l'axe du crible tourne en éprouvant une succession de secousses.

Le crible A est formé d'un prisme creux à 6 pans reliés par une carcasse de fer à l'axe de rotation. Celui-ci est terminé, à l'une de ses extrémités, par une manivelle B et à l'autre par un tourillon C, à dents d'encliquetage, en fonte de fer. Le crible est établi dans une caisse en bois D qui s'oppose à la dispersion des matières pulvérulentes. L'axe est placé sous une inclinaison de 5 degrés et de telle façon que, par son mouvement de rotation, après s'être élevé lentement sur une des dents de son pignon, il vienne à retomber brusquement sur le support rectiligne E, en imprimant une secousse au crible. Une roue à cames F établie sur l'axe, près de la manivelle, imprime, par son système de levier, des secousses au déversoir G, qui contient la matière à cribler, et détermine ainsi, à chaque fois, la chute d'une certaine quantité de substance; celle-ci gagne l'intérieur du crible par le conduit H, terminé par un ajustage recourbé, en tôle. La caisse D est divisée en deux compartiments d'inégales dimensions; dans le plus grand I se rassemblent les particules fines qui ont traversé le tissu métallique; le plus petit reçoit les fragments refusés par le crible. Des ouvertures maintenues fermées pendant le grillage par des tiroirs, permettent l'enlèvement des produits du classement; *a a* représentent deux de ces ouvreaux.

III. — Des fourneaux et dispositions employés pour le grillage des minerais ou des produits bruts en fragments, c'est-à-dire n'ayant subi d'autre division mécanique qu'un cassage au marteau.

A. — DES DISPOSITIONS POUR LE GRILLAGE EN TAS.

La formation d'un tas pour le grillage de minerais s'effectue comme suit :

On forme, au moyen de scories et d'argile ou de brasque pesante, composée d'un mélange d'argile et de poussière de charbon, une aire bien plane; sur celle-ci on dispose un lit de combustible, tel que des copeaux, de menu bois ou du charbon de bois, plus rarement de la tourbe, du lignite ou de la houille, en ménageant des carneaux pour l'introduction de l'air nécessaire à la combustion et au grillage. Sur ce lit de combustible, on dépose le minerai à griller en fragments dont le volume ne doit pas dépasser 25 pouces cubes. Lorsque les matières à griller contiennent une assez forte proportion de bitume, on les entasse sans autre précaution, sur une assez grande hauteur; mais dans le cas contraire, on ménage, au centre du tas, un canal vertical, formé de bûches superposées. Enfin, dans certains cas, il est plus avantageux d'établir au centre de l'aire de grillage une cheminée percée d'ouvreaux.

Les faces extérieures du tas sont recouvertes avec les fragments les plus fins de minerai ou avec des schlichs, et, à défaut de ceux-ci, avec de la poussière du minerai grillé dans les opérations précédentes.

Les meules composées de minerais bitumeux, sont ordinairement allumées par la partie inférieure.

Celles formées de matières moins combustibles et munies d'un canal central, rempli de bois, sont allumées généralement par la cheminée même. Les produits gazeux de la combustion et du grillage s'échappent dans l'atmosphère,

soit à travers la couverture du tas, soit par une portion non recouverte que l'on a spécialement réservée pour cet usage, soit enfin par la cheminée centrale lorsqu'il en existe une.

La forme des tas de grillage est ordinairement celle d'une pyramide ou d'un cône tronqué. La hauteur est rarement de plus de 6 pieds et le diamètre varie de 18 à 48 pieds.

Souvent, lorsque les matières à griller sont pauvres en bitume ou en soufre, c'est-à-dire d'une combustion peu aisée, on les stratifie avec du combustible. On rend par là le tas moins compact, et l'on obtient un grillage plus régulier et plus complet.

La figure 18 représente le travail d'établissement d'un tas de schiste bitumineux. On donne au tas une longueur variable, une largeur de 10 à 30 pieds et une hauteur de 4 à 7 pieds. On limite la largeur et la hauteur parce que, si ces dimensions étaient trop fortes, il pourrait arriver que les matières ne fussent pas uniformément grillées vers le centre du tas, ou bien que, si le schiste était fort bitumineux, la chaleur devint trop forte et amenât le ramollissement ou même la fusion des minerais.

L'aire sur laquelle on établit le tas est formée de scories recouvertes d'argile bien damée. On place d'abord un lit de bois refendus, en quantité variable et en raison inverse de la teneur en bitume des schistes à griller : on le dispose en petits fagots sur les bords du tas. On a soin de placer immédiatement au-dessus du combustible un lit de schiste bitumineux; ensuite un mélange de matières riches et pauvres en bitume, ainsi que de fragments gros et fins, assortis de façon à ce que la chaleur puisse se propager bien uniformément dans toute la masse.

Au Mansfeld, on procède de la façon suivante : après avoir établi la sole et déterminé les limites de la superficie que doit occuper le tas de grillage, on amène le minerai dans des brouettes que l'on décharge sur l'aire, en tas juxtaposés dont on égalise la surface. Sur ce lit on place une ceinture

de fagots, réunis par trois, de façon à ce que chacun d'eux recouvre le précédent, sur environ un tiers de sa longueur et que l'extrémité la plus mince d'un faisceau repose sur la plus épaisse du suivant. On dispose en outre des lignes de fagots perpendiculaires à celle du pourtour et convergentes vers le centre du tas. Enfin, lorsque celui-ci est de fortes dimensions, on ajoute encore quelques lignes transversales de bois et quelques fagots superposés, destinés à former des carneaux de tirage. Cela fait, on recommence le chargement des schistes qu'on opère comme l'indique la figure 18. On verse les brouettes de minerai sur des lignes parallèles, et lorsque toute la superficie du tas en est couverte, on égalise la surface.

On répète le même travail jusqu'à ce que la meule ait atteint la hauteur voulue. On assortit soigneusement les diverses variétés de schiste plus ou moins bitumineuses et en fragments plus ou moins gros, de façon à ce que le mélange se présente dans les meilleures conditions pour la marche du grillage. Les dimensions de la meule sont 20 à 30 pieds de large, 50, 100, etc., pieds de long, et une hauteur de 5 à 7 pieds.

100 fuder de schiste à 60 quintaux par fuder forment une meule de 60 pieds de long, 30 pieds de large et 6 pieds de haut.

Lorsque la meule est terminée, on y met le feu sur les angles et sur les côtés, à l'aide d'une torche formée d'un bâton de bois vert recouvert de scories pâteuses. La combustion se propage d'elle-même dans l'intérieur du tas. La durée du grillage varie de 8 à 24 semaines pour des meules de 60 à 250 fuder de contenance.

La consommation de combustible est par fuder, ou 60 quintaux de schiste, de 0,15 à 0,20 corde de bois pesant sec 230 livres la corde.

Les schistes alumineux, employés à la fabrication de l'alun, sont grillés dans des conditions identiques à celles que nous venons de décrire.

Lorsque les minerais grillés en tas sont riches en soufre, on cherche parfois à recueillir une certaine proportion de ce dernier. On y parvient très-simplement en établissant, sur la face supérieure du tas, des récipients ou fosses dans lesquelles les vapeurs de soufre, mises en liberté pendant le grillage, viennent se condenser. Nous traiterons particulièrement de cette disposition dans le chapitre spécial de la condensation des produits volatils du grillage.

La fig. 19 représente un tas de grillage tel qu'on l'établit dans le Unter-Harz, avec les minerais de plomb mélangés d'une forte proportion de pyrite martiale, cuivreuse ou arsenicale, de blende et de sulfo-antimoniures métalliques (1).

Voici l'exposé de la marche suivie pour l'établissement d'une de ces meules :

Sur un espace carré de 32 pieds de côté on établit la sole formée d'argile, recouverte sur quelques pouces de hauteur avec des schlichs, puis des poussières de minerai grillé, le tout bien damé. Sur cette aire, on place du bois en bûche, en une couche de 16 à 18 pouces d'épaisseur vers le centre et de 12 pouces vers la périphérie du tas; on le dispose de façon à former des carneaux de tirage se raccordant au conduit central *a*. Celui-ci est ensuite rempli de copeaux et couvert par une bûche. Ceci fait, on procède au chargement du minerai. On place d'abord les fragments de scheidage de façon à en former une pyramide tronquée *c* d'environ 4 1/2 pieds de hauteur et laissant à sa base une retraite de 2 à 2 1/2 pieds sur le pourtour de la couche du combustible. En hiver, on augmente ordinairement la hauteur de ce lit de minerai. A mesure que le tas s'élève, on dispose, en outre, des bûches verticales afin de ménager un conduit *b* de 3 à 4 pouces carrés de section. Ce canal est étançonné intérieurement contre la pression des fragments de minerai

(1) KERL, *die Rammelsberger Hüttenprozesse*. Clausthal, 1854.

qui le maintiennent extérieurement. Plus tard, on superpose encore une nouvelle rangée de quatre bûches afin de prolonger cette petite cheminée jusqu'au-dessus de la surface du tas terminé.

Sur les minerais de scheidage, on place des fragments de setzage en une couche *d* de 4 à 8 pouces d'épaisseur au-dessus du tas et de 4 à 6 pouces sur les parois; on obstrue de cette façon les interstices laissées entre les gros fragments de minerais. Au-dessus, on place sur la face supérieure de la meule 4 à 8 pouces de grenailles et enfin d'autres plus fines en une couche *f* de 3 pouces d'épaisseur. Pour que ces dernières ne puissent se mêler avec les poussières qui doivent former la couverture des parois, on les entoure d'une ceinture de déchets de vitriol ou de schlichs. Pour régler convenablement la température et forcer les vapeurs de soufre, que l'on veut condenser, à gagner la partie supérieure de la meule, on établit sur les parois une couverture *g*, faite avec de la poussière de minerai grillé, dont l'épaisseur est de 20 à 24 pouces à la partie inférieure, contre le lit de combustible, et décroît jusqu'à la partie supérieure du tas, où elle n'est plus que de 4 à 5 pouces.

Le tas terminé a 7 pieds 4 pouces de haut, 31 pieds de côté à la base et 10 pieds 4 pouces à la face supérieure. Le grillage se prolonge de 18 à 24 semaines. La consommation en combustible est de 9 à 10 malter à 80 pieds cubes ou de 720 à 800 pieds cubes de bois en bûches.

La fig. 20 indique une autre disposition de meule adoptée par le chef d'usine, Wellner, à l'usine de Muldner, près de Freiberg, pour le grillage du minerai de scheidage, qui consiste essentiellement en pyrite de fer, pyrite arsenicale et blende noire. Le tas de grillage, qui repose sur un lit peu épais de bois refendus ou de copeaux, ne forme plus une pyramide tronquée, mais bien un cône à pointe arrondie. Le centre est occupé, comme dans les meules servant à la calcination de la houille; par une cheminée *a* reposant sur une fondation spéciale et construite

en briques ordinaires sans ciment ; sa hauteur est de 8 pieds et son diamètre intérieur de 18 pouces. Elle est percée , sur toute la hauteur enveloppée par le minerai , par des ouvreaux qui permettent aux produits gazeux du grillage de se répandre facilement dans l'atmosphère.

Par suite de cette disposition, on recouvre complètement le tas avec des poussières de minerai grillé *b*. Des carneaux *c*, pour la circulation de l'air nécessaire pendant l'opération, sont ménagés en divers points, jusqu'à la cheminée centrale et suivant des rayons de la circonférence de la base. On les établit à l'aide de gros fragments de minerai, et l'on peut les boucher ou les ouvrir plus ou moins, pour régler la marche du feu, suivant le besoin.

Un semblable tas contient de 600 à 1,000 quintaux de minerai. Le grillage dure plusieurs semaines. Sa marche est régulière et les résultats sont très-satisfaisants.

Cette disposition de grillage en tas peut s'utiliser, à défaut de stalles plus convenables, pour les produits bruts qui consistent essentiellement en sulfures de fer, telles que notamment les mattes crues. On doit seulement avoir soin de pousser le cassage des fragments à griller aussi loin que possible, afin de diminuer l'espace qui reste libre entre les fragments et qui, s'il était trop considérable, donnerait lieu à un courant d'air trop actif.

Le grillage en tas s'emploie, non-seulement pour les matières qui consistent essentiellement en sulfures métalliques, mais encore pour certains minerais de fer, soit qu'on veuille amener la séparation de l'acide carbonique combiné avec l'oxyde ferreux ou de l'eau d'hydratation, soit qu'on veuille produire l'oxydation du carbone ou des sulfures et sulfo-arséniées métalliques que renferment certaines variétés. Le grillage en tas des minerais de fer est d'une pratique très-simple ; cependant, pour obtenir un résultat complètement satisfaisant, il faut qu'il subisse certaines modifications, suivant les diverses variétés de minerai à traiter. La forme du tas peut être variée, soit en

cône à pointe arrondie, pyramide tronquée, etc. ; ses dimensions ne sont pas indifférentes : si la hauteur est trop considérable et que les matières ne sont ni carbonifères ni bituminifères, la température sera trop faible dans la partie supérieure de la meule, tandis que si les éléments combustibles sont abondants, pour peu que le courant d'air soit actif, la température deviendra trop forte et produira une scorification partielle des minerais. Lorsque l'on choisit la forme conique, on donne ordinairement à la meule une base de 15 à 20 pieds de diamètre, avec une hauteur de 6 à 7 pieds. On observe aussi les mêmes proportions pour les tas en forme de pyramide tronquée.

Lorsque l'on veut griller aussi rapidement que possible un minerai dont le grillage est facile, on donne au tas une forme de pyramide allongée. Souvent, dans ce cas, sa largeur ne dépasse pas 6 à 7 pieds, sa hauteur 3 à 4 pieds, et sa longueur est d'autant plus considérable.

Quelle que soit la forme que l'on choisisse, on procède comme suit à l'établissement du tas. On dispose sur le sol, qui ne doit pas être humide, un lit de bois en bûches placées soit sur un seul rang, soit sur deux rangées superposées en croix, ou bien un lit de houille en gros fragments. On a soin de remplir les interstices entre les gros morceaux par d'autres plus petits, menus bois refendus, cônes de pins, tourbe, copeaux, charbon, etc., non-seulement pour utiliser ces matières de faible valeur, mais encore pour éviter que les fragments de minerai ne tombent entre ceux du combustible. Cet arrangement terminé, on procède au chargement du minerai : celui-ci est en fragments d'environ la grosseur du poing ; on l'entasse sur 2 à 3 pieds de hauteur. S'il ne contient pas de bitume ou d'autre élément combustible, on place ensuite un lit de 3 à 6 pouces d'épaisseur de charbon en petits fragments, au-dessus duquel on jette une nouvelle couche de minerai sur 2 à 3 pieds de hauteur. On continue de cette façon jusqu'à ce que la meule ait atteint la hauteur voulue. On observe de placer

à la partie inférieure du tas les fragments de minerai les plus volumineux et les plus petits vers la partie supérieure. Ordinairement on recouvre le tas d'une couverture en minerai fin qui diminue la rapidité du courant d'air, et prévient, par là, la combustion trop rapide des matières combustibles et l'excès de température qui en résulterait. On doit éviter cependant de donner à cette couverture une trop forte épaisseur, car, si la circulation de l'air était par trop difficile, la combustion serait incomplète, et la présence dans la masse des gaz réductifs qui en résulterait, entraverait complètement la marche du grillage. Pour éviter autant que possible cet inconvénient, on ménage, lors de l'établissement du tas, de même que dans les meules à charbon, un conduit vertical central qui reste ouvert tant que dure la mise en feu du lit inférieur du combustible, et qu'on remplit ensuite de fragments de minerai en le couvrant de menu. On règle enfin la marche du feu dans le tas, au moyen d'ouvreaux que l'on pratique dans la couverture.

Un tas disposé de cette façon avec un combustible de bonne qualité, bois ou charbon, doit être en pleine combustion après trois jours de feu. Lorsque la combustion marche trop lentement, les minerais de fer ne subissent qu'une calcination qui les rend plus friables et le grillage n'a d'autre effet que de faciliter la division mécanique des fragments. Pour que le résultat de l'opération soit satisfaisant, il faut que la chaleur ne soit ni trop faible ni trop intense. Dans ce dernier cas, en effet, il se produit une scorification et le but du grillage est manqué tout comme dans celui où la température est trop faible.

La durée du grillage en tas, à l'air libre, dépend des dimensions de la meule, des conditions atmosphériques et de diverses autres circonstances imprévues. Les tas longs et minces de minerais faciles à griller n'exigent parfois que 8 à 14 jours de feu, tandis que

ceux de minerais réfractaires, tels que, par exemple, les minerais de fer magnétiques, restent en feu plusieurs semaines et même plusieurs mois avant que de donner un produit complètement grillé.

B. — DES STALLES DE GRILLAGE.

On désigne sous le nom de stalle de grillage un appareil consistant essentiellement en une aire rectangulaire, plane, horizontale ou inclinée, dallée avec des briques de terre cuite ou de scories, entourée par des murs peu élevés sur trois ou quatre côtés, et, dans ce dernier cas, munie sur une de ses faces d'une ouverture suffisante pour permettre l'accès de l'intérieur pendant le chargement.

Les stalles sont ordinairement juxtaposées le long d'un mur commun, ainsi que l'indique la figure 21.

Leur largeur est d'environ 4 pieds et leur longueur de 8 pieds.

Les cloisons qui les séparent et qui sont, par conséquent, communes à deux stalles, s'appuient sur le mur du fond, plus élevé et plus fort; leur hauteur est de 3 pieds, mais elle diminue vers le devant de l'aire, où elle n'est plus que de 2 pieds. Chaque case peut contenir 100 quintaux de matte crue, plombeuse, cuivreuse, etc., en fragments de cassage. Parfois on établit symétriquement deux séries de stalles que l'on entoure d'un mur d'enceinte, sur les petits côtés desquels on ménage deux entrées pour le service.

On emploie particulièrement cette disposition là où l'on place l'ensemble des stalles de grillage sous un toit commun, que l'on appuie sur les murs de fond des stalles, suivant la disposition déjà décrite par Schluter (1).

(1) *Gründlicher Unterricht von Huttenwerken*. Brunswick, 1738.

Lorsque l'on adopte ce mode de construction, il faut ménager dans le mur du fond un ouvreau d'entrée d'air, correspondant à chacune des stalles, au moyen duquel on puisse régler la température pendant le grillage. Pour les stalles de grandes dimensions, on établit au milieu de la sole, pour la circulation de l'air, un chenal communiquant avec un canal voûté souterrain.

On peut, d'après cela, distinguer deux genres de stalles, suivant qu'elles sont à l'air libre ou abritées sous un toit.

La figure 21 représente une série de six stalles découvertes. Dans la 1^{re} *a*, l'aire est déjà couverte d'un lit de bois en bûches placées de telle sorte qu'elles laissent au centre un canal destiné à l'entrée de l'air, que l'on voit terminé par la pose de la seconde rangée des bûches, dans la case *c*. Sur ce lit de bois, on place les matières à griller en quantité suffisante pour qu'elles dépassent un peu les parois de la stalle. La face antérieure de celle-ci reste ouverte, comme on le voit en *b*; ou bien elle est fermée par des pierres disposées de façon à laisser les ouvreaux nécessaires à l'entrée de l'air, comme l'indique le dessin de la stalle *e*, supposée fermée par un mur en briques de scories très-convenables pour cet usage.

Aux usines de Freiberg, on employait jadis, pour le grillage des mattes crues, plombeuses et cuivreuses, des stalles disposées comme l'indique la fig. 22.

On se servait, comme combustible, de bois en bûches, auquel on essaya, mais sans grand résultat, de substituer de la tourbe ou de la houille. Ces combustibles laissaient trop de cendres, qui, multipliées par le nombre des grillages successifs, altéraient la pureté des produits grillés.

Chacune des stalles de cette série est entourée de murs sur quatre côtés. Les cloisons servent à deux stalles juxtaposées, et le mur de la face antérieure est percé d'ouvertures suffisantes pour l'entrée des brouettes de service. La sole est formée de briques cuites ordinaires

placées de champ et rejointoyées avec de l'argile. On avait des stalles, de ce modèle, de différentes dimensions que l'on employait suivant que l'on grillait des mattes crues, des mattes cuivreuses ou des mattes plumbeuses. Les mattes crues peuvent supporter au grillage une température beaucoup plus élevée que les deux autres, et l'on peut les passer au grillage par quantité de 1,000 quintaux et même plus. Dans ces derniers temps on n'emploie plus ce genre de stalles que pour le grillage des mattes cuivreuses et plumbeuses, qui, par suite de leur grande fusibilité, ne peuvent être grillées par quantités trop considérables.

M. le chef d'usine Wellner a fait des recherches suivies pour trouver un mode de grillage en stalle qui, appliqué aux matières composées essentiellement de sulfures métalliques, permit de substituer la houille au bois, fort cher aux environs de Freiberg, tout en diminuant autant que possible la consommation de combustible minéral et en évitant que les cendres ne se mélangassent avec les produits grillés. Voici la disposition à laquelle il s'est arrêté :

La stalle se compose d'une sole inclinée et entourée d'un mur sur les quatre faces. Dans le mur de la face antérieure, qui correspond à l'extrémité la plus basse de la sole, on dispose, dans l'épaisseur même de la maçonnerie, des foyers dont la grille est au niveau de la sole. Ce mode de construction permet de substituer la houille au bois et de diminuer considérablement la quantité de combustible consommé par le grillage dans les anciennes stalles.

On a donné à ces stalles une disposition plus commune (fig. 23) en les accolant 2 à 2 par leurs faces postérieures et en raccordant les extrémités de leurs soles par une surface plane *a*, tout en supprimant le mur d'enceinte de ce côté. Lorsque plusieurs de ces stalles doubles sont accolées par leur long côté, dans un même

massif, on ménage dans le mur d'enceinte une ouverture *b* qui permet la circulation, avec les appareils de transport, pour le chargement et le déchargement.

Lorsque la matière à griller consiste en mattes crues, que l'on passe ordinairement à deux feux, on laisse vide l'une des deux stalles conjuguées pendant que l'autre est en activité, et lorsque le premier grillage est terminé dans celle-ci, on charge immédiatement les matières dans celle qui est restée libre.

Voici quelques détails de la construction d'une de ces stalles doubles. Elle a intérieurement 32 pieds de long et 16 pieds de large; elle est entourée de murs de 6 à 7 pieds de haut. Chacun des murs de face *e* est percé de 4 ouvertures voûtées, laissant entre elles 6 pouces d'écartement. 2 supports en fer sont encastrés dans les parois de chacun de ces foyers, de façon à ce que les barreaux de grille qu'ils portent se trouvent à quelques pouces en contre-bas de l'extrémité de la sole. L'ouverture du foyer peut être fermée au moyen d'une porte en fer, de manière à laisser la combustion de la matière à griller se poursuivre d'elle-même, après qu'elle a été allumée par la flamme du combustible minéral. La sole a environ 3 pieds de pente; elle repose sur un lit de scories *c*; elle est construite en briques de scories, de même que les murs d'enceinte.

Le grillage s'effectue comme suit: on dispose d'abord vis-à-vis de chacun des foyers de gros fragments de matle contre-butés de façon à former des carneaux à section triangulaire, que l'on prolonge jusqu'au milieu de la sole. Ces carneaux servent à propager la combustion dans la masse des matières à griller et à régler le tirage pendant l'opération. Les fragments de matle crue employés à les former, peuvent servir pour deux ou trois opérations, parce qu'ils subissent, au début du travail, un commencement de fusion suivi d'un refroidissement brusque, alors qu'on retire le feu établi sur les grilles. Les car-

neaux sont remplis de copeaux ou de bois refendus, dont on dispose un lit mince sur toute l'étendue de la sole. On procède ensuite au chargement des matières à griller, dont les fragments ont 2 à 3 pouces cubes de volume lorsqu'ils sont de matte crue, et 10 pouces cubes environ lorsqu'ils sont de matte plumbeuse. On charge ces matières en quantité suffisante pour former au-dessus du mur d'enceinte une pyramide tronquée, dont on couvre les côtés avec du menu. On laisse libre la face de troncature, afin que les produits gazeux du grillage puissent se dégager. On peut passer en une fois de 900 à 1,200 quintaux de matte crue.

Lorsque le chargement est terminé, on place les barreaux des grilles, et l'on allume, avec un peu de bois, les feux de houille. On prolonge ceux-ci jusqu'à ce qu'on soit certain que la partie inférieure des matières à griller ait acquis une température suffisante pour que le grillage se poursuive de lui-même. On atteint ce point ordinairement en 15 ou 16 heures, en consommant 3 scheffel (5,7 quintaux) de houille. On laisse alors tomber le feu des foyers, et les matières à griller, par suite de leur teneur en soufre, continuent à brûler facilement d'elles-mêmes. Lorsque le grillage est terminé, après 8 à 12 semaines de durée, on enlève les mattes. On en sépare les parties bien grillées, et celles qui ne le sont qu'incomplètement sont passées à un second feu, après que les fragments les plus gros aient subi un cassage qui mette à nu des surfaces fraîches.

On procède pour le second grillage de même que pour le premier, si ce n'est que l'on stratifie avec la matte un peu de menu coke ou d'escarbilles et que l'on fait la couverture plus épaisse et plus compacte. On évite ainsi que le feu ne s'éteigne avant que le grillage soit complet; ce qui pourrait arriver, vu l'état d'oxydation plus ou moins avancé de la surface des fragments et la teneur en soufre beaucoup plus faible, lors du second

grillage. La consommation du combustible est sensiblement la même que lors du premier feu ; l'opération , néanmoins , ne dure que de 4 à 6 semaines.

On emploie encore d'autres espèces de stalles pour le grillage des minerais et produits bruts sulfurés. Les modes de construction sont variés ; un , entre autres , comprend une disposition spéciale pour la condensation des vapeurs de soufre mises en liberté pendant le grillage. L'appareil de grillage proprement dit ne présente , du reste , aucune particularité , et nous nous occuperons de l'appareil de condensation au 6^e chapitre.

Le grillage en stalle se pratique aussi , dans quelques usines sidérurgiques , pour les minerais de fer , soit pour obtenir une économie dans la consommation de combustible nécessitée par le grillage en tas , soit pour effectuer cette opération , dans des conditions plus régulières de température. La sole horizontale de la stalle est ordinairement dallée ; on la recouvre de déchets de bois ou même de bûches , et l'on continue à stratifier le minerai et le combustible de la façon décrite plus haut pour le grillage en meule des mêmes minerais. Les stalles sont ouvertes ou fermées à leur face antérieure.

En quelques endroits les murs de la stalle sont fort élevés , ils ont 10 à 12 pieds , et sur l'une des parois on pratique , pour le service du chargement et du déchargement , une porte qui , pendant le grillage , est maintenue fermée par une maçonnerie volante. Pour ce genre de stalle on se sert ordinairement de charbon de bois comme combustible.

Lorsque le minerai à griller peut supporter une haute température sans entrer en fusion et qu'une chaleur intense est nécessaire pour produire les réactions désirées , particulièrement pour purger les minerais de fer du soufre et de l'arsenic qu'ils peuvent renfermer , on ménage dans les parois de la stalle des ouvreaux d'entrée d'air dont on règle l'ouverture suivant les besoins du travail.

Lors du chargement du minerai on a soin de placer les fragments les plus volumineux, qui doivent éprouver la température la plus élevée, à la partie inférieure du tas au contact du lit de combustible. On dépose au-dessus les fragments d'un moindre volume et enfin le menu grillé sert à former la couverture.

La mise en feu du combustible peut se faire par la partie inférieure, moyenne ou supérieure. Suivant les dimensions de la stalle, le grillage dure 8 jours ou plusieurs semaines. La durée de l'opération dépend aussi de la nature du minerai, de l'état atmosphérique et d'autres circonstances accidentelles.

C. — DES FOSSÉS DE GRILLAGE.

Les fossés de grillage diffèrent des stalles, en ce que la cuve ou récipient dans lequel on dépose les matières à griller est creusée dans le sol. Les parois sont donc formés par la terre même que, parfois, on garnit d'un revêtement en maçonnerie. En un mot, les fossés de grillage ne sont qu'une variété des stalles.

On choisit pour leur établissement un endroit sec et dont le sol ne soit pas compact, tel que le versant d'une butte ou d'un tas de scories. On dispose le fossé de façon à ce qu'un des côtés reste ouvert pour y donner accès, et parfois on met le récipient de grillage en communication avec des carneaux d'appel d'air et de condensation. La forme des fossés de grillage peut être très-variée; elle se rapproche cependant de celle des stalles. Le travail est aussi analogue à celui de ces dernières. Lorsque l'on traite des matières sulfurées, on place sur la sole un lit unique de bois, et lorsqu'on grille des matières peu ou point sulfurées, telles que les minerais de fer, on les stratifie avec le combustible.

Les fossés ne sont presque plus employés pour le grillage des sulfures métalliques, parce qu'ils donnaient des résul-

tats très-inférieurs à ceux des stalles bien établies ; on s'en sert encore dans quelques endroits , où ils conviennent spécialement à la disposition des lieux pour le grillage des minerais de fer.

D. — DES FOURNEAUX A CUVE DE GRILLAGE.

Dans ces derniers temps on emploie, pour le grillage des minerais de fer, des fourneaux de beaucoup préférables aux tas, aux stalles ou aux fossés que nous avons décrits ; on donne aux récipients, dans lesquels les minerais sont introduits à l'état de fragments de cassage, la forme d'une cuve. Par suite de l'analogie de cet appareil avec les fourneaux à cuve de réduction et par opposition aux fourneaux à réverbère, on les désigne par le nom de fourneaux à cuve de grillage. Les avantages que ces fourneaux présentent, pour le grillage des minerais de fer, sur les tas ou stalles, sont : une économie de combustible ; une conduite plus facile de l'opération ; enfin, la continuité du travail, lorsque le fond du fourneau est disposé de façon à permettre l'évacuation du minerai grillé, en même temps que le chargement du minerai cru par le gueulard. Quoique ce genre d'appareil soit principalement usité pour le grillage des minerais de fer, il peut cependant être employé pour des matières sulfurées lorsqu'elles sont assez réfractaires pour ne pas subir, pendant l'opération, un commencement de fusion.

Le grillage au four à cuve peut se faire de deux manières : soit en stratifiant le minerai avec le combustible, charbon de bois ou coke, soit en faisant traverser le récipient de grillage par la flamme produite dans un foyer spécial.

On peut donc distinguer deux catégories de fourneaux, savoir :

a. Fourneaux à cuve de grillage dans lesquels le minerai est stratifié avec le combustible.

b. Fourneaux à cuve de grillage chauffés par la flamme

d'un foyer spécial et dans lesquels le minerai n'est pas en contact avec le combustible.

a. — FOURNEAUX A CUVE DE GRILLAGE DANS LESQUELS LE MINERAI EST STRATIFIÉ AVEC LE COMBUSTIBLE.

Les fourneaux de ce genre sont identiques aux fours à chaux; ils peuvent, en effet, servir indifféremment pour le grillage des minerais de fer ou pour la calcination du calcaire.

La fig. 24 représente le fourneau employé, depuis nombre d'années, à l'usine royale prussienne de la Haute-Silésie et qui a déjà été décrite par Karsten (1), Scheerer (2), etc.

Les dimensions intérieures de la cuve sont les suivantes : hauteur, 14 à 18 pieds ; diamètre, au gueulard *a*, 6 1/2 pieds ; à la partie renflée *b*, 7 1/2 pieds ; à la grille *c*, 3 pieds. Ces dimensions sont, au reste, tout à fait arbitraires et non pas le résultat de l'expérience.

Le gueulard se ferme au moyen d'une plaque de fer. La cheminée intérieure *d* est formée de briques réfractaires ; elle est séparée du massif intérieur du fourneau par un espace libre rempli de fragments de produits réfractaires. Le fond de la cuve est formé par une grille *c* en fonte de fer, reposant sur deux barreaux de même matière. Aux deux extrémités d'un même diamètre et au niveau de la grille, on ménage dans la maçonnerie des ouvertures *f*, *e*, par lesquelles on évacue les minerais grillés. Ces portes sont, pendant le grillage, maintenues fermées par des briques ; elles sont ou voûtées ou garnies en tête d'une plaque de fer ; elles ont environ 1 1/2 pied de haut sur 2 pieds de

(1) *Eisenhüttenkunde*, 3^e partie, tome 2, page 178.

(2) *Lehrbuch der Metallurgie*, tome 2, page 72.

large. L'espace *g* ménagé en dessous de la grille ne sert pas de cendrier, mais bien de conduit pour l'entrée de l'air dans la cuve.

Pour mettre le fourneau en activité, on dispose, d'abord, sur la grille, des briques ou des pierres plates, de façon à laisser entre elles des espaces suffisants pour l'entrée de l'air. Cette disposition n'a pas seulement pour but de protéger la grille contre une chaleur trop intense, mais encore de diminuer la section du conduit d'entrée de l'air. Celui-ci trouve encore des orifices, pour s'introduire dans la cuve, entre les briques dont on ferme les ouvertures de déchargement. Sur le fond ainsi formé, on place en petite quantité du bois sec ou d'autres matières facilement inflammables, qu'on recouvre avec de gros fragments de houille. On emplit ensuite la cuve, jusqu'au gueulard, de minerai que l'on stratifie avec des couches intercalées de combustible. Celui-ci se compose de déchets de coke, quelquefois d'escarbilles, qui, purifiées par un lavage simple, sont très-convenables pour cet usage; enfin, s'il est nécessaire d'avoir un combustible de combustion plus facile, on se sert d'un mélange de $\frac{2}{3}$ d'escarbilles avec $\frac{1}{3}$ de houille menue. On consomme de ce mélange environ $\frac{1}{3}$ à $\frac{2}{5}$ de pied cube pour griller 3 quintaux de minerai de fer.

Le chargement terminé, on allume le bois déposé sur la grille. Après 24 heures d'un feu modéré, les minerais ont commencé à descendre dans la cuve; on ouvre alors les ouvertures de travail et l'on retire les matières, aussi longtemps que l'on ne voit pas arriver des fragments non encore grillés. En ce moment, on referme les portes et l'on introduit par le gueulard des minerais et du combustible en couches alternatives de façon à remplir l'espace vide de la cuve. On répète cette manœuvre à 12 heures d'intervalle. Lorsque le fourneau est en marche normale, on peut retirer à chaque défournement environ la moitié du contenu de la cuve.

A l'usine sidérurgique de Neudeck, en Bohême, on em-

ploie un fourneau à cuve de grillage, dont la grille présente une disposition particulière (1).

La figure 25 représente cet appareil.

La cuve a intérieurement 15 pieds de haut; sur deux tiers environ de sa hauteur, de *a* jusqu'à *b*, elle est cylindrique avec un diamètre d'environ 6 1/2 pieds. Sur le tiers inférieur de sa hauteur, de *b* jusqu'au fond *c*, sa forme est celle d'un cône tronqué renversé; son diamètre est en *c* de 4 pieds environ. Le fond est recouvert par une plaque de fer et percé à son centre d'une ouverture circulaire qui communique avec un espace voûté placé dans les fondations et communiquant avec le canal *d*. Sur le fond est placé une grille conique *e*, dont les barreaux de fer sont maintenus, dans leur position, par un chapeau de même métal *f*, et un support de 3 pouces d'épaisseur, placé suivant l'axe du cône. La hauteur de celui-ci est de 3 pieds, le diamètre de sa base est de 3 pieds.

La grille ainsi formée sert non-seulement à donner accès à l'air, dans l'intérieur de la cuve, mais aussi à faciliter l'évacuation du minerai grillé par les trois ouvertures symétriques *g g g*.

Le travail s'effectue comme suit : on jette dans la cuve environ 30 pieds cubes de charbon de bois menu, de façon à en recouvrir la grille jusqu'à un pied au-dessus de sa pointe. Sur ce premier lit de combustible, on place environ 220 pieds cubes de minerais; puis successivement 24 pieds cubes de menu charbon, 200 pieds cubes de minerai, 20 pieds cubes de charbon, enfin une dernière charge de 200 pieds cubes de minerai.

Le fourneau est alors rempli, on allume par la partie inférieure et l'on ferme, avec des briques, les trois portes de travail. On laisse la combustion se propager; après

(1) WENIGER. *Der Praktische Schmelzmeister*, page 28. Carlsbad, 1851.

18 heures l'opération est terminée ; on fait écouler tout le contenu du fourneau , et l'on procède à un nouveau chargement en suivant la même marche.

En Styrie et en Carinthie , on emploie dans plusieurs usines, pour le grillage des minerais de fer, un fourneau à cuve muni d'une grille mobile horizontale , dont chaque barreau indépendant peut être enlevé et remplacé. La cuve du fourneau a la forme d'une pyramide à quatre faces , tronquée et renversée ; sa hauteur au-dessus de la grille est de 8 à 12 pieds ; sa largeur est de 5 pieds au gueulard , et de 3 1/2 à 4 pieds au fond. Les barreaux de la grille, en fer forgé , reposent sur deux supports en fonte. Les premiers ont leur extrémité antérieure pliée à angle droit , sur une longueur de 6 à 8 pouces , pour former une poignée par laquelle on peut les saisir facilement.

Le service de ce fourneau ne présente aucune difficulté. On place d'abord sur la grille du combustible , puis des lits alternatifs de minerai et de charbon , et l'on allume par la partie inférieure. Lorsque le minerai compris dans la moitié inférieure de la cuve est parfaitement grillé , on retire successivement chacun des barreaux de la grille , et on laisse les produits du grillage tomber dans un récipient de 4 pieds de hauteur , établi immédiatement au-dessous. Sitôt que l'on aperçoit l'arrivée de fragments de minerai cru , on repousse les barreaux de façon à rétablir la grille , et l'on remplit de nouveau la cuve en y stratifiant du minerai et du combustible.

Le travail se continue en répétant la même série d'opérations.

Les minerais de fer, d'une nature toute particulière , que l'on extrait dans l'Erzberg styrien et que l'on fond à Vordernberg , dans des hauts-fourneaux à poitrine fermée , sont grillés dans un fourneau à cuve à grille horizontale mobile , mais qui diffère du précédent par la forme de sa cuve. Celle-ci , au lieu d'être à section carrée , présente , en coupe horizontale , la forme d'un

quadrilatère allongé, dont les longs côtés ont 12 pieds et les petits 6 pieds. Les deux longues parois de la cuve sont verticales depuis le gueulard jusqu'à la grille du fond; les petites parois, au contraire, s'écartent d'abord, sous un angle peu ouvert, à partir du gueulard jusqu'au dernier quart de sa hauteur. A partir de ce point, elles convergent sous un angle assez prononcé, pour qu'à la grille du fond, la distance qui les sépare soit de 18 pouces moindre que ce qu'elle est au gueulard, c'est-à-dire qu'elle ne soit plus que de 10 pieds quatre pouces. Un mur de 18 pouces d'épaisseur, placé au milieu de la cuve parallèlement au petit côté, sépare la grille en deux parties égales de 5 pieds de large. La hauteur de ce mur au-dessus du fond est de 4 pieds, il se termine en coin à sa partie supérieure. Les longs côtés de la cuve présentent également, à la hauteur de la grille, une rentrée de 6 pouces sur chaque paroi, de façon que la longueur de la grille est également de 5 pieds. Cet appareil est donc en réalité un fourneau double dont chacune des grilles forme un carré de 5 pieds de côté. Les minerais sont amenés, par des waggons contenant 48 quintaux, dans une trémie placée au-dessus du fourneau et munie de deux déversoirs, répartissant également le minerai sur les deux grilles. On verse d'abord 31 à 34 pieds cubes de charbon et ensuite la charge complète en minerai, qui est de 78 quintaux. On passe en 24 heures de 3 à 6 de ces fournées, suivant l'état d'agrégation du minerai et du combustible, leur degré d'humidité, etc. Pour régler le tirage du fourneau, on ajoute une quantité plus ou moins forte de menu provenant des opérations précédentes, que l'on verse près des parois de la cuve; quelquefois aussi on laisse la charge descendre plus ou moins bas. Ordinairement le défournement se fait 3 fois en 24 heures.

On emploie aussi en divers endroits des fourneaux à cuve, sans grille, lorsque les minerais sont en fragments assez gros pour laisser entre eux suffisamment d'espace à

la circulation de l'air. Celui-ci pénètre alors dans le fourneau par les ouvertures de travail, qui ne sont qu'incomplètement fermées. Dans ce cas le fond du fourneau est formé d'une maçonnerie, en forme de cône ou de pyramide aplatie, dont l'inclinaison des parois facilite le défournement des minerais grillés. La marche du travail reste identique à celle que nous avons décrite plus haut pour les fourneaux à grille horizontale.

6. — FOURNEAUX A CUVE DE GRILLAGE CHAUFFÉS PAR LA FLAMME
D'UN FOYER SPÉCIAL.

Dans les fourneaux de ce genre les minerais ne se trouvent pas, dans la cuve, mêlés ou stratifiés avec le combustible; mais ils sont amenés à la température nécessaire au grillage, par le contact de la flamme produite par la combustion d'une matière solide ou gazeuse dans un foyer spécial. Lorsqu'on emploie un combustible solide, on produit la flamme par deux ou trois foyers, suivant les dimensions du fourneau. Celui-ci ne peut cependant être trop élevé, parce que le minerai sous son propre poids éprouverait une trop grande pression, et que la circulation de la flamme et de l'air à travers la masse pourrait devenir assez difficile pour amener le refroidissement du fourneau et l'extinction de la combustion. Lorsque l'on se sert d'un combustible gazeux, on dispose tout autour de la cuve plusieurs ouvreaux communiquant avec le canal d'arrivée du gaz. La matière combustible, se trouvant en contact avec l'air qui pénètre par la partie inférieure du récipient, brûle en donnant la température nécessaire, pour autant que la hauteur du fourneau soit convenable.

La figure 26 représente la disposition d'un fourneau à cuve muni de trois foyers et de trois ouvertures de déchargement, déjà décrit par Karsten, Scheerer, etc. Ce fourneau présente la plus grande analogie avec celui

employé pour la cuisson de la porcelaine, ainsi qu'avec le four à chaux de Rudersdorf.

a. Cuve ellipsoïdale.

b b. Deux des trois foyers dans lesquels on brûle du bois, de la tourbe et plus rarement de la houille ou du lignite (1).

c. Cendrier du même foyer.

Les produits gazeux de la combustion des matières placées dans les foyers pénètrent dans la cuve où les minerais sont déposés, seuls ou quelquefois mélangés avec une petite quantité de combustible.

d d d. Trois ouvertures de déchargement, auxquelles correspondent les trois faces de la pyramide *e* qui forme le fond du fourneau.

f f. Espace voûté, ménagé dans la maçonnerie du massif pour donner accès au foyer et aux ouvertures de déchargement.

Le gueulard *g* peut se clore par une plaque en fonte; sa distance à la pointe de la pyramide du fond *e* est de 14 à 18 pieds. Le diamètre de la cuve est de 4 pieds au gueulard, ainsi qu'au point où se trouvent les ouvertures de déchargement. Pour régler convenablement le courant d'air qui traverse la cuve, on ferme les ouvertures de travail, ainsi que les cendriers et les foyers, avec des portes en fer, que l'on manœuvre suivant que l'exige la conduite de l'opération.

Lorsque la température du fourneau devient trop élevée, on la modère en ouvrant les portes de travail. Les gaz combustibles sont alors entraînés rapidement, par le courant d'air, à travers la cuve et ne peuvent produire tout leur effet calorifique; ce désavantage est en partie compensé par

(1) La houille et le lignite donnant ordinairement une flamme fuligineuse, il est préférable, lorsqu'on veut utiliser ces matières pour le grillage, de les transformer en gaz combustible dans un générateur spécial adjacent au fourneau et disposé comme nous le verrons plus loin, fig. 29.

le fait que l'action oxydante du grillage devient d'autant plus énergique.

Les fourneaux à cuve et à foyer usités dans plusieurs usines sidérurgiques de Suède et de Norwège diffèrent de ceux que nous venons de décrire en ce que le foyer est placé dans la cuve même, et, par suite, celle-ci, au lieu d'être rétrécie à sa partie inférieure, est, au contraire, élargie pour faire place au foyer. La figure 27 représente un fourneau de ce genre décrit par Scheerer et d'autres.

a. La cuve qui contient les minerais à griller. Sa partie supérieure a la forme d'un cône tronqué, tandis que sa base est cylindrique.

b. Le foyer à grille horizontale, placé en travers de la cuve. La grille, sur laquelle on brûle du bois, se compose de barreaux de fer.

c. L'ouverture de chargement du foyer, par laquelle on introduit le combustible; elle est fermée par une porte en fer.

d. Le cendrier; il communique avec deux carneaux *cc* qui servent à la prise d'air et à l'évacuation des cendres.

f. La couverture du foyer en forme de toit, fermée au moyen de fragments épais de fonte, juxtaposés et contrebutés; ceux-ci ne reposent pas immédiatement sur la maçonnerie des parois du foyer, mais bien sur des fiches en fer, de façon à laisser des joints suffisamment ouverts pour permettre à la flamme de pénétrer dans le récipient de grillage.

g. Une des deux ouvertures symétriques servant au défournement des matières grillées; elle est garnie sur son fond incliné d'une plaque en fer *h*, au moyen de laquelle la sortie des minerais grillés s'effectue très-aisément. Le chargement se fait par la partie supérieure de la cuve.

Les dimensions de ce fourneau sont les suivantes: hauteur de la cuve, depuis le gueulard jusqu'au sommet des plaques de fer *h*, 18 pieds 6 pouces; diamètre de la cuve au gueulard, 4 pieds 6 pouces; diamètre à la partie cylin-

drique, 9 pieds 2 pouces. Hauteur de la partie cylindrique, jusqu'aux plaques de fer h , 6 pieds; hauteur du foyer, depuis la ligne de faite f du couvercle jusqu'à la plaque de fer h , 5 pieds 2 pouces; hauteur du foyer proprement dit ou récipient de combustion b , 1 pied 6 pouces. La largeur est de 1 pied à la partie inférieure et de 1 pied 10 pouces à la partie supérieure; longueur du foyer, 4 pieds 6 pouces; hauteur du cendrier d , 1 pied 6 pouces; hauteur de l'ouverture de déchargement, à face extérieure, 2 pieds.

En plusieurs endroits, où les minerais de fer sont grillés dans des fours à cuve chauffés par les gaz d'un foyer, on a essayé récemment d'introduire de la vapeur d'eau dans la cuve de grillage, afin d'obtenir une décomposition complète des pyrites martiales, cuivreuses ou arsenicales que les minerais renferment souvent en petite quantité. Le premier essai a été fait en l'année 1843 dans la Finlande russe, à l'usine sidérurgique Dals-Bruck, sur la proposition du surintendant des mines de Finlande, M. de Nordenskjöld (1).

Le fourneau employé pour cet essai est semblable à celui représenté par la figure 26; les résultats ont été des plus satisfaisants. Depuis cette époque on pratique, en Finlande, ainsi que dans l'Oural, le grillage des minerais avec addition de vapeur d'eau, et l'on emploie pour le chauffage du bois ou les gaz perdus des hauts-fourneaux. En 1845, M. de Nordenskjöld perfectionna le mode de construction des fourneaux de grillage de façon à les rendre analogues à ceux de Suède et de Norvège représentés dans la figure 27.

La figure 28 représente la disposition de ces appareils

(1) *Journal des mines de Russie*, 1845, vol. IV. Sur le grillage des minerais de fer et de cuivre sulfurés et des mattes de cuivre, au contact de la vapeur d'eau. — *Scheerer's Lehrbuch der Metallurgie*, tome II, page 77. — *Berg- und Hüttenmannische Zeitung*, tome XII (1853), page 659.

avec foyer au bois. Il diffère principalement de celui représenté fig. 27 en ce que :

1^o Au dessus de la couverture du foyer, en forme de toit *f*, on dispose un second couvercle *k* en fonte de fer, sous lequel pénètre le tuyau de conduite de la vapeur *l*. Celui-ci est percé de 8 trous, disposés par quatre sur chacun des côtés, par lesquels la vapeur se répand sous le couvercle *k* et s'y mêle aux produits de la combustion.

2^o Les portes du foyer se trouvent sur des faces opposées du fourneau, au point correspondant à l'extrémité du tuyau d'admission de la vapeur, et les parois externes des foyers sont recouvertes par des plaques en fer *l*, de façon à faciliter l'évacuation des minerais grillés, tout en protégeant la maçonnerie.

3^o Pour augmenter le tirage, le fourneau est surmonté d'une cheminée *m*, munie au gueulard de 2 ouvertures de chargement *n n* que l'on peut maintenir fermées par des portes en fer.

4^o Le massif de la maçonnerie extérieure est protégé par l'interposition d'un espace libre circulaire *o* et maintenu par des cercles en fer. Enfin, on ménage dans les parois quatre regards *p* que l'on peut fermer pendant le travail.

Lors du grillage du minerai de fer au fourneau à cuve, on substitue, parfois, au combustible solide un gaz carburé, et l'on utilise dans ce cas les produits volatils combustibles d'un haut-fourneau. Ce procédé a été introduit d'abord en Suède et ensuite en Ecosse.

La figure 29 représente la disposition d'un de ces fourneaux à cuve, chauffé au gaz, établi en 1848 à l'usine Tenninge à Stora-Kopperbergs-Lön et décrits par Tunner (1) et Scheerer (2).

(1) *Jahrbuch*, tome VI, page 203, et *Berg- und Hüttenmannische Zeitung*, tome XI (1852), page 601.

(2) *Lehrbuch der Metallurgie*, tome II, page 177.

A. Cuve en forme de cône tronqué.

B. Massif extérieur du fourneau ; il est consolidé par des cercles en fer et revêtu d'une chemise intérieure *a*, dont il est séparé par un espace circulaire *b*, rempli d'une matière meuble. Le fond de la cuve a trois faces inclinées correspondant aux trois ouvertures de déchargement *c c c*. Celles-ci sont munies de portes en fer, dans lesquelles on a pratiqué des ouvreaux de 2 pouces de diamètre, munis de registres à tiroir par lesquels on peut régler l'accès de l'air dans le fourneau.

C. Plaques de support en fonte de fer reliées entre elles par des clammes et placées au-dessus des ouvertures de défournement pour soutenir le revêtement intérieur de la cuve.

D. Tuyau en fonte de 12 pouces de diamètre pour la conduite du gaz combustible ; il est emboîté dans la maçonnerie intérieure du fourneau et le joint est rendu étanche au moyen d'une garniture de cendres *d*. Les gaz amenés par ce tube pénètrent d'abord dans une chambre *f* où se dépose une partie des poussières qu'ils entraînent avec eux et que l'on retire par le conduit *e*, maintenu fermé pendant le travail.

Les gaz se rendent ensuite dans le canal circulaire *g*, établi sur tout le pourtour du fourneau. Trois portes, non représentées dans la figure, sont établies symétriquement au niveau de ce canal *g* ; chacune d'elles sert de fermeture à deux carneaux divergents, par lesquels on retire les poussières qui ont pu se déposer dans le canal circulaire. Ce nettoyage se fait à 8 ou 15 jours d'intervalle.

Les gaz combustibles amenés par le canal *g* traversent les rampants *i* disposés, au nombre de 12, symétriquement autour de la cuve et communiquant avec le même nombre d'ouvreaux *k*. Ceux-ci sont percés dans une direction normale à l'axe de la cuve et fermés vers la paroi extérieure du fourneau, en *h*, par une porte en fer à joints étanches. C'est par ces ouvreaux *k* que les substances combustibles

débouchent dans le récipient de grillage où elles brûlent au contact de l'air qui y pénètre par les trois ouvertures de déchargement *c*. L'écoulement du gaz par les rampants *i* se règle très-aisément au moyen d'un tiroir en terre réfractaire *l*. Au-dessus de la ligne des ouvreaux *k* se trouvent encore deux séries d'ouvreaux *m*, qui servent de regards pour observer la marche du grillage et d'ouverture pour l'introduction de ringards, s'il devenait nécessaire de travailler dans l'intérieur de la cuve. Ces ouvreaux sont, comme les précédents, fermés par des portes en fer. Enfin, par excès de précaution, on a ménagé dans la partie supérieure de la cuve des regards *n* qui n'ont qu'un emploi très-rare et sont bouchés simplement par une brique. Les dimensions du fourneau sont les suivantes :

Hauteur de la cuve, depuis la plaque du support *i* jusqu'au gueulard, 16 pieds ; diamètre intérieur au gueulard, 5 pieds, à la base 7 pieds. Les ouvreaux *k* sont établis à 4 1/2 pieds au-dessus du support *i* ; leur embouchure dans la cuve a 1/2 pied de large sur un pied de haut.

La mise à feu se pratique comme suit : on remplit la cuve jusqu'au bord supérieur des ouvreaux *k* avec du minerai déjà grillé ; au-dessus jusqu'au gueulard on place du minerai cru. Lorsque le fourneau est en allure régulière, sa conduite est plus simple et exige moins de travail que celle des appareils dont la marche est continue. On peut en 24 heures griller 250 quintaux de fer oxydulé magnétique ou d'oligiste compact. Ordinairement, on extrait le minerai grillé par chacune des ouvertures de déchargement à 1 1/2 heure d'intervalle. La consommation de gaz combustible ne peut se déterminer exactement. On règle l'arrivée de celui-ci par une valve établie sur le tuyau d'admission *D*. Dans quelques usines de Suède, le tiroir n'est levé que de 1 1/2 à 2 pouces ; l'orifice d'écoulement est alors un croissant de 20 pouces carrés environ de section, qui suffit au débit de la quantité de gaz nécessaire au grillage.

A l'usine Coltness, en Ecosse, où les hauts-fourneaux

marchent à la houille crue (1), on se sert des gaz du gueulard pour le grillage des minerais de fer, et, en outre, pour la calcination de la castine ainsi que pour le chauffage du générateur de vapeur. Le fourneau employé au grillage du minerai et à la calcination du calcaire, diffère du four suédois, décrit précédemment, en diverses façons. Les gaz combustibles, qui, en outre de l'oxyde carbonique, contiennent encore des carbures hydriques, ne sont pas amenés directement dans la cuve du fourneau, mais sont d'abord conduits dans un récipient spécial où ils s'allument et d'où, à l'état d'incandescence, ils pénètrent dans le fourneau de grillage par une série d'ouvreaux. La description détaillée et les plans de ce fourneau se trouvent dans les recueils cités ci-dessous.

Lorsque, pour le grillage des minerais de fer, on emploie les gaz des hauts-fourneaux, il faut observer que ceux-ci ne contiennent pas une quantité notable de combinaisons sulfurées, qui altéreraient la qualité du minerai tout autant que l'emploi direct, pour le grillage, d'une houille pyriteuse. Les minerais contiennent, en effet, les éléments nécessaires pour former dans cette circonstance des sulfates qui, peu ou point décomposables à la température du grillage, auraient sur les produits de la réduction une influence fâcheuse. D'autre part, les faits connus ne suffisent pas pour nous permettre d'affirmer si l'emploi du procédé de grillage à la vapeur d'eau, décrit ci-dessus, combiné avec celui du combustible gazeux, pourrait atténuer suffisamment, dans cette circonstance, les désavantages de celui-ci.

(1) *Berg- und Huttenmannische Zeitung*, tome II (1851), p. 579.
-- *Mining Journal*, 22 mai 1852.

CHAPITRE DEUXIÈME.

DE LA FORMATION DES SULFATES, ARSÉNIATES, ANTIMONIATES
ET OXYDES LIBRES MÉTALLIQUES AVEC DÉGAGEMENT DE GAZ
ET DE VAPEURS, LORS DU GRILLAGE DES MINÉRAIS ET PRO-
DUITS BRUTS.

**E. — Observations générales sur les modifications qu'éprouvent les
minerais et produits bruts pulvérisés, lors de leur grillage dans
un four à flamme convenable.**

Lorsqu'un minerai ou produit brut consistant essentiellement en sulfures métalliques est déposé, en une couche de quelques pouces d'épaisseur, sur la sole horizontale d'un fourneau à réverbère et soumis à une température suffisante pour déterminer l'affinité du soufre et des métaux qui lui sont combinés avec l'oxygène de l'air introduit dans l'appareil, il se produit un dégagement d'acide sulfureux. Cet acide n'a que peu de tendance à se combiner avec les bases métalliques, et, par suite, des oxydes libres et des sulfates d'oxydes métalliques sont les produits qui se forment.

Beaucoup d'arséniures métalliques se comportent d'une manière analogue dans les mêmes circonstances. En même temps que l'acide arsénieux se dégage, il se forme des

oxydes libres et des arséniates d'oxydes métalliques, principalement de ces derniers, et plus rarement des arsénites.

Les sulfo-arséniures métalliques et les mélanges de sulfures et d'arséniures métalliques donnent également lieu à un dégagement d'acides sulfureux et arsénieux, et à la formation, soit de sulfates et d'arséniates d'oxyde métallique, soit d'oxydes libres et d'arséniates.

Il paraît aussi que l'on peut obtenir des antimoniates d'oxydes métalliques dans certaines circonstances, lorsque, par exemple, les minerais à griller sont des sulfures métalliques contenant, à l'état de combinaison ou de mélange, du sulfure antimonique. Celui-ci, comme on le sait, se transforme par le grillage en une combinaison d'acide antimonique et d'acide antimonieux (oxyde antimonique), pendant qu'une partie de l'antimoine se dégage à l'état d'acide antimonieux.

La condition essentielle du grillage étant d'amener au contact des sulfures et arséniures métalliques la quantité d'air nécessaire à leur oxydation, on pourrait croire au premier abord que les fourneaux dont le récipient de grillage est en forme de moufle chauffé extérieurement (voyez fig. 10) sont plus convenables pour atteindre le but qu'on se propose que ceux dans lequel la flamme traverse l'intérieur même du récipient (voyez fig. 1 à 9); cependant, par une étude plus approfondie, on peut voir que cette prévision est loin d'être vraie d'une façon absolue.

En effet, si, d'une part, les fourneaux à moufle réunissent d'une façon plus complète les conditions d'une oxydation parfaite, en permettant d'amener sur les matières à griller une quantité d'air pur facile à régler, d'autre part, ce mode d'appareils présente des inconvénients sensibles, à savoir que :

1° La consommation du combustible est plus forte lorsqu'on chauffe extérieurement le récipient de grillage, que dans le cas où celui-ci est chauffé par la circulation interne de la flamme;

2° On ne peut faire varier avec assez de promptitude la température du récipient, ce qui est souvent nécessaire dans certains grillages ;

3° La transmission de la chaleur à la matière à griller se fait surtout par la sole , ce qui , pour certaines substances facilement fusibles ou scorifiables , entraîne les inconvénients les plus graves.

Nous concluons donc de ces observations que l'emploi du fourneau à moufle n'est préférable à celui du fourneau à réverbère de grillage que dans les trois cas suivants :

a) Lorsqu'on grille des arséniures ou des sulfo-arséniures métalliques, tels que les minerais de cobalt et de nickel , les pyrites arsenicales , etc. , en se servant d'un feu de houille , et que l'on veut éviter la présence des matières fuligineuses ou de l'arsenic métallique , qui souilleraient l'acide arsénieux recueilli dans les chambres de condensation.

b) Lorsque, lors du grillage des sulfures métalliques (pyrite , blende , etc.) , on utilise les vapeurs d'acide sulfureux en les transformant en acide sulfurique dans les chambres de plomb. Dans ce cas , si l'on opère avec de la blende , dont le grillage complet exige une température plus élevée et une durée plus longue que celui de la pyrite, il est utile , pour économiser le combustible, d'employer un fourneau à deux soles , disposées de telle sorte que les produits gazeux de la combustion , établis sous la sole inférieure , traversent intérieurement le récipient supérieur. (Voyez page 40.)

c) Lorsqu'on grille des matières très-argentifères , et que l'on veut éviter la perte par volatilisation qui résulterait du passage des gaz chauds dans le récipient de grillage.

Dans la plupart des cas , on atteint le but du grillage par l'emploi d'un fourneau à réverbère ordinaire , dont le récipient a une hauteur convenable , dont la surface de grille , les ouvertures de travail ou d'entrée d'air et le rampant sont bien proportionnés , et dont la cheminée possède une hauteur suffisante pour déterminer un tirage actif.

La flamme mélangée à une certaine proportion d'air atmosphérique non décomposé, sort du foyer et pénètre par-dessus l'autel dans le récipient de grillage; dès que celui-ci est suffisamment échauffé, elle s'élève en ondulation vers la voûte, où l'oxygène de l'excès d'air qui a traversé le foyer se combine avec les gaz combustibles et les particules charbonneuses incandescentes.

La chaleur rayonnante que la flamme dégage dans cet état échauffe les matières déposées sur la sole en une couche de 6 à 8 pouces d'épaisseur. En même temps, l'air pénètre par les ouvertures de travail ou les carreaux spéciaux ménagés pour cet usage : comme il est froid, sa densité est plus forte que celle des gaz combustibles, et il se répand entre ceux-ci et la couche des matières à griller. Il détermine, à la partie inférieure de la flamme, la combustion incomplète des éléments combustibles qu'elle renferme, et le dégagement de chaleur qui en résulte sert à augmenter la température des matières à traiter. Pendant que ce phénomène se produit, la température de la voûte s'élève également. Les produits chauds de la combustion, spécifiquement plus légers que les gaz qui constituent la flamme, gagnent la partie supérieure de celle-ci et amènent une nouvelle quantité de substances combustibles au contact de l'oxygène. De cette façon, dans son parcours jusqu'au rampant, la flamme perd son incandescence, mais donne lieu à la production d'une nouvelle quantité de chaleur. Les produits gazeux de la combustion, la vapeur d'eau et l'acide carbonique, qui ont pénétré dans le récipient de grillage ou qui s'y sont formés, mélangés à l'azote de l'air et à l'excès de celui-ci, s'échappent par le rampant. Si le récipient de grillage a une hauteur telle que l'air y puisse pénétrer en quantité beaucoup plus forte qu'il n'est nécessaire pour brûler les gaz combustibles et les particules carboneuses de la couche inférieure de la flamme, une partie de cet air réagit sur les minerais ou produits bruts déposés sur la sole,

Les gaz ou les vapeurs qui se produisent par le grillage, s'échappent par le rampant avec les produits de la combustion, l'azote et l'air en excès.

Lorsque la hauteur du récipient ou la section du rampant n'est pas proportionnée aux autres dimensions du fourneau, le grillage ne peut que difficilement ou même ne peut pas être conduit de façon à donner les résultats désirés. La voûte est-elle, par exemple, trop éloignée de la sole ou bien le rampant est-il trop large proportionnellement aux dimensions de celle-ci et des ouvertures d'entrée de l'air, alors l'air afflue avec une vitesse trop considérable. Non-seulement il refroidit la flamme et les matières déposées à proximité des portes de travail, etc., mais il fait perdre à l'ensemble du récipient une partie de la chaleur préalablement acquise. Dans cette circonstance, à défaut d'un tiroir qui diminue la section du rampant, il faudrait recourir à l'emploi d'un excès de combustible pour obtenir la température nécessaire. D'après cela il faudrait rationnellement augmenter les dimensions de la sole.

Au contraire, la voûte est-elle trop basse, c'est-à-dire trop rapprochée de la sole, et la section du rampant est-elle trop petite, la flamme se trouve trop rapprochée des substances à griller, et l'air introduit dans le récipient, fût-il même abondant, une faible partie de son oxygène serait seule utilisée à l'oxydation des sulfures et des arséniures métalliques. Dans ce cas non-seulement le grillage traîne en longueur, mais encore ses résultats ne peuvent être satisfaisants. Si, au contraire, toutes les parties du fourneau sont bien proportionnées, si la grille est établie dans des dimensions appropriées à celles de la sole et des ouvertures d'entrée d'air, ainsi qu'à la nature du combustible employé, le grillage donnera les résultats désirés, en ne nécessitant qu'une consommation de combustible aussi faible que possible.

Dans tous les cas, les gaz qui s'échappent du récipient de grillage, par la cheminée, consistent, pour la plus grande

partie, en air atmosphérique inaltéré. Il n'en peut être autrement dans les conditions où se fait le grillage. L'oxygène, en effet, ne peut être utilisé que lorsqu'il se trouve au contact immédiat d'un corps ayant la propriété de se combiner avec lui, sous une température déterminée. Les circonstances sont ici identiques à celles de l'oxydation des gaz combustibles qui se produisent lorsque brûle une chandelle ordinaire ; quoique entourés d'air de tous les côtés, ces gaz ne brûlent que dans les parties où l'hydrogène et le carbone se trouvent au contact immédiat de l'oxygène.

Lorsqu'au lieu d'un combustible solide flambant, on emploie un combustible gazeux, formé, par exemple, d'oxyde carbonique et de carbure hydrique mêlé à l'azote de l'air, et que l'on amène avec ce gaz, dans le récipient de grillage, une quantité convenable d'air à une température suffisante ; la combustion fournit une flamme plus courte que dans le cas d'un foyer à grille. Cela tient à ce qu'une partie de l'oxygène nécessaire à la combustion du carbone a déjà été préalablement absorbée. Enfin, les produits gazeux de la combustion qui pénètrent dans le récipient, avec la flamme visible, sont non-seulement en plus forte proportion, mais encore plus chauds.

Par conséquent, pour obtenir le même résultat, avec l'emploi d'un combustible gazeux, il ne faut admettre dans le récipient qu'une quantité d'air moindre que celle nécessaire dans un fourneau à foyer ordinaire ; par suite encore, la hauteur de la voûte, au-dessus de la sole, peut, dans ce cas, être diminuée.

Quant à la proportion utilisée de l'oxygène de l'air, l'observation que nous avons faite pour le cas des fourneaux chauffés avec un combustible solide s'applique également à celui où l'on emploie un combustible gazeux.

Un fourneau à flamme convenablement construit pour l'utilisation du combustible solide ou gazeux, convient pour toute espèce de grillage, en tant qu'on n'ait pas à craindre une perte sensible de métal par volatilisation, ou

que l'on ait un appareil spécial de condensation pour recueillir les substances entraînées sous l'influence des produits chauds de la combustion et du tirage du fourneau. Toutefois les fourneaux à grille chauffés par un combustible solide-flambant, sont préférables pour effectuer les grillages qui nécessitent des variations précises de température.

Le grillage des sulfures et des arséniures métalliques exige non-seulement que l'on amène dans le récipient la quantité d'air nécessaire à l'oxydation de ces substances, mais encore, dans certains cas, que pendant que s'effectue l'oxydation, on change la position respective des particules superposées de la matière à griller. Il faut, en outre, observer de quelle façon la substance, au point de vue de ses propriétés chimiques, se comporte sous l'influence de la chaleur au contact de l'air, et si son échauffement doit se faire directement par les produits chauds de la combustion ou dans un moufle à l'aide de la chaleur transmise par la sole. On sait, en effet, que certains minerais ou produits bruts qui renferment des sulfures facilement fusibles, tels que ceux d'antimoine, de plomb et de cuivre, sont sujets à s'agglutiner, si l'on n'a soin d'en remuer les fragments; tandis que d'autres, tels que les sulfures de fer et de zinc, ne présentent pas cette propriété. En chauffant directement le récipient de grillage par les produits volatils de la combustion, on possède la faculté d'élever la température jusqu'au degré qui convient le mieux au grillage de la substance que l'on a à traiter. Si celle-ci est de nature à s'agglutiner aisément, au moyen du râteau (voyez fig. 12) on amène les fragments les plus chauds de la surface de la couche des matières au-dessous de ceux qui ont été les moins chauffés et de façon à répartir uniformément la chaleur dans toute la charge; on amène ensuite, au moyen de la spadelle, la partie de la charge qui se trouve près de l'autel, vers le rampant et réciproquement, et l'on maintient par ce travail l'ensemble de la substance dans une température uniforme et convenablement élevée.

Si, au contraire, l'échauffement de la charge se fait par transmission de la chaleur de la sole du récipient, il arrivera très-souvent que, pour peu que la température s'élève trop, les matières déposées au contact de la sole s'aglutineront et s'attacheront au récipient aussi solidement que si elles y avaient été fondues. On peut, il est vrai, parer à cet inconvénient en remuant plus souvent les matières de la charge, au moyen du râteau ou du râble; mais, dans ce cas, il se présente une autre difficulté. Les particules fortement échauffées au contact de la sole et ramenées à la surface de la couche y éprouvent, par l'air froid qui y circule, un refroidissement considérable. L'oxydation des sulfures métalliques se fait très-irrégulièrement, et il est presque impossible d'éviter la formation de grumeaux plus ou moins volumineux qui, à la fin de l'opération, renferment des particules encore crues de minerai. Comme conclusion, nous poserons en principe que le four à flamme ordinaire est préférable au fourneau à moufle, lorsqu'il s'agit de griller des minerais ou produits bruts facilement fusibles, et que, dans ce cas, il est nécessaire de remuer souvent les matières, surtout au début du grillage alors que l'oxydation est la plus active.

Lorsque, au contraire, le minerai ou le produit brut consiste en sulfures métalliques réfractaires, on peut également employer pour le grillage un fourneau à moufle ou à réverbère, pourvu que le premier puisse être porté à une température suffisante. De même, dans ce cas, il n'est pas nécessaire, à moins de circonstances particulières que nous exposerons plus loin, de remuer la substance à griller aussi souvent que lorsque celle-ci est faiblement fusible. Il serait même préjudiciable de le faire lorsqu'il s'agit de traiter des sulfures, telles que la blende, par exemple, dont le grillage ne se produit qu'à une température élevée. Il est, du reste, difficile d'établir des principes particuliers à cet égard; ici, comme en beaucoup de procédés, c'est la pratique qui doit fournir les indications les plus sûres.

II. Exemple de la formation des sulfates, arséniates, antimoniates et oxydes libres métalliques, lors du grillage des sulfures, sulfo-arséniures et arséniures métalliques.

Nous établirons, par quelques exemples, que les minerais ou produits bruts, composés de sulfures, de sulfo-arséniures ou d'arséniures métalliques, soumis au grillage, soit par grandes quantités sur la sole d'un fourneau à flamme, soit en petit dans un têt sous le moufle d'un fourneau d'essai, au contact d'une quantité d'air suffisante et à une température aussi peu élevée que possible, possèdent une tendance constante à se transformer, suivant leur nature chimique, en sulfates, arséniates ou antimoniates d'oxydes métalliques. Nous établirons, en outre, que, soumis à une température plus élevée, la plupart des sulfates d'oxydes métalliques produits se décomposent plus ou moins, en donnant des oxydes métalliques libres.

A. DES CIRCONSTANCES QUE MANIFESTENT DIVERS MINERAIS ET PRODUITS BRUTS PULVÉRISÉS, LORSQU'ILS SONT SOUMIS AU GRILLAGE DANS UN FOURNEAU A FLAMME, OU EN PETIT, DANS LE MOUFLE DU FOURNEAU D'ESSAI.

1) *Pyrite martiale* ou *pyrite de fer* (Fe S^2) pulvérisée et soumise au contact de l'air à une température suffisante pour déterminer l'inflammation du soufre; elle s'échauffe rapidement à un point tel, que la combustion se fait avec dégagement de lumière. L'incandescence se propage rapidement dans toute la masse, et l'oxydation du soufre et du fer se produit avec tant d'énergie que la chaleur qui en résulte est suffisante pour volatiliser environ la moitié du soufre, qui, ne se trouvant pas soumis à l'action directe de

l'air oxygéné, se dégage à l'état de corps simple (1). Lorsque la masse encore faiblement incandescente est remuée de façon à amener peu à peu toutes les parties au contact de l'air, la température s'élève rapidement; elle détermine un dégagement abondant de gaz et de vapeurs, et, par suite, un changement d'agrégation moléculaire et une augmentation du volume des matières.

Le soufre des particules qui se trouvent au contact de l'air, brûle très-rapidement en se transformant en acide sulfureux, et celui mis en liberté par la chaleur résultant de cette combustion vient, à l'état de vapeur, brûler à la surface du minerai, pour autant que la température et la venue d'air dans le fourneau soient suffisantes; sinon il s'échappe en partie à l'état de corps simple. Lorsque l'oxydation du soufre et du fer est presque finie, la température de la masse décroît rapidement, ainsi que le boursoufflement. La masse cesse d'être incandescente et, si elle n'est pas maintenue à une température élevée par la chaleur du

(1) Lorsque l'on veut, par une expérience, mettre en évidence les propriétés qu'ont les métaux facilement oxydables de dégager de la chaleur sensible lors de leur oxydation, il suffit d'opérer sur de l'antimoine ou de l'arsenic. Un globule d'antimoine de la grosseur d'une lentille, chauffé au chalumeau sur le charbon jusqu'à ce qu'il soit incandescent et qu'il dégage des vapeurs épaisses, puis abandonné dans cet état, conserve son incandescence en dégageant des vapeurs blanches d'acide antimonieux. Celles-ci se déposent en partie sur le charbon et finalement autour du bouton métallique, en aiguilles cristallines d'un blanc nacré. Ce phénomène est dû à l'absorption par le métal de l'oxygène de l'air pour former de l'acide antimonieux; le dégagement de chaleur qui résulte de cette oxydation est suffisant pour maintenir pendant longtemps le métal liquéfié et incandescent jusqu'à ce qu'il soit recouvert d'aiguilles cristallines d'acide antimonieux. L'arsenic traité de la même façon se transforme de lui-même complètement en acide arsénieux qui se dégage à l'état de vapeur et se condense en partie sur le charbon.

foyer, elle prend une couleur noire qui passe au rouge clair par le refroidissement complet. Le produit de ce grillage est de l'oxyde ferrique et une petite quantité de sulfate basique d'oxyde ferrique. Souvent on ne trouve dans la masse grillée que 0.4 à 0.5 % d'acide sulfurique qui, rapporté à la composition du sulfate ferrique simple, indique une quantité de celui-ci égale à 1.3 à 1.6 %. Si ce produit du grillage est porté de nouveau jusqu'à l'incandescence à l'aide de la chaleur produite par le foyer, la masse se boursoufle encore; l'acide sulfurique, dont l'affinité pour l'oxyde ferrique est faible, se dégage et le produit reste presque complètement formé d'oxyde ferrique libre. Lorsque cet oxyde est chauffé au rouge faible, dans un fourneau dont la flamme est fuligineuse, les gaz réductifs réagissent sur lui et le transforment en oxyde ferroso-ferrique qui, refroidi, présente une couleur noire et exerce une action sur l'aiguille aimantée. Cette transformation est d'autant plus prononcée que la quantité d'air qui circule dans le fourneau, entre la flamme et la matière grillée, est plus faible.

2) *Pyrite magnétique*. 6FeS , FeS^2 ou 5FeS , Fe^2S^3 . Pulvérisée et soumise au contact de l'air à la température du rouge foncé, elle devient graduellement incandescente, dégage de l'acide sulfureux et se transforme, surtout lorsqu'elle est souvent remuée, en oxyde ferrique spongieux, qui, après refroidissement, prend une couleur rouge. Ce produit contient en petite quantité du sulfate ferreux et du sulfate ferrique: en le chauffant de nouveau presque au rouge vif, l'oxyde ferreux contenu à l'état de sulfate se suroxyde aux dépens de l'acide sulfurique. En même temps qu'un dégagement d'acide sulfureux se produit, il se forme de l'oxyde ferrique libre et du sulfate ferrique. Celui-ci, joint à ce qui s'en est déjà formé dans la première période du grillage, ne constitue que quelques % de la masse, et, sous l'influence d'une chaleur soutenue au rouge vif, il se transforme presque complètement en oxyde ferrique libre,

par l'éloignement de son acide. Si la couche inférieure des produits gazeux de la combustion est purgée de substances combustibles, le produit final du grillage est d'une couleur rouge après refroidissement; dans le cas contraire, il est plus ou moins foncé et magnétique, par suite de la présence d'une certaine quantité d'oxyde ferroso-ferrique.

3) *Matte crue*. Ce produit brut a généralement pour composition Fe^2S , FeS ; mais la proportion de ces sulfures peut varier de telle sorte que souvent le sulfure Fe^2S prédomine par rapport à FeS , et quelquefois, mais rarement, la proportion contraire se présente. Dans le premier cas on peut représenter la composition de la matte par la formule $X (\text{Fe}^2\text{S}, \text{FeS}) + (m \text{Fe}^2\text{S}, \text{FeS})$, et dans la dernière hypothèse par $X (\text{Fe}^2\text{S}, \text{FeS}) + (\text{Fe}^2\text{S}, n \text{FeS})$. Souvent une partie de sulfure de fer est remplacée par des sulfures analogues d'autres métaux, tels que le sous-sulfure de cuivre, les sulfures de plomb, de zinc, de magnésie et d'argent. La matte crue contient aussi fréquemment de la scorie engagée mécaniquement dans sa masse; la proportion de cette substance peut s'élever jusqu'à 20 % dans la matte riche en sulfure zincique et peu fusible, obtenue au fourneau à réverbère.

Lorsque, dans un fourneau à réverbère, on fond, pour matte crue, sous une couverture de scorie, des minerais composés essentiellement de pyrite, dont une partie est crue et l'autre grillée, l'oxyde ferrique contenu dans la partie grillée des minerais se réduit en oxyde ferreux, au contact des vapeurs de soufre que fournissent les substances crues. L'oxyde ferreux se scorifie avec les substances terreuses en présence et cette nouvelle combinaison s'unit aux scories qui forment la couverture (1).

(1) Lorsqu'une partie de l'oxyde ferrique se réduit seulement à l'état d'oxyde magnétique, si la proportion de celui-ci est sensible, on le trouve parfois cristallisé en octaèdre bien défini, très-brillant dans les druses des grandes masses de scories refroidies lentement.

Si les substances terreuses, particulièrement le quartz, manquent pour scorifier complètement l'oxyde ferreux, une partie de celui-ci peut aisément passer dans la matte, qui forme alors un oxysulfure et peut avoir une composition représentée par la formule: $m\text{Fe}^2\text{S} + n\text{Fe}(\text{S},\text{O})$. Enfin, si le minerai contient des métaux susceptibles de former des sulfures métalliques, ils passent aussi dans cette combinaison.

La matte crue pulvérisée se comporte au grillage comme la pyrite magnétique. Si l'opération est faite à une température aussi basse que possible et conduite avec les précautions nécessaires, il se forme au commencement, en même temps que de l'oxyde ferrique libre, une forte proportion de sulfate ferreux. Celui-ci, sous l'influence d'une chaleur plus intense, se transforme postérieurement en sulfate ferrique simple dont la proportion est d'environ 21 %, représentant 7 % d'acide sulfurique.

4) *Chalkopyrite*. Cu^2S , Fe^2S^5 . Elle se comporte au grillage comme les pyrites magnétiques avec cette différence qu'en outre de l'oxyde ferrique et d'un peu de sulfate ferrique, le produit grillé contient de l'oxyde cuivrique libre et du sulfate cuivrique.

Lorsque la chalkopyrite broyée est grillée au contact de l'air à la température du rouge très-obscur et soumise à des remuages très-fréquents, jusqu'à ce que toute odeur d'acide sulfureux ait disparu, le produit du grillage est une poussière poreuse qui, par le refroidissement, prend une couleur rouge foncé. Cette substance se compose principalement d'oxyde ferrique, d'oxyde cuivreux et d'oxyde cuivrique; elle contient cependant, à l'état de mélange, du sulfate ferreux, du sulfate ferrique et du sulfate cuivrique; ce dernier, en proportion sensible. Si ce produit est soumis, au contact de l'air, à une température rouge faible, le sulfate ferreux se transforme; comme nous l'avons déjà vu plus haut au sujet des pyrites martiales et magnétiques, en sulfate ferrique simple et

finalemeut on obtieut, en outre des oxydes ferriques et cuivriques, du sulfate cuivrique et un peu de sulfate ferrique.

La proportion d'acide sulfurique est au plus de 20 0/0. Sous l'influence d'une chaleur encore plus intense, les sulfates se detruisent, en partie, par la decomposition de l'acide sulfurique en acide sulfureux et oxygene, et, en partie, par la simple volatilisation de l'acide sulfurique; de telle sorte que le produit final du grillage se compose exclusivement d'oxydes libres de fer et de cuivre.

5) *Matte cuivreuse*. La composition de ce produit brut est variable; elle peut etre representee, suivant la teneur plus ou moins forte en cuivre, par les formules $m \text{Cu}^2 \text{S}, \text{FeS}$; $\text{Cu}^2 \text{S}, \text{FeS}$; $m (\text{Cu}^2 \text{S}, \text{Fe}^2 \text{S}) + \text{FeS}$; dans ce dernier cas, elle peut etre consideree comme la combinaison de la matte cuivreuse $m \text{Cu}^2 \text{S}, \text{FeS}$ avec la matte crue $\text{Fe}^2 \text{S}, \text{FeS}$; enfin, les mattes tres-pauvres en cuivre peuvent etre representees par $(\text{Cu}^2 \text{S}, \text{Fe}^2 \text{S}) + \text{FeS}$.

Souvent la matte cuivreuse renferme des sulfures d'autres metaux, tels que les sulfures plombiques, zinciques, manganeseux et argentiques substitués aux sulfures constituants. Quelquefois aussi elle contient un melange de sulfures d'antimoine et d'arsenic.

Lorsque la matte cuivreuse, broyee fine, est soumise au contact de l'air, a la temperature du rouge obscur, elle devient facilement incandescente par l'oxydation de ses elements. Il se degage de l'acide sulfureux, et il se forme, au debut, de l'oxyde cuivreux, de l'oxyde ferrique et du sulfate ferreux. Plus tard, lorsque la plus grande partie des sulfures est oxydee et que, par l'elevation de la temperature, la decomposition du sulfate ferreux se produit, il se forme des oxydes ferriques et cuivriques libres, ainsi que des sulfates ferriques et cuivriques, contenant environ 18 0/0 d'acide sulfurique. Le grillage se poursuivant et la matiere etant frequemment remuee, les sulfates ferriques et cuivriques, ce dernier a une forte temperature rouge, se decomposent en oxydes libres, en donnant lieu a un

dégagement d'acide sulfureux, d'oxygène et d'acide sulfurique reconnaissable à ses vapeurs blanches.

6) *Galène*. PbS . Broyée et soumise au contact de l'air, à la température du rouge obscur, elle devient incandescente par l'oxydation de ses éléments; il se dégage de l'acide sulfureux, et le sulfure se transforme lentement, par une chaleur soutenue au rouge faible, en oxyde plombique libre et en sulfate plombique. Une température plus élevée, sans cependant l'être assez pour amener une scorification ou une fusion de l'oxyde plombique libre, ne produit aucun changement parce que le sulfate formé n'est pas décomposable dans ces conditions. La proportion de l'oxyde libre et du sulfate plombique formés par le grillage varie lorsque la galène contient d'autres sulfures mélangés. Nous parlerons spécialement de ce phénomène au chapitre des exemples pour l'explication des réactions chimiques qui accompagnent le grillage des sulfures métalliques.

7) *Bismuthine*, $Bi^2 S^3$. Pulvérisée et chauffée dans un têt, sous le moufle, jusqu'au rouge naissant, au contact de l'air, elle brûle faiblement, dégage de l'acide sulfureux et se transforme assez rapidement, sans s'agglutiner, en une poussière gris clair qui consiste en sulfate bismuthique simple et en oxyde bismuthique libre. Si la bismuthine contient de la chalkopyrite mélangée, le produit du grillage est, après le refroidissement, de couleur vert jaunâtre foncé. La poudre grise, soumise dans un tube de verre à la chaleur rouge intense, se fond, en dégageant un peu d'acide sulfurique, en une masse de couleur gris brunâtre clair dans la cassure.

8) *Blende*, jaune et brune, ZnS , ou noire, FeS , 2ZnS . C'est de tous les sulfures métalliques, donnant lieu à un traitement métallurgique, le plus difficile à griller; il exige, depuis le commencement jusqu'à la fin de l'oxydation, une température soutenue au rouge et une venue d'air abondante. Dans ces conditions, la blende dégage de l'acide sulfureux; il se forme de l'oxyde zincique libre et plus ou

moins de sulfate zincique neutre ou basique. Lorsque la blende contient du sulfure de fer, soit à l'état de mélange, soit à l'état de partie constituante, comme dans la blende noire, ce sulfure se transforme en oxyde ferrique. Si la température, pendant le grillage, est maintenue sensiblement élevée, il ne se forme que peu de sulfate zincique neutre; de même, lorsque ce sulfate formé à une température peu élevée est soumis à une chaleur plus intense, il se transforme, pour la plus grande partie, en sulfate zincique basique, tandis que de l'acide sulfureux, de l'oxygène et de l'acide sulfurique anhydre se dégagent.

Quant au sulfate basique, il n'est décomposé et ne donne de l'oxyde zincique libre que lorsqu'il est soumis à la chaleur blanche. Le sulfure de cadmium, qui est parfois contenu dans la blende, se comporte au grillage absolument comme cette dernière.

9) *Sulfure de manganèse*. Soit à l'état de MnS^2 , soit à celui de MnS . Il se trouve associé à la plupart des minerais sulfurés et à beaucoup de produits bruts formés de sulfures métalliques. Au contact de l'air et à une chaleur rouge modérée, il se transforme presque complètement en sulfate manganoux et en oxyde manganoso-manganique. La chaleur rouge soutenue ne produit aucune modification nouvelle de ce produit. Au rouge vif, le sulfate manganoux se décompose; on obtient de l'oxyde manganoso-manganique, et il se dégage de l'acide sulfureux, de l'oxygène et de l'acide sulfurique anhydre.

10) *Molybdénite*, MoS^2 . Chauffée jusqu'au rouge au contact de l'air, et maintenue ensuite à une chaleur faible, elle se transforme en acide sulfureux qui se dégage et en acide molybdique qui reste sous la forme d'aiguilles cristallines, pour autant que la température ne soit pas poussée jusqu'au point de fusion de cet acide. Lorsqu'ils sont encore chauds, ces cristaux sont jaunes; mais, par le refroidissement, ils deviennent blancs et translucides. A la température rouge, l'acide molybdique fond en un liquide brun jaunâtre et

se volatilise ensuite plus ou moins complètement à l'état de vapeurs blanches. L'acide molybdique étant très-facilement réductible par les gaz oxydables, lorsque la température n'est que faiblement surélevée et que les gaz réductifs réagissent sur cette substance, il se transforme en oxyde molybdique brun rougeâtre et fixe.

11) *Sulfure d'argent*, AgS , en forme de limaille ou obtenu artificiellement à l'état de poudre. Chauffé sous le moufle ouvert, à une température assez faible pour éviter toute agglutination ou fusion; il se transforme en acide sulfureux qui se dégage et en argent métallique. Celui-ci forme de petits grumeaux; son aspect est le blanc mat: broyé dans le mortier d'agate, il se laisse diviser et prend l'aspect métallique. Lorsque le sulfure d'argent est, en petite quantité, associé avec d'autres sulfures métalliques et particulièrement à ceux qui, lors du grillage, donnent des sulfates décomposables par la chaleur avec dégagement d'une portion de leur acide sulfurique libre, comme, par exemple, les sulfates cuivriques et zinciques; dans ce cas, il paraît que l'acide sulfurique mis en liberté réagit sur l'argent métallique pour le transformer en sulfate argentin. Nous reviendrons plus loin sur ce phénomène.

12) *Pyrite arsenicale*, $\text{Fe S}^2 + \text{Fe AS}$. Broyée et chauffée au contact de l'air, à la température du rouge obscur naissant, elle dégage, même avant que l'incandescence se produise, des vapeurs de sulfure d'arsenic. Lorsque l'incandescence se produit, elle se propage rapidement par l'oxydation des éléments de la substance. Il se dégage alors des acides arsénieux et sulfureux. Enfin, si l'on remue la masse à griller, la chaleur croît violemment, le volume des matières augmente et celles-ci se transforment en oxyde ferrique, qui, par le refroidissement, prend une couleur rouge. Soumis à l'analyse, ce produit se trouve contenir encore une petite quantité de sulfate et d'arséniate ferrique. Le premier de ces corps pourrait seul être décomposé par une élévation de température; mais l'arséniate n'est pas décomposable par la chaleur.

13) *Arséniure de fer*, $\text{Fe}^4 \text{As}^5$ et Fe As . Pulvérisé et soumis au contact de l'air à la température du rouge foncé naissant, il dégage rapidement des vapeurs d'arsenic. Il devient ensuite incandescent, se boursoufle et dégage alors beaucoup d'acide arsénieux et ordinairement une certaine quantité d'acide sulfureux, provenant de la présence, dans la substance, d'un peu de pyrite arsenicale. Lorsque le dégagement d'acide arsénieux a cessé et qu'on laisse refroidir le produit grillé, il prend une couleur rouge foncé et se trouve composé d'oxyde ferrique mélangé à une proportion sensible d'arséniate ferrique.

14) *Nickeline*, $\text{Ni}^2 \text{As}$. Pulvérisée et soumise, sous le moufle ouvert, à une faible température rouge, elle se transforme, avec un dégagement d'acide arsénieux et de sous-oxyde d'arsenic, en une poudre légère et volumineuse composée d'arséniate nickeleux basique, qui, par le refroidissement, prend une couleur jaune verdâtre.

15) *Speis de cobalt*, $(\text{Co}, \text{Ni}) \text{As}$. Pulvérisé et soumis dans un têt, sous le moufle ouvert, à une température rouge naissant, il se transforme, avec un vif dégagement d'acide arsénieux et de sous-oxyde d'arsenic, sans augmentation sensible de volume, en arséniates cobalteux et nickeleux basique, dont le mélange refroidi présente, suivant la plus ou moins forte proportion de sel nickeleux, une couleur variant du jaune verdâtre au rouge.

16) *Galène et arsenic métallique*. Ce mélange en proportion égale a été essayé en place du mélange de galène et de pyrite arsenicale que l'on a parfois à traiter dans les opérations métallurgiques. Pulvérisé et soumis dans le têt, sous le moufle ouvert, à la température rouge foncé naissant, il dégage de l'acide sulfureux et arsénieux et une quantité notable de sous-oxyde d'arsenic. La substance se transforme en une masse presque noire, coagulée, mais qui se laisse facilement réduire en poudre. Ce produit prend, par le refroidissement, une couleur jaune grisâtre foncée; il consiste en arséniate et sulfate plombique. Si l'on chauffe au

chalumeau, dans un tube ouvert aux deux extrémités, un peu de cette substance, elle se fond à la température rouge et paraît jaune foncé sur les bords; mais, par le refroidissement, elle prend un aspect opalin et translucide.

17) *Proustite*, 3AgS , AsS^5 . Pulvérisée, soumise dans un têt, sous le moufle ouvert, à une température croissant lentement jusqu'au rouge faible et remuée de temps en temps, elle dégage de l'acide sulfureux et arsénieux, ainsi que du sous-oxyde d'arsenic, et se transforme en une masse un peu poreuse mais en partie grenue, qui prend, par le refroidissement, une couleur brune et qui contient de petits filaments d'argent métallique. La poudre brune reste inaltérée par une chaleur plus intense et le produit final contient de l'arséniate argentique.

Si de temps en temps, pendant le grillage, on broie la matière dans un mortier de fer, pour détruire autant que possible les grumeaux qui pourraient se former par l'agglutination des parties déjà grillées; la séparation d'une partie de l'argent à l'état métallique n'a pas lieu et le corps est complètement transformé en arséniate argentique qui paraît indécomposable par l'action d'une température plus élevée.

18) *Argyritrose*, 3AgS , SbS^5 . Pulvérisée, soumise, dans un têt, sous le moufle ouvert, à une chaleur progressive jusqu'au rouge naissant et fréquemment remuée, elle dégage des acides sulfureux et antimonieux (oxyde antimonique) et se transforme en une masse assez fortement agglutinée qui, par le refroidissement, prend la couleur gris brunâtre foncé et contient de l'argent métallique en forme de filament. Une partie de ce produit, pulvérisée dans un mortier d'agate et chauffée, jusqu'au rouge, dans un tube ouvert sur la lampe à alcool simple, dégage encore quelque peu d'acide sulfureux et antimonieux et prend ensuite, par le refroidissement, une couleur gris brunâtre clair. La matière ainsi traitée paraît être un mélange d'antimoniate argentique avec un peu de sulfate argentique et d'argent métallique. Si la matière est souvent broyée dans

le mortier d'agate , pendant le grillage , le résultat diffère du précédent, en ce que, après le refroidissement, la poudre a une couleur comprise entre le brun clair et le gris jaunâtre ; elle est complètement privée d'argent métallique ; elle se montre tout à fait inaltérable à la température rouge ; mais par une chaleur plus intense , elle se sépare en argent métallique et en acide antimonieux qui se volatilise.

19) *Cuivre gris, fahlerz*, 4 (Cu^2S , FeS , ZnS), SbS^3 . Pulvérisé , soumis dans un têt, sous le moufle ouvert, à la température rouge faible, il dégage des vapeurs d'acide sulfureux et antimonieux (oxyde antimonique) avant même que d'être incandescent : il le devient de lui-même dès que l'oxydation de ses éléments commence, et dégage alors vivement de l'acide sulfureux et antimonieux en manifestant une tendance à s'agglutiner. La matière, broyée de nouveau dans un mortier et chauffée, ne dégage plus que peu de vapeur d'acide antimonieux, mais l'odeur d'acide sulfureux est encore forte. Le grillage se poursuivant, après une ou deux pulvérisations de la matière, celle-ci perd sa tendance à s'agglutiner, l'odeur d'acide sulfureux disparaît et le produit grillé prend par refroidissement une couleur vert jaunâtre foncé. Si on le traite à chaud par le chlorure hydrique, on obtient, d'une part, une solution verte dans laquelle on peut constater la présence des oxydes cuivrique, ferrique, zincique et de l'acide sulfurique ; d'autre part, il reste un résidu jaune aurore pâle qui, lavé, séché et calciné, prend une couleur brun jaunâtre clair, forme en poids environ le tiers du minerai grillé et se compose d'oxyde cuivrique et d'acide antimonique, associés sans doute à l'état d'antimoniote cuivrique.

20) *Galène*, PbS , et *Stibine*, SbS^3 . Ce mélange a été essayé à la place de la galène antimonieuse. Pulvérisé et soumis dans un têt, sous le moufle ouvert, à une température rouge obscur naissant, il dégage des acides sulfureux et antimonieux et se transforme, sans s'agglutiner, en une masse gris jaunâtre qui paraît consister principalement

en antimoniate plombique, mais qui fournit en outre, à l'analyse, l'indice d'une certaine teneur en acide sulfurique. Un peu de cette substance, placée dans un tube ouvert aux deux bouts et chauffé au chalumeau, jusqu'au rouge intense, fond complètement, et la substance fondue paraît, après refroidissement, opaque et d'une couleur jaune orange, sur les bords.

B, — DES CIRCONSTANCES QUE MANIFESTENT CERTAINS MINÉRAIS ET PRODUITS BRUTS, EN FRAGMENTS DE CASSAGE, LORSQU'ILS SONT SOUMIS AU GRILLAGE EN TAS OU EN STALLES.

Les matières grillées, à l'état de fragments de passage, en tas, en stalles ou dans un fourneau à cuve, donnent lieu à la formation des sulfates, arséniates, antimoniates et oxydes libres métalliques, de même que celles pulvérisées qui sont soumises au grillage au four à réverbère. Les substances soumises au grillage, à l'exception des minerais de fer, consistent généralement en une combinaison ou en un mélange de divers sulfures métalliques, ou de sulfure et d'arséniure, ou enfin, plus rarement, en une combinaison de divers arséniures métalliques. Les produits du grillage sont donc généralement, surtout lorsque la substance renferme une teneur notable de sulfure de fer, des oxydes métalliques libres accompagnés de plus ou moins de sulfates, arséniates et antimoniates métalliques. Quelquefois aussi, dans certaines circonstances, la substance grillée renferme des métaux réduits et libres.

Les sulfates qui accompagnent les oxydes métalliques libres sont le plus généralement les suivants ;

1) *Sulfate ferrique*. Il existe à une température assez basse; soumis à une chaleur plus intense, il se décompose d'abord en sulfate ferrique simple et ensuite complètement ou partiellement, suivant l'élévation de la température, en oxyde ferrique libre.

2) *Sulfate cuivrique*. Par une forte chaleur, il se décom-

pose plus ou moins complètement en oxyde cuivrique libre, ou, dans certaines conditions que nous exposerons plus loin, il donne du cuivre métallique.

3) *Sulfate plombique*. Une température élevée, lorsque son action n'est pas accompagnée de celle d'une substance réductrice, ne produit aucune modification dans sa composition.

4) *Sulfate zincique*. Il ne se décompose partiellement, pour donner de l'oxyde zincique libre, qu'à la température la plus élevée. Une partie reste à l'état de sulfate zincique basique.

5) *Sulfate manganoux*. Ce n'est qu'à la température la plus élevée qu'il se décompose en partie pour former de l'oxyde manganoso-manganique; la plus forte portion reste inattaquée.

6) *Sulfate argentique*. Il ne se forme que lorsque des sulfates métalliques, en se décomposant, fournissent une forte proportion d'acide sulfurique libre qui réagit sur l'argent métallique produit par le grillage des sulfures d'argent.

Les arséniates qui accompagnent le plus souvent les oxydes métalliques libres sont les suivants :

1) *Arséniates nickeleux ou cobalteux basiques*. Ils se produisent chaque fois que la substance grillée renferme des arséniures de nickel et de cobalt.

2) *Arséniate ferrique basique*. Il se forme, par exemple, lors du grillage des speis riches en fer.

Les antimoniates qui peuvent accompagner les oxydes métalliques libres sont les suivants :

1) *Antimoniate plombique*. Lorsque la substance contient, avec du sulfure, de l'antimoniure de plomb.

2) *Antimoniate cuivrique*. Lorsque la substance cuprifère grillée contient du sulfure d'antimoine.

3) *Antimoniate argentique*. Lorsque le minéral ou produit argentifère contient de l'antimoine sulfuré ou métallique.

La séparation à l'état métallique d'un métal non volatil,

le cuivre par exemple, ne se produit que lors du grillage en stalles plusieurs fois répété d'une substance à l'état de fragments. Elle est due à la réaction de l'oxyde libre formé sur le sulfure métallique, agissant de façon à produire, d'une part, de l'acide sulfureux et à mettre en liberté, d'autre part, le métal de l'oxyde et du sulfure. Quelquefois aussi l'argent se sépare à l'état métallique, mais seulement dans le cas où les sulfures auxquels son propre sulfure est associé ne sont qu'à un degré inférieur de sulfuration et ne sont pas mélangés à de l'arsenic ou à de l'antimoine. S'il se produit, par la décomposition de certains sulfates métalliques, un dégagement d'acide sulfurique, celui-ci réagit, comme nous l'avons déjà dit à propos du grillage des minerais pulvérisés, sur l'argent mis en liberté et le transforme en sulfate argentique. Dans toutes les circonstances, le mercure se sépare aussi de sa combinaison sulfurée à l'état métallique dès que le soufre de son sulfure est transformé en acide sulfureux, ou dès qu'il se trouve en présence d'un corps qui a pour le soufre une affinité plus puissante que la sienne; dans ces cas, il se dégage à l'état de vapeur.

III. — Principes sur lesquels repose la formation des acides sulfuriques, arsénique et antimonique, ainsi que des sulfates, arséniates, antimoniates et oxydes libres métalliques, lors du grillage, au fourneau à réverbère, des minerais et produits bruts pulvérisés. De la perte en argent et en or qui résulte du grillage.

A. — DE LA FORMATION ET DE L'ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE, AINSI QUE DES SULFATES ET OXYDES LIBRES MÉTALLIQUES, LORS DU GRILLAGE, AU FOURNEAU A RÉVERBÈRE, DES MINERAIS ET PRODUITS BRUTS PULVÉRISÉS, ET DE LA PERTE EN ARGENT ET EN OR QUI EN RÉSULTE.

D'après les exemples que nous avons cités plus haut, nos 1 à 11, il paraît très-probable que, lors du grillage des

sulfures métalliques, il se forme directement, au contact de l'air, non-seulement de l'acide sulfureux, mais encore de l'acide sulfurique. On sait cependant que le soufre à la température de 260° centigrades brûle dans l'air atmosphérique (1), et que, plongé dans ce gaz aussi bien que dans l'oxygène, il ne fournit, par sa combustion, que de l'acide sulfureux. On sait encore que si l'on fait, dans un tube de verre ou de porcelaine fortement échauffé, un mélange d'acide sulfureux avec de l'oxygène pur ou de l'air, on n'obtient pas d'acide sulfurique, mais qu'au contraire, lorsqu'on place les vapeurs d'acide sulfurique anhydre dans la même condition, elles se décomposent en acide sulfureux et oxygène. On doit donc estimer, d'après ces faits, que la formation de l'acide sulfurique, ainsi que celle des sulfates qui se manifestent lors du grillage des divers sulfures métalliques, résultent d'autres réactions particulières (2).

a. — RECHERCHES SUR LA FORMATION DE L'ACIDE SULFURIQUE ET DES SULFATES MÉTALLIQUES PAR LA COMBINAISON DU GAZ ACIDE SULFUREUX AVEC L'OXYGÈNE DE L'AIR, AU CONTACT DES CORPS FIXES OU RÉFRACTAIRES.

Nous prendrons d'abord pour base de nos recherches ex-

(1) L'air atmosphérique est, comme on le sait, formé de 210 parties en volume d'oxygène et de 790 parties d'azote; de plus, il contient sur 1,000 parties 2 à 4 d'acide carbonique et de la vapeur d'eau en proportion variable.

(2) Quoique la chimie ait constaté l'existence de sept combinaisons définies du soufre et de l'oxygène, qui sont :

1. L'acide sulfurique S O²
2. Id. sulfureux S O³
3. Id. dithionique S²O³
4. Id. dithioneux. S²O²
5. Id. trithionique S³O³
6. Id. tétrathionique S⁴O³
7. Id. pentathionique S⁵O³

les deux premiers, c'est-à-dire l'acide sulfurique et l'acide sul-

périmentales le phénomène connu en chimie, par lequel *l'affinité de deux corps gazeux est souvent excitée par leur contact avec certains corps fixes*. Nous observerons que, comme l'ont démontré plusieurs chimistes distingués, un mélange, en proportions convenables, de gaz acide sulfureux avec de l'oxygène ou de l'air atmosphérique, traversant un tube de verre ou de porcelaine chauffé au rouge-
faible, ne se transforme en acide sulfurique que pour autant que le tube contienne un corps fixe, poreux, et très-divisé, tel qu'une éponge ou une spirale de platine (1), de la pierre ponce réduite à l'état de grenaille (2), certains oxydes métalliques et même de la chaux qui se transforme en sulfate calcique (3); enfin que, dans ces conditions, le tube ne devient incandescent qu'aux points où sont déposées les substances divisées. Nous concluons de ces faits que vraisemblablement la formation de l'acide sulfurique, lors du grillage des minerais ou produits bruts essentiellement sulfurés, est due à des causes analogues. En effet, les conditions pour la combinaison de l'acide sulfureux, mis en liberté, avec l'oxygène, par un phénomène catalytique, sont ici complètement remplies par la circulation de l'air dans les interstices des fragments superposés des minerais ou des produits bruts. La formation de l'acide sulfurique par cette action est d'autant plus probable que, lors du grillage de certains sulfures, dont le métal est susceptible de plusieurs degrés d'oxydation, sous une température

fureux, jouent seuls un rôle dans les procédés de grillage parce que les autres acides du soufre se décomposent, sous l'influence d'une température élevée, en acide sulfureux et en oxygène ou quelquefois aussi en acide sulfurique, et ne peuvent, par conséquent, exister lors du grillage des sulfures métalliques.

(1) Poggendorf, Ann. der Physik. Chemie. Tome XXIV, page 611.

(2) Dingler, polytechnic Journal. Tome CIX, page 354.

(3) Erdmann's Journal fur prakt. Chemie. Tome LVI, page 184.

élevée, on n'obtient d'abord que l'oxyde au minimum d'oxydation, et ce n'est que plus tard que l'oxydation se complète. Le fer et le cuivre, par exemple, ne se transforment d'abord qu'en oxyde ferreux et cuivreux, et ne forment des oxydes ferriques et cuivriques que postérieurement.

Pour déterminer l'action catalytique qu'exercent à la température rouge les divers métaux qui se rencontrent le plus fréquemment dans les opérations métallurgiques et leurs oxydes, sur un mélange d'acide sulfureux et d'air sec ou humide, nous nous sommes servi d'un appareil à l'aide duquel nous faisons passer à travers un fort tube de verre, placé horizontalement, un courant d'air et de gaz acide sulfureux, préparé au moyen du cuivre et de l'acide sulfurique. L'air était extrait d'un gazomètre, et employé soit dans son état d'humidité, soit séché par son passage dans plusieurs tubes de verre contenant les uns de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique fumant, les autres du chlorure calcique. Avant que d'entreprendre nos recherches, nous nous sommes assuré de la convenance de l'appareil employé. Pour cela nous fîmes passer, dans le tube vide d'abord, puis contenant un fil de platine contourné en spirale et chauffé en un point jusqu'au rouge faible, un mélange de deux volumes d'acide sulfureux et de cinq volumes d'air. Dans le premier cas, la formation de l'acide sulfurique n'eut pas lieu; mais, en présence du fil de platine chauffé au rouge faible, il se manifestait, à l'extrémité ouverte du tube, des vapeurs d'acide sulfurique, aussi bien lorsque le mélange d'acide sulfureux et d'air était sec, que lorsqu'il était humide.

Cette expérience démontrait que l'appareil employé était convenable pour les essais projetés.

Chacune des substances à expérimenter, après avoir subi une pulvérisation aussi complète que possible, fut introduite dans le tube et placée de façon à former un petit tas à environ trois pouces de l'extrémité ouverte, puis chauffée

à l'aide d'une lampe à alcool à double courant d'air qui permettait de faire varier aisément la température. L'air qui pénètre dans les appareils de grillage, en grand, étant toujours chargé d'une certaine dose d'humidité et les produits gazeux de la combustion qui pénètrent dans le récipient de grillage, contenant également de la vapeur d'eau, nous avons d'abord fait une série d'expériences avec un mélange d'acide sulfureux et d'air humide. Ensuite, pour nous rapprocher des conditions dans lesquelles s'effectue le grillage, sans contact avec les produits gazeux de la combustion, c'est-à-dire du travail dans les fourneaux à moufles, nous avons essayé le mélange de gaz secs en présence de diverses substances. Après avoir été traitée de la manière indiquée ci-dessus, chaque substance a été essayée pour déterminer la proportion de sulfate soluble dans l'eau et d'acide sulfurique contenus, et, dans le cas où elle était à l'état de métal ou d'oxyde, pour déterminer son degré d'oxydation.

Les résultats obtenus par ces essais en petit, avec divers métaux et oxydes métalliques, ainsi qu'avec la chaux caustique et le sel de cuisine, en employant le mélange des gaz soit secs, soit humides, ont présenté entre eux une grande concordance. Voici ces résultats :

1) *Or et argent métalliques* à l'état de particules fines : chauffés jusqu'au rouge faible, ils déterminent la formation de l'acide sulfurique sans subir de modification.

2) *Fer métallique* préparé par la réduction de l'oligiste en présence de charbon de bois pulvérisé et imprégné d'une solution de carbonate potassique. Très-divisé et chauffé jusqu'au rouge, il devient rapidement incandescent ; lorsque le mélange d'acide sulfureux et d'air contient ce dernier en proportion convenable, le métal se transforme rapidement en oxyde ferroso-ferrique et en sulfate ferreux, tandis qu'on peut constater, à l'extrémité ouverte du tube, l'odeur d'acide sulfureux. Lorsque la quantité d'air introduite dans l'appareil est trop faible, la plus grande

partie du fer se transforme, avec une vive incandescence, en sulfure de fer simple, l'autre portion en oxyde ferroso-ferrique, et, en même temps, il se forme de l'acide sulfurique. La cause de ce phénomène, que nous étudierons particulièrement plus loin, est que la majeure partie de l'acide sulfureux se décompose en acide sulfurique et en soufre; celui-ci se combine avec le fer, tandis que l'acide sulfurique se dégage en grande partie dans l'atmosphère, une petite partie seulement agissant pour oxyder le métal.

3) *Oxyde de fer magnétique*, $\text{FeO}, \text{Fe}^2\text{O}^3$. Chauffé au rouge faible, il se transforme, en partie, en sulfate ferreux, et en partie, en sulfate ferrique; en même temps, on peut observer, à l'extrémité ouverte du tube, une faible odeur d'acide sulfureux et, autour de la substance, de l'acide sulfurique condensé. La solution par l'eau du sulfate formé laisse un résidu abondant d'oxyde ferrique, rouge, qui ne contient que très-peu d'oxyde magnétique inattaqué.

4) *Oligiste*, Fe^2O^3 . Chauffé jusqu'au rouge naissant, il détermine la formation de l'acide sulfurique, lequel, quand la température n'est pas trop élevée, se combine en partie avec l'oxyde ferrique; mais cette combinaison se détruit pour peu que la température passe au rouge intense, de telle sorte que la substance obtenue ne contient que peu de sulfate ferrique soluble par l'eau. Cependant, après le traitement du résidu par le chlorure hydrique, on peut encore constater dans la solution la présence d'une portion sensible d'acide sulfurique. Dans le tube on trouve de l'acide sulfurique condensé jusque près de l'extrémité ouverte.

5) *Cuivre métallique*, obtenu divisé par la cémentation. Il se transforme, au rouge naissant, en partie, en oxyde cuivreux et en sulfate cuivrique, tandis qu'à l'extrémité ouverte du tube on ne peut constater qu'une faible odeur d'acide sulfureux. L'essai n'a pas été poussé jusqu'à l'oxydation complète du cuivre.

6) *Cuivre oxydé rouge*, Cu^2O . Il se transforme rapidement,

au rouge naissant, en oxyde cuivrique; celui-ci passe lui-même à l'état de sulfate cuivrique, tandis qu'une très-faible partie seulement de l'acide sulfureux s'échappe dans l'atmosphère.

7) *Oxyde cuivrique*, CuO . Au rouge naissant, il se transforme en sulfate cuivrique, sans qu'on puisse observer, à l'extrémité ouverte du tube, l'indice d'un dégagement d'acide sulfureux ou d'acide sulfurique.

8) *Oxyde plombique*, PbO . Chauffé jusqu'au rouge faible, il se transforme en sulfate plombique, sans laisser d'acide sulfureux ou sulfurique libre.

9) *Oxyde zincique*, ZnO . Chauffé jusqu'au rouge faible, il se transforme en sulfate zincique, tandis que quelques vapeurs d'acide sulfurique se dégagent.

10) *Oxyde cobaltique*, $\text{Co}^{\circ}\text{O}^{\circ}$. Au rouge naissant, il se transforme en sulfate cobalteux, sans qu'on puisse observer un dégagement sensible d'acide sulfureux ou d'acide sulfurique.

11) *Oxyde nickeleux*, NiO . Au rouge naissant, il se transforme en sulfate nickeleux; il se dégage en même temps quelques vapeurs d'acide sulfurique.

12) *Oxyde manganoso-manganique*, MnO , $\text{Mn}^{\circ}\text{O}^{\circ}$. Au rouge naissant, il se transforme en sulfate manganoux, sans qu'on puisse observer un dégagement d'acide sulfurique libre.

13) *Chaux caustique*, CaO . A la température rouge, elle se transforme en sulfate calcique, sans qu'on puisse observer, à l'extrémité ouverte du tube, un dégagement d'acide sulfureux ou sulfurique.

14) *Sel de cuisine, sel gemme*, NaCl . Au rouge faible, lorsqu'il commence seulement à s'agglutiner, il se transforme en sulfate sodique, par l'élimination de son chlore.

De ces résultats de l'expérience, on peut conclure avec certitude au principe suivant: Lors du grillage de divers sulfures métalliques, la formation de l'acide sulfurique résulte de la combinaison de l'acide sulfureux, produit par la combustion du soufre des sulfures, avec l'oxygène de l'air introduit en excès, au contact de substances forte-

ment chauffées et poreuses. Une partie des oxydes métalliques déjà formés se combine avec cet acide sulfurique, pour autant que la température ne soit pas trop élevée et que l'oxyde métallique ait une affinité suffisante pour l'acide sulfurique.

On peut encore présumer que l'acide sulfureux résultant de l'oxydation des sulfures métalliques peut, dans certaines circonstances et particulièrement dans le cas où l'air n'existe qu'en quantité insuffisante, enlever, à certains oxydes métalliques avec lesquels il se trouve en contact, l'oxygène nécessaire pour sa transformation en acide sulfurique.

b. — RECHERCHES SUR LA FORMATION DE L'ACIDE SULFURIQUE ET DES SULFATES MÉTALLIQUES PAR LA COMBINAISON DE L'ACIDE SULFUREUX AVEC L'OXYGÈNE DE DIVERS OXYDES MÉTALLIQUES, LORSQUE L'AIR EN PRÉSENCE N'EST PAS SUFFISAMMENT ABONDANT.

Il est facile de s'assurer, par des essais en petit, du degré de fondement de l'hypothèse que nous venons de poser; comme quoi: lors du grillage, l'acide sulfureux peut enlever l'oxygène de certains oxydes métalliques pour former de l'acide sulfurique, alors que l'air atmosphérique en présence n'est pas suffisamment abondant.

On doit faire agir l'acide sulfureux sec sur les oxydes métalliques chauffés jusqu'au rouge naissant sans admission de l'air atmosphérique. Les essais faits de cette façon ont donné les résultats suivants:

1) *Oxyde cuivrique*, CuO . Au rouge naissant, il se transforme immédiatement en oxyde cuivreux qui, par refroidissement, prend une couleur rouge sale, et qui, traité par l'eau, fournit l'indice d'une proportion sensible de sulfate cuivrique. Pendant que le courant d'acide sulfureux sec agit sur l'oxyde cuivrique, il se dépose, à proximité de celui-ci, un sublimé de soufre; enfin, à l'extrémité

ouverte du tube, on constate un dégagement, non-seulement d'acide sulfureux, mais encore d'acide sulfurique.

2) *Oxyde plombique*, PbO . Chauffé jusqu'au rouge naissant, il devient rapidement de lui-même plus incandescent, s'agglutine, et, lorsque l'action de l'acide sulfureux se prolonge, il se forme autour de l'oxyde un sublimé de soufre qui enlève bientôt au premier son incandescence. Après le refroidissement, la masse agglutinée prend une couleur noire, qui devient grise après la pulvérisation dans le mortier d'agate. Ce produit consiste en un mélange de sulfure, de sous-oxyde et de sulfate de plomb. Pendant l'action de l'acide sulfureux, on peut observer, à l'extrémité ouverte du tube, l'odeur de cet acide, ainsi que l'existence de l'acide sulfurique.

3) *Oxyde ferrique*, Fe^2O^3 . Chauffé presque au rouge vif, il détermine la décomposition de l'acide sulfureux en acide sulfurique et en soufre; le premier se dégage, par l'extrémité ouverte du tube, en vapeur bien reconnaissable, tandis que le second forme un sublimé près de l'oxyde. Celui-ci paraît noir tant qu'il est encore chaud; mais après le refroidissement, il prend une couleur rouge. La masse consiste essentiellement en oxyde ferrique, mais elle contient des sulfates ferreux et ferriques mélangés.

4) *Oxyde zincique*, ZnO . A la chaleur du rouge faible, au point où il prend une couleur jaune, il détermine la décomposition de l'acide sulfureux en acide sulfurique et en soufre; celui-ci forme un faible sublimé, et l'oxyde zincique paraît n'éprouver aucune modification. Après le refroidissement, lorsqu'il a repris sa couleur blanche, on reconnaît cependant qu'il contient un peu d'acide sulfurique, et qu'en se dissolvant dans le chlorure hydrique, il donne lieu à un dégagement de sulfure hydrique. On peut en conclure qu'en même temps qu'une faible portion de l'oxyde se transformait en sulfate zincique, une autre partie, également faible, passait à l'état de sulfure zincique.

Non-seulement le résultat de ces expériences fait voir que le gaz acide sulfureux, mis à l'abri du contact de l'air et à la température du rouge sombre, en présence des oxydes métalliques facilement réductibles, se transforme en acide sulfurique, aux dépens de ceux-ci; mais encore il fait présumer que l'acide sulfureux, au contact des substances fixes, chauffées au rouge, peut se décomposer en acide sulfurique et en soufre.

C. — RECHERCHES SUR LA FORMATION DE L'ACIDE SULFURIQUE PAR LA DÉCOMPOSITION DE L'ACIDE SULFUREUX EN ACIDE SULFURIQUE ET EN SOUFRE, AU CONTACT DES CORPS FIXES, A L'ABRI DU CONTACT DE L'AIR.

Les expériences destinées à approfondir la question de la décomposition de l'acide sulfureux en acide sulfurique et en soufre, ont été faites en se servant successivement de métaux, de sulfates métalliques et de quelques substances non métalliques. Les résultats obtenus sont les suivants :

1) *Fer métallique.* Obtenu par la réduction de l'oligiste, dans un grand état de division. Chauffé au rouge naissant, en présence d'un courant d'acide sulfureux sec, il devient rapidement et de lui-même incandescent, et détermine une décomposition de l'acide sulfureux en acide sulfurique et en soufre. L'acide sulfurique se dégage à l'état de vapeur, tandis que le soufre se combine, en partie, avec le fer, et, d'autre part, forme dans le tube un sublimé qui devient noir à proximité du fer.

Lorsque l'essai est terminé et le tube refroidi, on trouve que la plus grande partie du fer est transformée en sulfure simple et qu'une certaine quantité est transformée en oxyde ferroso-ferrique, sans doute sous l'influence de l'acide sulfurique. Enfin, on reconnaît que la substance noire qui accompagne le sublimé de soufre est du sulfure de fer.

2) *Argent métallique.* Très-divisé et chauffé au rouge faible, il n'agit que faiblement pour décomposer l'acide

sulfureux. Celui-ci semble, pendant l'expérience, ne subir aucune modification ; mais lorsqu'on a laissé refroidir l'argent, on peut reconnaître, par l'analyse, qu'il contient une faible quantité de sulfate argentique.

3) *Cuivre métallique*. Obtenu divisé par la cémentation ; au rouge naissant, il devient de lui-même plus incandescent, ne détermine pas une décomposition marquée de l'acide sulfureux et paraît même sans action pendant l'expérience. Après le refroidissement, le métal présente encore sa couleur naturelle ; cependant, chauffé avec de l'eau distillée, il donne une faible solution de sulfate cuivrique ; d'où l'on peut conclure qu'il y a eu production d'acide sulfurique en quantité suffisante pour déterminer l'oxydation du métal et la formation du sel.

4) *Sulfure ferreux*, FeS . En poussière, chauffé au rouge faible, il détermine la décomposition complète de l'acide sulfureux en acide sulfurique et en soufre. L'acide sulfurique se dégage à l'état de vapeur. Le soufre se condense d'abord à peu de distance du sulfure, et devient ensuite noir du côté où il est à proximité de celui-ci. Après le refroidissement un anneau rouge indique la limite du sublimé de soufre. A l'analyse, on reconnaît que le sublimé noir est du sulfure de fer et la substance rouge de l'oxyde ferrique. Le sulfure ferreux est sans doute entraîné à se volatiliser avec la vapeur du soufre, et une partie du fer est oxydée par l'action de l'acide sulfurique (1).

5) *Sulfure zincique, blende jaune*, ZnS . Pulvérisé et chauffé au rouge, il ne détermine qu'une décomposition

(1) Cette hypothèse, ainsi que celle rapportée au n° 1 de ce paragraphe, est confirmée par le fait qui se produit lors de la fusion de minerais blendeux dans un four à cuve. Les vapeurs de soufre et de zinc, se trouvant en contact, forment, dans la partie supérieure du fourneau, des cadmies ordinairement cristallines et qui sont généralement plus ou moins ferrifères.

incomplète de l'acide sulfureux. Celui-ci s'échappe presque complètement sans subir de modifications, et le sublimé de soufre produit est insignifiant.

6) *Quartz*, SiO_2 . Tout à fait exempt de fer; pulvérisé et chauffé au rouge, il détermine d'abord la formation de l'acide sulfurique et d'un sublimé de soufre; mais plus tard, lorsque la température est soutenue au rouge, on n'observe plus qu'un dégagement d'acide sulfureux presque pur. En effet, l'acide sulfurique, ne se trouvant pas en présence d'un corps pour lequel il possède de l'affinité, est, aussitôt qu'il s'est formé, décomposé sous l'influence de la chaleur en acide sulfureux et en oxygène, ainsi qu'il arrive lorsque l'on fait passer de la vapeur d'acide sulfurique anhydre par un tube de porcelaine chauffé au rouge.

Les résultats de ces derniers essais confirment la présumption fondée sur les expériences précédentes, à savoir: que l'acide sulfureux pourrait se décomposer en acide sulfurique et en soufre sous l'influence catalytique d'un corps fixe au rouge. La tendance de l'acide sulfureux à se transformer en acide sulfurique paraît donc d'autant plus marquée, que même à l'abri du contact de l'air ou d'un oxyde facilement réductible, il se décompose en acide sulfurique et en soufre, par le seul contact d'une substance fixe chauffée au rouge et présentant des surfaces étendues.

Conclusions tirées des expériences précédentes sur la formation de l'acide sulfurique.

Toutes les circonstances dans lesquelles, lors du grillage des sulfures métalliques ou de leurs combinaisons, l'acide sulfurique peut se produire et par suite déterminer la formation des sulfates métalliques, peuvent se résumer dans les trois conditions suivantes :

1) L'acide sulfureux produit par l'oxydation des sulfures métalliques, en contact avec les oxydes métalliques formés

simultanément, se transforme en acide sulfurique aux dépens de l'oxygène de l'air atmosphérique destiné à l'oxydation des sulfures. L'acide sulfurique formé se combine avec les oxydes métalliques, pour autant que ceux-ci aient la propriété de former des sulfates à la température existante; dans le cas contraire, l'acide sulfurique se dégage à l'état de vapeur.

2) Si l'air introduit est en quantité insuffisante, l'acide sulfureux produit par le grillage, se transforme, en partie, en acide sulfurique aux dépens de l'oxygène des oxydes déjà formés et qui sont susceptibles d'être amenés facilement à un degré inférieur d'oxydation. L'acide sulfurique s'unit aux oxydes métalliques, ou, si la température est trop élevée, il se dégage.

3) Si l'acide sulfureux n'est pas en présence de l'air ou des oxydes métalliques facilement réductibles à un degré inférieur d'oxydation, de façon à pouvoir se transformer en acide sulfurique par sa combinaison avec de l'oxygène, il se décompose partiellement, au contact des substances présentes au grillage, en acide sulfurique et en soufre. Dans ce cas, non-seulement il se produit des sulfates, mais encore une partie des oxydes déjà formés se trouve ramenée à l'état de sulfure.

Chacun de ces trois cas peut se présenter simultanément lors du grillage au fourneau à réverbère d'un minerai ou d'un produit brut pulvérisé, consistant essentiellement en sulfures métalliques, particulièrement lorsque la charge est trop forte, c'est-à-dire lorsque la couche du minerai est trop épaisse, la température du fourneau trop basse et par suite le courant d'air proportionnellement faible.

Quoique l'air pénètre dans tous les interstices laissés libres aux gaz et que chacune des particules du sulfure puisse, au contact de l'oxygène de l'air, se transformer en oxyde et en acide sulfureux; cependant, la formation de l'acide sulfurique et des sulfates par la première des réactions ci-dessus désignées, se produira surtout sur les ma-

tières qui occupent la surface du tas, ou qui y sont amenées par le travail des outils, à cause de l'abondance de l'air sur ce point. Les deux autres cas de sulfatation se présenteront dans les parties de la charge qui sont recouvertes par d'autres, soit qu'elles aient été déposées dans cette position, soit qu'elles y aient été amenées dans le cours de l'opération. Dans cette condition les oxydes libres qui se sont formés à la surface de la couche sont ou réduits à un état inférieur d'oxydation, ou combinés à l'état de sulfates, ou enfin ramenés en partie à l'état de sulfures; suivant que l'acide sulfureux s'est suroxydé aux dépens des oxydes facilement réductibles, ou qu'il s'est décomposé, au contact des substances, en acide sulfurique et en soufre. Ces deux derniers cas se présenteront particulièrement lorsque l'on se sert, pour le grillage, d'un fourneau à réverbère qui, chauffé par un combustible solide flambant dont la flamme pénètre dans le récipient au grillage, ne possède pas une température suffisante pour déterminer la combustion rapide et complète des substances combustibles que renferment les produits gazeux du foyer.

d. — DU RÔLE QUE JOUE L'ACIDE SULFURIQUE LIBRE, PRODUIT EN EXCÈS OU PROVENANT DE LA DÉCOMPOSITION DES SULFATES, LORS DU GRILLAGE.

La formation directe, lors du grillage des sulfures métalliques, de l'acide sulfurique libre et sa production par suite de la décomposition que certains sulfates subissent à une température élevée, ont été démontrées par ce qui précède. Il reste encore à établir si le passage de cet acide libre sur les substances soumises au grillage ne peut pas y déterminer l'oxydation des sulfures métalliques non encore grillés et celle des métaux à l'état de corps simples, ou bien y produire la transformation de ces matières en sulfates, ou bien enfin amener sa combinaison avec les bases contenues dans la charge du fourneau à l'état de silicates ou de carbonates.

Cette question est d'autant plus intéressante que sa solution peut servir à établir les causes de la transformation rapide de certains sulfures ou oxydes métalliques et de la formation des sulfates manganoux, calcique et magnésique lors du grillage des minerais qui contiennent des carbonates de manganèse, de chaux, etc., ainsi que celles de la formation du sulfate aluminique lors du grillage du schiste aluminifère. Enfin, son importance augmente encore si l'on considère que, lors du grillage des matières argentifères, on a pour but de faire passer tout l'argent à l'état de sulfate argentique.

Recherches sur l'action des vapeurs d'acide sulfurique sur les métaux, les sulfures et les oxydes métalliques, à la température rouge.

Les expériences ont porté successivement sur des métaux à l'état de corps simples; sur divers sulfures métalliques; sur l'oxyde de fer magnétique qui, comme on le sait, dans les conditions ordinaires du grillage, ne passe que très-difficilement à l'état d'oxyde ferrique; enfin sur du silicate aluminique.

L'essai était conduit de la façon suivante: chacune des substances était mélangée à 2 et jusqu'à 3 fois son poids de sulfate ferrique neutre ($\text{Fe}^2\text{O}^3, 3 \text{SO}^3$), qu'on avait soin de priver préalablement de tout excès d'acide en le chauffant presque au rouge dans une capsule de platine. Le mélange était bien pulvérisé dans le mortier d'agate, puis introduit dans un creuset de porcelaine, maintenu ouvert; celui-ci était lui-même posé dans un creuset de platine et chauffé, à l'aide d'une lampe à alcool à double courant d'air, jusqu'au rouge modéré suffisant pour déterminer la mise en liberté de l'acide du sulfate ferrique. Pour déterminer si l'acide sulfurique exerce, à la température rouge, une action oxydante non-seulement sur le métal, mais

encore sur le soufre des sulfures métalliques, on prit pour réactif, dans les expériences relatives à ces sulfures, du sulfate aluminique neutre ($Al^2O^3, 3 SO^3$), parce que l'oxyde aluminique, soumis à la chaleur rouge et séparé de l'acide sulfurique, n'est pas, comme l'oxyde ferrique, susceptible d'être ramené à un état inférieur d'oxydation par les vapeurs de soufre qui se transforment en acide sulfureux. Les expériences ainsi modifiées étaient faites dans un tube de verre, très-peu fusible, fermé à l'un de ses bouts et entouré d'une feuille mince de platine.

Les résultats obtenus dans les essais, ainsi conduits, sont les suivants :

α) AVEC L'EMPLOI DU SULFATE FERRIQUE NEUTRE.

1) *Argent métallique*, très-divisé, obtenu par la cémentation. Il détermine un dégagement d'acide sulfureux et se transforme en sulfate argentique qui se dissout lorsqu'on traite par l'eau la masse refroidie. Celle-ci est de couleur rouge. La transformation de l'argent en sulfate est si complète que le résidu d'oxyde ferrique laissé par l'eau ne présente presque plus de particules d'argent métallique.

2) *Cuivre métallique*, très-divisé, obtenu par la cémentation. Il détermine un dégagement d'acide sulfureux et se transforme d'abord en oxyde cuivreux, ensuite en sulfate cuivrique, qu'on peut enlever en solution dans l'eau. Le résidu contient cependant encore de l'oxyde cuivreux libre et quelques particules de cuivre métallique.

3) *Fer métallique*, très-divisé. Il détermine un dégagement d'acide sulfureux, et, après avoir subi longtemps une chaleur rouge, il se transforme, ainsi que le sulfate mélangé, en oxyde ferrique.

4) *Sulfure ferreux*, FeS. Il détermine un dégagement d'acide sulfureux et se transforme, ainsi que le sulfate employé comme réactif, en oxyde ferrique de couleur rouge clair.

5) *Sulfure cuivreux*, Cu^2S , avec du *sulfure ferreux*, FeS . — *Matte cuivreuse*. — Ils déterminent un dégagement d'acide sulfureux et se transforment en oxyde et en sulfate cuivriques et en oxyde ferrique.

6) *Sulfure zincique* avec du *sulfure ferreux*, *blende noire*, $\text{FeS} + 3\text{ZnS}$. Ils déterminent un dégagement d'acide sulfureux et se transforment en oxyde ou en sulfate zinciques et en oxyde ferrique.

7) *Sulfure plombique*, *galène*, PbS . Il détermine un dégagement d'acide sulfureux et se transforme en sulfate plombique.

8) *Sulfure argentique*, AgS . Pulvérulent. Il détermine un dégagement d'acide sulfureux et se transforme en sulfate argentique.

9) *Oxyde ferroso-ferrique*, *minéral de fer magnétique*, FeO , Fe^2O^3 . Il détermine un dégagement d'acide sulfureux et se transforme complètement en oxyde ferrique rouge.

10) *Silicate aluminique*, *terre à porcelaine*, $3\text{Al}^2\text{O}^3$, 4SiO^2 + 6HO . Il se transforme en sulfate aluminique et en acide silicique libre sans donner lieu à un dégagement sensible d'acide sulfureux.

β) AVEC L'EMPLOI DU SULFATE ALUMINIQUE NEUTRE.

1) *Sulfure ferreux*, FeS . Il détermine la formation d'un faible sublimé de soufre et un dégagement abondant d'acide sulfureux et d'acide sulfurique dont une partie s'échappe à l'état de vapeur et une partie se condense dans le tube. Il se transforme complètement en oxyde ferrique.

2) *Sulfure cuivreux*, Cu^2S , avec du *sulfure ferreux*, FeS . — *Matte cuivreuse*. — Ils déterminent la formation de produits gazeux identiques à ceux formés en présence du sulfure ferreux, et ils se transforment en oxyde et en sulfate cuivriques et en oxyde ferrique.

3) *Sulfure zincique* avec du *sulfure ferreux*, *blende noire*, $\text{FeS} + 3\text{ZnS}$. Ils déterminent la formation de produits ga-

zeux identiques à ceux formés dans le cas précédent, et se transforment en oxyde et en sulfate zinciques et en oxyde ferrique.

4) *Sulfure plombique*, PbS. Il se transforme en sulfate plombique avec dégagement des mêmes produits volatils que dans le cas précédent.

5) *Sulfure argentique*, AgS. Il se transforme complètement en sulfate argentique avec dégagement des mêmes produits volatils que précédemment.

6) *Soufre* (1) à l'état de vapeur, en présence des vapeurs d'acide sulfurique. L'expérience a été conduite de la façon suivante :

Dans un tube de verre très-peu fusible et épais, long de 2 pieds environ et d'un diamètre intérieur de 3/8 pouce, fermé à une de ses extrémités, on introduisit une petite quantité de soufre en poudre; puis, au-dessus, on remplit le tube avec de l'asbeste, sur environ deux pouces de hauteur. On plaça ensuite, sur un pouce de hauteur, du sulfate aluminique neutre anhydre recouvert d'un peu d'asbeste, et l'on comprima quelque peu le tout. Enfin, la partie du tube correspondante au dépôt du sulfate fut entourée d'une feuille de platine. Le tube ainsi préparé fut placé presque horizontalement, mais cependant un peu penché vers son extrémité ouverte, au-dessus d'une lampe à alcool à double courant d'air, de façon à ce que le sulfate aluminique fût chauffé au rouge, pendant qu'à l'aide d'une lampe à alcool simple, on déterminait la vaporisation du soufre. Tant que les vapeurs du soufre pénétraient peu à peu dans le sulfate, il se formait non-seulement beaucoup d'acide sulfureux, mais il se condensait aussi à proximité de l'asbeste qui recouvrait les substances de l'acide sulfu-

(1) Le soufre chauffé avec de l'acide sulfurique donne lieu, comme on le sait, à un dégagement d'acide sulfureux.

rique anhydre ; c'était là la preuve que le dégagement de cet acide était suffisamment abondant. Du reste, en ce moment la formation d'un sublimé de soufre n'était pas appréciable. Plus tard, seulement, lorsque la plus grande partie de l'acide sulfurique du sulfate devait déjà être dégagée, une certaine quantité de vapeur de soufre passa inattaquée jusqu'au point où se trouvait l'acide sulfurique condensé, avec lequel il forma d'abord la combinaison bleue, bien connue en chimie. Celle-ci passa au vert et finalement au brun, c'est-à-dire à l'état le plus riche en soufre.

On peut conclure du résultat de ces expériences que l'acide sulfurique à l'état de vapeur agit comme oxydant sur les métaux et leurs sulfures portés à la température rouge, et que, lorsque cet acide est en quantité suffisante, il oxyde complètement les métaux, et forme, dans certaines conditions, des sulfates d'oxydes métalliques ; tandis que le soufre des sulfures métalliques est transformé plus ou moins complètement en acide sulfureux. Il faut aussi admettre que l'acide sulfurique, qui se produit lors du grillage au fourneau à réverbère des sulfures métalliques, a non-seulement une tendance à s'unir aux oxydes métalliques, mais encore une action oxydante sur les sulfures métalliques, ainsi que l'acide sulfurique mis en liberté par la décomposition des sulfates sous une température élevée. Cette action donne lieu à la formation, d'une part, d'oxydes libres ou de sulfates ; d'autre part, d'acide sulfureux qui se joint à celui résultant de la désoxydation de l'acide sulfurique. Si, pendant que ces réactions se produisent, l'air est introduit en quantité suffisante, il peut agir sur l'acide sulfureux et le transformer de nouveau en acide sulfurique, pourvu que les circonstances soient favorables et que l'acide sulfureux soit encore en contact avec les substances soumises au grillage. L'acide sulfurique nouvellement réformé peut, en traversant les matières, réagir encore comme oxydant sur les sulfures métalliques.

Il est facile d'expliquer, par ce qui précède, pourquoi certains sulfures, à un degré supérieur de sulfuration, mais dont les métaux forment des oxydes sans affinité pour l'acide sulfurique ou dont les sulfates sont facilement décomposables par la chaleur, sont plus aisés à griller rapidement que d'autres qui, cependant, sont à un degré moindre de sulfuration, mais fournissent des sulfates difficiles à décomposer.

Nous verrons plus loin, en étudiant la formation des acides arséniques et antimoniques, que l'acide sulfurique agit, lorsqu'il est en quantité suffisante, pour décomposer les arsénates et antimonates, et former des sulfates d'oxyde métallique.

e. — DU RÔLE QUE JOUE L'ARGENT CONTENU DANS LES SULFURES MÉTALLIQUES LORSQUE CEUX-CI SONT SOUMIS A L'OXYDATION PAR LE GRILLAGE. — PERTE EN ARGENT.

Lorsque les sulfures métalliques contiennent, soit du sulfure argentique qui, par le grillage, donne de l'acide sulfureux et de l'argent métallique (voir page 91), soit de l'argent natif; lorsqu'en outre, ils sont de nature à se transformer rapidement en oxydes libres, ainsi que la pyrite, par exemple, il paraît qu'une faible quantité de l'argent seulement passe à l'état de sulfate argentique. Cela tient à ce que l'acide sulfurique libre a trop de facilité pour agir comme oxydant sur les sulfures non encore attaqués.

Mais s'il s'est formé, pendant le grillage, des sulfates qui, à une température plus élevée et lorsque l'oxydation des sulfures est complète, laissent dégager la plus grande partie de leur acide, tels que, par exemple, le sulfate ferrique basique et le sulfate cuivrique; dans ce cas, si la quantité d'acide libre est suffisante et si la température n'a pas atteint le degré où le sulfate argentique est lui-même

décomposé (1), presque tout l'argent métallique est transformé en sulfate. Le sulfate zincique et le sulfate manganéux qui se forment, le premier lors du grillage peu actif des minerais blendeux, le second chaque fois que les sulfures contiennent du manganèse, sont susceptibles de se décomposer à une température élevée ; mais cette décomposition exige une chaleur si intense, surtout pour le sulfate manganéux, que dans ce cas l'argent métallique, qui se trouve en présence, ne peut être complètement transformé en sulfate argentique. En outre, lorsque cette combinaison s'est formée, les parties qui se trouvent en un point du fourneau où la température est la plus élevée, particulièrement près de l'autel, subissent une décomposition partielle, et l'argent métallique, mis en liberté, soumis à cette chaleur intense, peut se volatiliser et se perdre. C'est à cette cause qu'on doit attribuer les variations que présente la teneur en argent de la substance, en divers points du fourneau, variations assez sensibles pour qu'une prise d'essai moyenne ne puisse être faite qu'en mélangeant parfaitement toutes les portions de la charge et quelquefois même en broyant celle-ci complètement.

Relativement à la perte en argent par volatilisation, qui, comme la pratique l'a fait voir depuis longtemps, se présente lors du grillage au fourneau à réverbère des matières argentifères pulvérisées, il faut particulièrement observer que cette perte, rapportée à la quantité contenue de métal, est d'autant plus élevée que la couche des matières à griller présente plus d'interstices et que la teneur en argent est plus faible. Cette particularité a déjà

(1) Le sulfate ferrique basique se décompose à une température moins élevée que le sulfate cuivrique et le sulfate argentique. Ce dernier est de ces trois sulfates le plus difficile à décomposer par la chaleur.

été mentionnée par MM. de Tscheffkin (1), Winkler (2) et Lampadius (3). Enfin, MM. Malaguti et Durocher (4) ont établi par des expériences spéciales, faites principalement avec de la blende argentifère, que la perte en argent due à la volatilisation pouvait être très-considérable.

La perte en argent qui résulte des essais de grillage faits en petit dans un têt et sous un moufle, n'est pas identique à celle qui survient dans les procédés métallurgiques. En effet, dans ceux-ci l'acide sulfurique produit par la décomposition des sulfates possède une pression plus forte, et l'argent contenu à l'état métallique ne se trouve pas en présence d'une quantité d'air frais aussi considérable que dans le premier cas. Néanmoins, on peut, par ces expériences de laboratoire, démontrer que la volatilisation est une cause de perte, parfois considérable, de l'argent contenu dans les minerais ou produits bruts soumis au grillage dans un four à réverbère. Par des essais déjà anciens, nous sommes arrivés à établir les faits suivants : Un minerai pyriteux, par exemple, ne contenant pas de blende et à la teneur de 0.05 à 0.06 % d'argent, perd par volatilisation, lors de son grillage dans un têt sous le moufle, 1 à 10 % de son contenu en argent, suivant que le grillage se fait plus ou moins rapidement et à une température plus ou moins basse. La blende brune de même teneur, en argent, perd, au grillage, 15 à 66 % de son métal précieux, suivant que l'opération s'exécute en un temps plus ou moins court et à une température plus ou moins basse. Ces résul-

(1) Schrift über den Gold-und Silberverlust bei den Röstarbeiten. Traduit du russe, Weimar 1836.

(2) Erdmann's Journal für praktische Chemie. Tome I, pag. 467.

(3) Erdmann's Journal für praktische Chemie. Tome XVI, p. 204, et, neuere Fortschritte im Gebiete der gesammten Huttenkunde 1839, page 57.

(4) *Annales des Mines*. Tome XVII, 1850, page 17, etc.

tats concordent, du reste, avec ceux indiqués par Malaguti et Durocher.

Les faits constatés par l'expérience soulèvent une question comprenant deux propositions, savoir :

α) Comment se fait-il que des minerais de nature différente, mais de même teneur en argent, perdent des proportions différentes de ce métal, lors de leur oxydation par le grillage?

Et β) dans quel état l'argent se volatilise-t-il?

α. — RECHERCHES SUR LA PROPORTION D'ARGENT QUI SE PERD SUIVANT LES DIVERSES SUBSTANCES QUI L'ACCOMPAGNENT.

Pour résoudre la première question, nous avons exécuté une série d'expériences de laboratoire dont les résultats sont des plus intéressants. Nous avons expérimenté de la manière suivante : On fit un mélange de substance dépourvue d'argent dans la plupart des cas, avec une autre très-argentifère, de façon à obtenir un produit contenant de 1 à 2 % d'argent. La matière ainsi préparée fut placée dans un têt d'argile, puis introduite sous le moufle. Celui-ci était préalablement chauffé au rouge faible, et les ouvertures de tirage étaient partiellement bouchées, de façon à ce que le courant d'air intérieur fût très-modéré. Enfin, la température fut élevée graduellement jusqu'au point où le sulfate cuivrique subissait une décomposition lente.

Les divers corps qui furent successivement mélangés avec les substances argentifères sont : la *pyrite martiale*, la *blende noire*, divers *sulfates anhydres* et *oxydes métalliques* et le *quartz*; ce dernier à l'état de poussière fine.

Les substances argentifères employées étaient : le *sulfure argentinique* obtenu, très-divisé par la voie humide; la *proustite* et l'*argyrithrose* pulvérisés; l'*argent métallique* obtenu par la réduction du chlorure argentinique fraîchement précipité et bien lavé, ensuite porphyrisé dans un mortier de verre; le *sulfate argentinique*, AgO, SO^3 ; l'*arséniat argentinique*,

AgO , AsO_3 , et *l'antimoniate argentique*, AgO , SbO_3 , ces trois derniers préparés par la voie humide.

Le produit grillé a été traité suivant la méthode ordinaire d'essai des minerais par la voie sèche usitée en Saxe, c'est-à-dire fondu sous le moufle dans un creuset, avec des grenailles de plomb pur et, suivant les circonstances, avec un peu de borax. Le plomb argentifère obtenu sous la scorie bien fondue et parfaitement pure a été coupellé. Pour déterminer exactement la perte en argent résultant du grillage et compenser celle qui devait provenir de la coupellation, on a déterminé la teneur en argent de la substance à griller, en coupellant également celle-ci avec la même quantité de plomb pur; enfin, cette coupellation s'est faite sur la substance argentifère seule, ou sur le mélange préparé lorsque l'addition était de nature à contenir quelque peu d'argent.

Les résultats de ces expériences sont résumés dans le tableau suivant.

N ^{os} DE L'ESSAI	SUBSTANCES NON ARGENTIFÈRES SOUMISES A L'ESSAI.		SUBSTANCES ARGENTIFÈRES SOUMISES A L'ESSAI.		DURÉE ET TEMPÉRATURE DU GRILLAGE.		ARGENT OBTENU PAR LA VOIE SÈCHE PAR LA COUPELLATION AVEC 1000 UNITÉS (37 gr.5) DE PLOMB.		P. C. AU GRILLAGE.
	DÉSIGNATION.	POIDS. — UNITÉS A 0gr.0375	DÉSIGNATION.	POIDS. — UNITÉS A 0gr.0375	HEURES.	DÉGRÉ APPROXIMATIF DE LA TEMPÉRATURE.	POIDS. — UNITÉS A 0gr.0375.		
1	Pyrite martiale.	100	Sulfate argentique.	1.2	—	—	0.975	—	—
2	Idem.	100	Idem.	1.2	3/4	Rouge faible.	0.970	0.5	0.5
3	Idem.	100	Idem.	1.2	1 1/2	Rouge d'abord faible, puis vif.	0.950	2.0	2.0
4	Blende noire.	100	Idem.	1.2	—	—	1.030	—	—
5	Idem.	100	Idem.	1.2	3/4	Comme au n° 2.	0.970	5.8	5.8
6	Idem.	100	Idem.	1.2	1 1/2	Comme au n° 3.	0.880	14.5	14.5
7	Idem.	100	Proustite (3AgS, AsS ³).	1.6	—	—	1.020	—	—
8	Idem.	100	Idem.	1.6	3/4	Comme au n° 2.	0.985	3.4	3.4
9	Idem.	100	Idem.	1.6	1 1/2	Comme au n° 3.	0.870	14.7	14.7
10	Idem.	100	Argyrithe ^{1.000} (3AgS, SbS ³)	1.8	—	—	1.080	—	—
11	Idem.	100	Idem.	1.8	3/4	Comme au n° 2.	1.020	5.5	5.5
12	Idem.	100	Idem.	1.8	1 1/2	Comme au n° 3.	0.910	15.7	15.7
13	—	—	Argent métallique.	1.0	—	—	0.965	—	—
14	Sulfate ferrique.	50	Idem.	1.0	1	—	0.940	2.5	2.5
15	Idem.	50	Idem.	0.5	1	—	0.460	3.5	3.5
16	Oxyde ferrique pur.	50	Idem.	1.0	1	—	0.935	3.0	3.0
17	Idem.	50	Idem.	0.5	1	Rouge d'abord faible, ensuite plus vif.	0.460	3.5	3.5
18	Sulfate cuivrique.	50	Idem.	1.0	1	—	0.920	3.5	3.5
19	Idem.	50	Idem.	0.5	1	—	0.460	4.5	4.5
20	Oxyde cuivrique pur	50	Idem.	1.0	1	—	0.915	5.0	5.0
21	Idem.	50	Idem.	0.5	1	—	0.450	6.7	6.7
22	Sulfate zincique.	50	Idem.	1.0	1	—	0.910	5.7	5.7

N° DE L'ESSAI	SUBSTANCES NON ARGENTIFÈRES SOUMISES A L'ESSAI.		SUBSTANCES ARGENTIFÈRES SOUMISES A L'ESSAI.		DURÉE ET TEMPÉRATURE DU GRILLAGE.		ARGENT OBTENU PAR LA VOIE SÈCHE PAR LA COUPELLATION AVEC 1000 UNITÉS (37 gr.5) DE PLOMB.	P. C.
	DÉSIGNATION.	POIDS. — UNITÉS A 0 gr.0375.	DÉSIGNATION.	POIDS. — UNITÉS A 0 gr.0375.	HEURES.	DÉGRÉ APPROXIMATIF DE LA TEMPÉRATURE.	POIDS. — UNITÉS A 0 gr.0375.	
23	Sulfate zincique.	50	Argent métallique.	0.5	1	Rouge d'abord faible, ensuite plus vif.	0.450	6.5
24	Oxyde zincique pur.	50	Idem.	1.0	1		0.870	9.5
25	Idem.	50	Idem.	0.5	1		0.435	9.8
26	Quartz pulvérisé.	50	Idem.	1.0	1		0.830	13.5
27	Idem.	50	Idem.	0.5	1	0.420	13.5	
28	—	—	Sulfate argentique.	1.5	1	—	1.010	—
29	Oxyde ferrique pur.	50	Idem.	1.5	1	—	0.940	7.0
30	Oxyd* ferroso-ferriq.	50	Idem.	1.5	1	Comme aux n° 14 à 27.	0.900	11.0
31	Oxyde cuivreux pur	50	Idem.	1.5	1	—	0.930	8.0
32	Oxyde cuivreux.	50	Idem.	1.5	1	—	0.870	14.0
33	Oxyde zincique.	50	Idem.	1.5	1	—	0.830	18.0
34	Quartz pulvérisé.	50	Idem.	1.5	1	—	0.850	18.0
35	—	—	Arséniate argentique.	4.5	1	—	1.020	—
36	Oxyde zincique.	50	Idem.	1.5	1	Comme aux n° 14 à 27.	0.975	4.4
37	Quartz pulvérisé.	50	Idem.	1.5	1	—	0.975	4.4
38	—	—	Antimoniat* argentiqu*	2.7	1	—	1.000	—
39	Oxyde zincique.	50	Idem.	2.7	1	Comme aux n° 14 à 27.	0.950	5.0
40	Quartz pulvérisé.	50	Idem.	2.7	1	—	0.950	5.0

Observation. — Les mélanges d'oxyde zincique ou de quartz avec l'argent métallique et ses sels présentent, à la surface, après avoir été chauffés au rouge, une coloration en rose.

Nous pouvons tirer, des résultats consignés dans les tableaux ci-dessus, les conclusions suivantes, en réponse à la question que nous nous étions posée : expliquer les variations que présente la perte en argent, lors du grillage, de substances de même teneur, mais de nature différente.

1) La perte en argent est principalement due à une action *chimique*. Nous n'avons pas à nous occuper ici de la perte résultant de l'entraînement mécanique des particules métallifères. Cette perte, lorsque les minerais sont très-fins, peut être cependant assez élevée, mais elle est toujours proportionnelle à la quantité de minerai entraînée par le courant d'air et dont une partie est recueillie dans les chambres de condensation. Si l'on admet que l'argent dans un état quelconque peut être entraîné par les produits volatils qui se dégagent, principalement lorsque le grillage et, par suite, l'oxydation du sulfure métallique sont menés très-rapidement, la perte en argent qui se produit dans ce cas doit être considérée comme due exclusivement à une cause mécanique. Il paraît très-peu probable, néanmoins, que ce soit à cette action que doit être attribuée tout le déchet en argent qui se manifeste dans le grillage métallurgique. Nous ajouterons même que les résultats des expériences en petit ne permettent pas d'admettre cette hypothèse. Les essais mentionnés ci-dessus aux nos 16, 17, 20, 21, 24 à 27 et 29 à 34, dans le cours desquels la production de produits volatils a été nulle ou très-faible, indiquent avec certitude que l'argent lui-même possède la propriété de se volatiliser dans certaines conditions.

2) La perte en argent par volatilisation paraît se produire lorsque l'argent se trouve dans le minerai à l'état métallique, soit disséminé dans le minéral, soit provenant de la réduction de son sulfure, ou enfin de la décomposition de son sulfate. Cette perte est d'autant plus considérable que la substance est moins compacte, que ses particules ont moins de cohésion et qu'elle a moins de tendance à s'agglutiner, en un mot, que l'air a plus de facilité à pénétrer dans

sa masse, ainsi qu'on peut l'observer dans les cas des essais faits avec la blende, nos 5, 6, 11 et 12, avec l'oxyde zincique, nos 24, 25 et 33, et avec le quartz pulvérisé, nos 26, 27 et 34.

0,5 gramme d'argent métallique à l'état très-divisé maintenu sous le moufle, dans un creuset de porcelaine, pendant une heure, au rouge modéré, ne perd que 2,6 % de son poids. Le sulfate argentique, placé dans les mêmes conditions, ne perd que 1,6 %, et, après le refroidissement, la masse ne contient que des traces d'argent métallique.

3) La perte en argent croît avec la durée du grillage coïncidant avec une augmentation de la température, comme le prouvent les essais nos 3, 6, 9 et 12.

4) La perte en argent croît lorsque les oxydes ferroso-ferrique et cuivrique peuvent réagir sur le sulfate argentique qu'ils décomposent. — Essais nos 30 et 32.

5) La perte en argent est plus forte lorsque le métal est à l'état de sulfate, mêlé à des oxydes métalliques ou à du quartz, maintenu longtemps à la chaleur rouge, que lorsqu'il est placé dans ces conditions à l'état d'arséniate ou d'antimoniate argentique, ainsi que le prouvent les essais nos 29 à 40. La cause en est que le sulfate argentique, très-divisé, à la chaleur du grillage et au contact de l'air, se décompose en donnant de l'argent métallique avant que les deux autres sels argentiques et surtout l'arséniate subissent cette décomposition; une température plus élevée, au contraire, décompose très-rapidement l'antimoniate argentique et lentement les autres sels.

Quoique les causes énumérées ci-dessus semblent les principales de la perte en argent qui se produit, lors de l'oxydation, par le grillage, des matières argentifères, cependant il est très-probable qu'il en existe encore d'autres, qui ne pourraient, du reste, être déterminées que par une observation des faits qui se produisent dans la pratique et des expériences spéciales.

β. — RECHERCHES SUR L'ÉTAT DANS LEQUEL L'ARGENT
SE VOLATILISE.

Nous avons également fait usage de l'expérimentation pour résoudre la seconde des questions posées plus haut.

Les essais faits en vue de résoudre la question précédente ont démontré que la perte en argent était d'autant plus forte que la substance était moins compacte, et nous avons tenu compte de cette circonstance dans la conduite des recherches expérimentales relatives à notre dernière proposition. Celles-ci ont été pratiquées de la façon suivante :

1) 3 grammes d'argent très-divisé, préparé comme pour les expériences précédentes, furent mêlés très-soigneusement dans un mortier de verre avec du quartz pulvérisé. Le mélange fut introduit dans un tube de verre peu fusible de 2 pieds de long et de 1/2 pouce de diamètre intérieur, que l'on enveloppa d'une feuille mince de platine, au point où la matière était déposée, afin que son échauffement se fit plus régulièrement. Le tube fut placé horizontalement au-dessus d'une lampe à esprit de vin et chauffé, au point où se trouvait la substance d'essai, jusqu'au rouge modéré, tandis qu'un courant d'hydrogène sec, extrait d'un gazomètre, le traversait.

Quoique l'expérience fût prolongée dans ces conditions pendant une heure entière, de telle sorte que la quantité d'hydrogène employée s'éleva à environ 6 pieds cubes, on put constater que, contrairement aux prévisions, il ne s'était pas volatilisé d'argent.

2) Une expérience conduite identiquement à la précédente, mais en employant du gaz oxyde carbonique, fournit absolument le même résultat.

3) Par contre, un troisième essai fait dans les mêmes conditions, mais en se servant d'un courant d'oxygène, manifesta les phénomènes suivants.

Il se forma rapidement, à proximité de la substance et vers

l'extrémité libre du tube, une légère efflorescence, d'un corps de couleur bleu grisâtre, qui augmenta peu à peu et finit par occuper le tube sur quelques pouces de longueur; plus tard, la partie de ce sublimé qui avoisinait la matière d'essai forma un miroir métallique annulaire. L'expérience fut prolongée pendant une heure; le sublimé refroidi fut pulvérisé dans un mortier d'agate, et l'on put reconnaître qu'il se composait d'argent métallique; ce dont on s'assura, du reste, par l'analyse chimique. La partie du tube où la substance avait été déposée, était encore colorée en jaune variant du clair au foncé, par de l'oxyde argentique; enfin, la partie inférieure du dépôt de quartz, c'est-à-dire celle qui avait supporté la plus forte chaleur, était légèrement frittée et faiblement colorée en jaune.

4) Un mélange d'argent très-divisé et d'oxyde zincique calciné, expérimenté avec l'oxygène dans les conditions de l'essai précédent, donna les mêmes résultats, avec cette seule différence que le miroir métallique n'était pas aussi prononcé.

5) On fit encore une expérience avec l'oxyde argentique, afin de vérifier si celui-ci chauffé au rouge, en présence de l'oxygène, se transforme aussi rapidement en argent métallique qu'au contact de l'air atmosphérique. Pour cela on plaça environ 4 grammes d'oxyde argentique bien sec dans un tube de verre, entouré, comme précédemment, d'une feuille de platine, et, après y avoir fait circuler, pendant assez longtemps, un courant d'oxygène, on le chauffa jusqu'au rouge.

Aussitôt que la température s'éleva, l'oxyde argentique se réduisit rapidement en argent métallique, de même que s'il avait été soumis au contact de l'air. L'argent métallique très-poreux, résultant de la réduction, maintenu, pendant quelque temps, dans les conditions de l'expérience, forma au rouge faible un sublimé semblable à celui obtenu dans les essais précédents, quoique moins prononcé. Après l'expérience, le tube de verre montrait, au point où l'oxyde

avait été déposé, une coloration jaune due à de l'oxyde argentique.

Les trois dernières expériences ne laissent aucun doute sur la propriété que possède l'argent de se volatiliser à une température élevée, à l'état d'oxyde, qui, lorsqu'il subit ensuite un refroidissement, abandonne son oxygène. On peut aussi conclure de ces faits que, lors de l'oxydation par le grillage, outre la petite partie d'argent que l'on recueille dans les chambres de condensation, une portion de ce métal se volatilise, non pas à l'état métallique, mais à l'état d'oxyde, pour autant que la température ait atteint le rouge faible. L'oxyde argentique libre abandonne son oxygène à une température inférieure en se transformant en argent métallique; mais lorsqu'il est en suspension dans les produits volatils du grillage et de la combustion et dans l'air en partie décomposé, il est entraîné par ces gaz et se perd dans l'atmosphère, s'il ne rencontre pas, à sa sortie du fourneau, les circonstances favorables à sa condensation (1).

(1) Les résultats des trois dernières expériences fournissent aussi l'explication de plusieurs phénomènes dont les causes étaient encore problématiques, savoir : 1) Le rochage de l'argent. Gay-Lussac, le premier, émit l'hypothèse que l'argent possède la propriété, lorsqu'il est liquéfié et particulièrement pendant la coupellation, d'absorber l'oxygène de l'air et de le retenir en combinaison avec lui jusqu'à ce que la température s'abaisse. Si le refroidissement se fait assez lentement pour que la surface de la masse ne se solidifie pas avant l'intérieur, le dégagement de l'oxygène se fait sans laisser de trace; mais, dans le cas contraire, si la surface de l'argent se solidifie avant la partie intérieure, l'oxygène que celle-ci dégage par son refroidissement, réagit sur l'enveloppe solide et la brise en produisant le phénomène connu sous le nom de rochage. On n'est cependant pas encore parvenu à déterminer si l'oxygène est dans ce cas chimiquement combiné avec une partie de l'argent et si l'oxyde formé est réparti dans la masse, comme, par exemple,

On peut supposer, d'après ce que nous connaissons, que le sulfate argentique, à une température élevée, et après sa fusion, se décompose en argent métallique avec dégagement d'acide sulfureux et d'oxygène, et que, s'il se produit ensuite une perte en argent, elle est due à une nouvelle oxydation partielle de ce métal au contact de l'air. Cependant, dans le grillage métallurgique, il faut tenir compte de cette circonstance que l'oxyde argentique, formé à une température élevée, n'abandonne son oxygène qu'à une température plus basse, et, en outre, de ce que l'oxyde argentique possède, à une température élevée, une tendance, plus ou moins forte, à s'unir à d'autres substances. Ainsi, si le grillage d'une substance argentifère est déjà assez avancé pour avoir donné lieu à la formation du sulfate argentique et d'autres oxydes métalliques très-divisés et que l'on force la chaleur de façon à amener la décomposition du sulfate, on n'obtiendra pas, dans ces circonstances, exclusivement de l'argent, mais aussi une certaine

l'oxydure de cuivre dans le cuivre surraffiné. On ne connaît donc que le fait de l'affinité de l'argent, à une haute température, pour l'oxygène qu'il abandonne à une température inférieure. 2) Si l'on met de l'argent fin en fusion de façon à ce qu'il puisse absorber de l'oxygène et qu'on le coule ensuite en lingots minces de façon à déterminer un refroidissement très-brusque, une partie seulement de l'oxygène peut se dégager et la portion qui reste donne au métal une telle aigreur qu'il se fend ou même se brise par le martelage ou le laminage, tout à fait comme le cuivre rosette. On peut donc admettre par analogie que cette propriété est due à un mélange d'oxyde argentique. 3) Lorsque l'on fond au chalumeau de l'argent fin, placé dans une coupelle, et que l'on maintient pendant quelques temps le bouton métallique sous la flamme oxydante, le globe brillant se montre, en partie, recouvert par une croûte. Cette apparence est sans doute due à la formation d'oxyde argentique, qui, par le mouvement de rotation imprimé au bouton d'essai, vient à la surface, y perd une partie de son oxygène et forme un mélange d'argent et d'oxyde argentique, imparfaitement fondu et surnageant.

quantité d'oxyde argentique. Si celui-ci se trouve alors en contact avec des oxydes métalliques, tels que les oxydes cobaltique et zincique, ou avec d'autres substances, telles que le silicate aluminique et le quartz, pour lesquelles il a de l'affinité, il ne se réduira pas par le refroidissement à l'état d'argent métallique, mais il entrera en combinaison à l'état d'oxyde avec le corps en présence. Ce fait est démontré par l'altération que le tube de verre a éprouvé dans les trois derniers essais; il l'est encore d'une façon plus complète par les expériences suivantes.

On fait un mélange d'un oxyde métallique fixe, tel que les oxydes cuivrique, ferrique, plombique, etc., ou de quartz pulvérisé, avec du sulfate argentique dans la proportion de 10 : 1 en poids, et on le chauffe dans un têt d'argile sous le moufle, assez longtemps et assez fortement pour déterminer la décomposition complète du sulfate. La masse ordinairement poreuse obtenue par ce traitement est ensuite soumise à l'analyse de la façon suivante : On traite d'abord la substance par l'eau distillée bouillante, de façon à dissoudre le sulfate argentique qui aurait pu échapper à la décomposition. Le résidu en poudre fine est ensuite séché, puis attaqué, dans un verre de Berlin, au moyen de l'acide azotique concentré. On place le verre, recouvert incomplètement, sur le bain de sable, et l'on peut constater que le dégagement d'acide hypoazotique qui se produit est moins considérable que celui déterminé par la solution dans l'acide azotique chaud de l'argent correspondant à la proportion d'oxyde employé pour l'essai.

On peut encore se poser la question de savoir si l'oxyde argentique à l'état libre est volatilisable, ou si sa volatilisation exige sa combinaison préalable avec un autre corps. Malaguti et Durocher (1) supposent que la volatilisation de l'argent (à l'état métallique?) est favorisée par

(1) Ouvrage cité, page 118.

l'action mécanique du dégagement des vapeurs ; cependant les expériences qu'ils ont faites, en grillant lentement de la blende, dans une retorte, prouvent moins la validité de cette hypothèse que combien est faible la quantité volatilisée de la substance relativement à celle de l'argent perdu ; d'où l'on peut conclure que la perte de ce métal est surtout due à une propriété chimique. Si l'on admet que, lors de ces essais, l'argent contenu dans la blende grillée était à l'état de sulfate, soit dès l'abord, soit par suite de l'action de l'acide sulfurique provenant de la décomposition du sulfate zincique, et que, dans l'un ou l'autre cas, par une élévation de la température, le sulfate argentique ait été transformé peu à peu en oxyde ; il est alors probable que c'est ce dernier qui s'est volatilisé et qu'arrivé dans les parties froides de la retorte, il a abandonné son oxygène en se déposant sous la forme du sublimé d'argent métallique, observé. Que le dégagement simultané du gaz acide sulfureux et de l'oxygène ait favorisé la volatilisation de l'oxyde argentique, cela n'est pas douteux ; mais il ne l'aurait pas déterminé si l'oxyde argentique n'avait pas eu la propriété de se volatiliser à une température élevée.

On trouve la preuve de cette propriété de l'oxyde argentique, de se volatiliser à une température élevée, dans les expériences mentionnées ci-dessus et particulièrement dans celles où l'on a soumis à un courant de gaz oxygène et à la température rouge un mélange d'argent métallique avec de l'oxyde zincique ou du quartz porphyrisé. Si l'oxyde argentique formé ne s'était pas volatilisé de lui-même, mais avait été entraîné mécaniquement par le faible courant de gaz, il ne se serait pas déposé sur le tube, après la perte de son oxygène, sous la forme d'un miroir métallique. En outre, les particules très-fines d'oxyde zincique ou de quartz auraient été également entraînées, ce qui n'est pas arrivé. Néanmoins, l'enduit blanc grisâtre d'argent métallique observé sur le tube jusqu'à quelques pouces du mélange essayé, prouve que l'action du courant de gaz a coopéré à la volatilisation.

Si l'on rapporte ces résultats aux conditions du grillage métallurgique des minerais et produits bruts argentifères, on pourra conclure que la perte proportionnelle de l'argent due à des causes chimiques est d'autant plus élevée que la température est plus forte, que la substance est moins compacte et que l'oxyde argentique a moins d'affinité pour les corps en présence. Ces conclusions sont encore confirmées par la certitude que l'on peut avoir que la circulation de l'air dans les interstices des matières déposées sur la sole favorise la volatilisation de l'oxyde argentique qui s'est formé, soit par l'oxydation de l'argent métallique, soit par la décomposition du sulfate argentique.

f. — DU RÔLE QUE JOUE L'OR CONTENU DANS LES SULFURES MÉTALLIQUES LORSQUE CEUX-CI SONT SOUMIS A L'OXYDATION PAR LE GRILLAGE. — PERTE EN OR.

Lorsque les minerais ou produits bruts consistant essentiellement en sulfures ou sulfo-arséniures métalliques contiennent de l'or, soit associé à l'argent, soit isolé, ce métal reste à l'état de corps simple extrêmement divisé dans le produit du grillage, tandis que les autres métaux se transforment en oxydes, sulfates ou arsénates. En effet, à la température du grillage, l'or n'éprouve aucune action oxydante de la part ni de l'oxygène de l'air ni des vapeurs d'acide sulfurique libre.

Cependant, comme la pratique a pu le faire observer en plusieurs endroits, il se produit, lors du grillage métallurgique des matières aurifères, une perte en or qui peut être considérable et que de Tscheffkin estime même pouvoir s'élever dans certains cas à 100 % de la teneur. Nous avons fait à ce sujet diverses expériences analogues à celles que nous avons pratiquées pour déterminer les causes de la perte en argent lors du grillage. Pour cela nous avons

grillé, à des températures basses ou élevées, pendant des temps plus ou moins longs, des mélanges d'or métallique très-divisé, obtenu par précipitation au moyen du sulfate ferreux, ou de sulfures et arséniures métalliques riches en or, produits artificiellement, avec des minerais ou d'autres substances non aurifères. Les résultats de ces essais nous ont permis d'admettre que la perte en or ne se produisait que lorsque le grillage était conduit très-vivement et que les produits volatils du grillage entraînaient avec eux des particules d'or très-tenues. Winkler (1) a également démontré, par ses recherches, que la perte de l'or, lors du grillage de mélanges aurifères, n'était que très-faible.

Il est probable que lorsqu'on a cru observer une perte considérable de l'or par le grillage, on s'était fondé sur les résultats d'une prise d'essai moyenne imparfaite ou d'une détermination quantitative erronée du métal contenu dans le minerai grillé.

Aidarow, dans un mémoire sur la non-volatilisation de l'or, lors du grillage des mattes crues (2), fait observer la difficulté que présente la détermination précise de l'or par la voie sèche, c'est-à-dire par la fusion avec du plomb pur et la coupellation; difficulté résultant de la perte des particules d'or retenues mécaniquement par les parois du creuset où se fait la fusion, ou absorbées dans la coupelle. Quoique nous nous soyons assuré depuis longtemps que ces causes de déchet peuvent être rendues très-peu importantes par l'emploi des précautions convenables, il faut cependant, dans le cas qui nous occupe, tenir compte de la perte qui en peut résulter.

Quant à la possibilité d'essayer, par voie sèche sans perte

(1) Lampadius. Die neueren Fortschritte im Gebiete der gesammten Huttenkunde. Freiberg, 1839. Page 58.

(2) Bergwerksfreund, tome XVIII, page 1.

importante, en or ou en argent, des minerais auro-argentifères, nous nous en sommes assurés dès 1826 à 1829 en notre qualité d'essayeur et dans les circonstances suivantes :

L'administration royale des mines de Freiberg ordonna d'étudier tous les minerais argentifères soumis au travail métallurgique, dans le district, pour déterminer leur teneur en or et indiquer ceux qui étaient susceptibles d'être traités spécialement pour l'extraction de l'argent aurifère; elle ordonna également de fixer la teneur en or de chaque espèce de minerai à traiter au point de vue de ce métal. 2,560 quintaux de ces minerais, pour la plupart de nature pyriteuse, furent fondus spécialement en 110 postes et donnèrent 650 marcs 5 loth d'argent aurifère. Pour la détermination directe de la teneur en or, on prit un échantillon du poids de 1 livre sur chacun des 110 postes, et l'essai fut conduit comme suit :

Le minerai fut d'abord grillé dans un têt formé d'une forte tôle de fer relevée sur les bords et enduit d'une faible couche d'argile. Le grillage s'effectuait dans un fourneau de tirage et en remuant la matière avec précaution.

Le minerai grillé fut ensuite maintenu pendant deux heures dans un creuset couvert et placé dans un fourneau à vent, après avoir été mélangé avec une livre de plomb grenailé parfaitement exempt d'or et les fondants convenables à la nature du minerai. Le plomb auro-argentifère obtenu par cette opération et contenant encore des particules de sulfures métalliques, fut scorifié dans un têt sous le moufle et enfin le plomb riche en or et en argent résultant de cette scorification partielle fut coupellé dans une coupelle peu poreuse, faite de cendres de bois. L'argent aurifère fut traité deux fois par l'acide azotique, et l'or fut obtenu pur sous la forme d'un bouton, par la coupellation avec un peu de plomb. La teneur en or fut trouvée variable de 0.3 à 0.9 grains par marc (1/2 livre) d'argent fin; et l'ensemble des 2,560 quintaux de minerai, ou bien les

650 marcs 5 loth d'argent qu'ils contenaient, devaient renfermer 1 marc 3 loth 13.5 grains d'or.

Après la fusion des minerais et le traitement de tous leurs produits secondaires, la séparation de l'or contenu dans l'argent, fournit 1 marc 4 loth 4.5 grains du premier de ces métaux. Ce résultat coïncidait, comme on le voit, avec celui de l'essai en petit de la façon la plus satisfaisante.

g. — DU RÔLE QUE JOUE LE MERCURE CONTENU DANS LES SULFURES MÉTALLIQUES, LORSQUE CEUX-CI SONT SOUMIS A L'OXYDATION PAR LE GRILLAGE.

Lorsque le minerai soumis au grillage renferme du mercure à l'état de cinabre mélangé ou combiné à d'autres sulfures métalliques, comme par exemple, dans le cuivre gris mercuriel, le sulfure de mercure se transforme en acide sulfureux et en mercure métallique; parce que le mercure n'est pas oxydable à la température du grillage et que si l'oxyde s'était formé, il se décomposerait en mercure et en oxygène. D'après cela, le mercure contenu dans les minerais soumis au grillage, peut être recueilli à l'état métallique dans des condensateurs dont nous traiterons spécialement dans le 6^e chapitre.

Les conditions sont tout autres lorsque le mercure est à l'état de chlorure mercureux ou mercurique; ces corps se volatilisent avant que de se fondre, mais ils cèdent une proportion plus ou moins forte de leur chlore aux métaux ou aux sulfures métalliques en présence, tandis que le mercure se volatilise complètement à l'état métallique ou en partie à l'état de chlorure mercureux ou de sulfure. Les chlorures de mercure peuvent être complètement décomposés et le mercure volatilisé à l'état métallique par l'emploi des alcalis secs et fixes ou des terres alcalines.

h. — DE LA SUITE DES RÉACTIONS CHIMIQUES QUI SE MANIFESTENT LORS DE L'OXYDATION DES SULFURES MÉTALLIQUES SIMPLES OU COMBINÉS, PAR LE GRILLAGE AU FOURNEAU A RÉVERBÈRE.

Points de repère pour la détermination de ces réactions chimiques.

La solution de la question posée ci-dessus ne présente aucune difficulté. On peut s'appuyer, d'une part, sur les principes établis depuis longtemps pour expliquer les modifications que quelques sulfures métalliques subissent lors du grillage au four à réverbère; et l'on peut, d'autre part, y joindre les considérations tirées des résultats expérimentaux mentionnés ci-dessus, au sujet de la formation des acides sulfureux et sulfurique, ainsi qu'au sujet de l'action de l'acide sulfurique sur les métaux, les oxydes et les sulfures. Il faut encore, dans cette question, tenir compte des réactions des acides sulfureux et sulfurique sur le carbone et ses combinaisons avec l'oxygène et l'hydrogène, qui se trouvent dans les produits gazeux de la combustion et jouent dans le grillage, lorsqu'ils sont mis en contact avec la substance à traiter, un rôle qui doit être pris en considération.

Il ne nous reste donc, pour avoir tous les éléments nécessaires à la solution du problème que nous venons de poser, qu'à établir, tant par les faits déjà connus de la chimie que par les résultats d'expériences spéciales, le mode d'action des acides sulfureux et sulfurique sur le carbone et ses combinaisons avec l'oxygène et l'hydrogène.

Des transformations que subissent, à une température élevée, l'acide sulfureux et l'acide sulfurique formés lors du grillage métallurgique.

α) — DES TRANSFORMATIONS QUE SUBIT L'ACIDE SULFUREUX A UNE TEMPÉRATURE ÉLEVÉE.

1) L'acide sulfureux et l'oxygène de l'air se combinent

par un effet catalytique pour former de l'acide sulfurique (page 99).

2) L'acide sulfureux et les oxydes métalliques riches en oxygène se transforment réciproquement en acide sulfurique et en oxydes à un degré inférieur d'oxydation (page 104).

3) L'acide sulfureux seul, au contact d'une substance fixe réfractaire, se décompose plus ou moins complètement en soufre et en acide sulfurique (page 108).

4) L'acide sulfureux en présence de métaux très-divisés et des sulfures métalliques se décompose plus ou moins complètement en soufre et en acide sulfurique (pages 106 et 107).

5) L'acide sulfureux et l'acide carbonique n'ont pas d'action l'un sur l'autre.

6) L'acide sulfureux et l'oxyde carbonique dans la proportion atomique de 1 : 2, réagissant l'un sur l'autre, du soufre se sépare et de l'acide carbonique se forme; si les proportions des deux corps sont différentes, l'excès d'acide sulfureux ou d'oxyde carbonique reste indécomposé.

7) L'acide sulfureux et le carbone en proportions convenables forment de l'acide carbonique et du soufre. Un excès de carbone amène la formation d'oxyde carbonique.

8) L'acide sulfureux et l'hydrogène, dans la proportion atomique de 1 : 2 (l'hydrogène étant compté à l'état d'équivalent ou d'atome double), forment de la vapeur d'eau et du soufre.

9) L'acide sulfureux et le carbure hydrique au minimum de carburation (grisou), dans la proportion de 1 : 1, forment du soufre, de la vapeur d'eau, et de l'oxyde carbonique.

10) L'acide sulfureux et le carbure hydrique au minimum de carburation, dans la proportion de 3 : 2, forment également du soufre, de la vapeur d'eau, et de l'oxyde carbonique.

§. — DES TRANSFORMATIONS QUE SUBIT L'ACIDE SULFURIQUE A UNE TEMPÉRATURE ÉLEVÉE.

1) L'acide sulfurique, en présence des oxydes métalliques susceptibles de s'unir encore à une proportion d'oxygène, se transforme en acide sulfureux, et fait passer les oxydes à un état supérieur d'oxydation (page 113).

2) L'acide sulfurique, amené dans un espace étroit, chauffé au rouge, dans lequel il ne se trouve en contact qu'avec les parois qui limitent cet espace, traversant, par exemple, un tube de porcelaine chauffé au rouge, se décompose plus ou moins complètement en acide sulfureux et en oxygène (page 98).

3) L'acide sulfurique, en présence des métaux susceptibles de s'oxyder à une température élevée, cède à ceux-ci une partie de son oxygène et se transforme en acide sulfureux (page 112):

4) L'acide sulfurique, en proportion convenable, en présence des sulfures métalliques au minimum de sulfuration, leur cède un équivalent de son oxygène et les transforme en oxydes au minimum d'oxydation et en acide sulfureux, lui-même passe à l'état d'acide sulfureux. Si le sulfure métallique est au minimum de sulfuration, il se dégage en même temps des vapeurs de soufre (p. 112 et 113).

5) L'acide sulfurique et le soufre à l'état de vapeur, dans la proportion atomique de 2 : 1, forment de l'acide sulfureux. Lorsque la quantité d'acide sulfurique est insuffisante, une partie du soufre reste inattaquée (page 114).

6) L'acide sulfurique et l'acide carbonique n'ont pas d'action l'un sur l'autre.

7) L'acide sulfurique et l'oxyde carbonique, dans la proportion atomique de 1 : 1, forment de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique.

8) L'acide sulfurique et le carbone, dans la proportion atomique de 2 : 1, forment de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique.

9) L'acide sulfurique et le carbure hydrique au minimum de carburation, dans la proportion atomique de 1 : 1, forment du soufre, de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique.

10) L'acide sulfurique et le carbure hydrique au maximum de carburation, dans la proportion atomique de 3 : 2, forment du soufre, de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique.

i. — EXEMPLES POUR SERVIR A LA DÉTERMINATION DES RÉACTIONS CHIMIQUES QUI SE MANIFESTENT LORS DE L'OXYDATION DES SULFURES MÉTALLIQUES PAR LE GRILLAGE.

Comme exemples pouvant nous servir à établir quelles sont les réactions qui se produisent lors du grillage des sulfures métalliques pulvérisés, nous prendrons le traitement de ceux de ces corps qui sont le plus ordinairement soumis à ce genre de grillage, soit seuls, soit combinés entre eux.

1) *Sulfure ferreux* FeS. Ce sulfure forme le plus souvent une des parties essentielles des produits bruts, dans lesquels il est associé aux sous-sulfures de fer et de cuivre et aux sulfures plombique et zincique. A l'état très-divisé, et soumis à un grillage conduit judicieusement, c'est-à-dire à une température convenable pour déterminer l'oxydation du fer et du soufre par l'oxygène de l'air, il se transforme d'abord en acide sulfureux et en oxyde ferreux. Ces deux produits, en présence de l'air, éprouvent immédiatement une nouvelle transformation. L'acide sulfureux, sous l'influence du contact avec l'oxyde ferreux, passe plus ou moins complètement à l'état d'acide sulfurique, et l'oxyde ferreux passe presque en totalité à l'état d'oxyde ferroso-ferrique. Une partie de l'acide sulfurique formé réagit à son tour sur cet oxyde pour le suroxyder, et le transforme en oxyde ferrique en se réduisant lui-même à l'état d'acide sulfureux; en

même temps la portion d'oxyde ferreux, qui n'a pas été sur-oxydée, s'unit à une autre partie de l'acide sulfurique, pour former du sulfate ferreux. Cependant la température, qui était, au début du grillage, au rouge naissant, s'élève par l'effet de l'oxydation et atteint le point où le sulfate ferreux est décomposé. La moitié de l'acide sulfurique mis en liberté, cède un équivalent de son oxygène à l'oxyde ferreux qu'il transforme en oxyde ferrique en passant lui-même à l'état d'acide sulfureux.

Enfin, il se forme très-rapidement du sulfate ferrique simple, c'est-à-dire que 2 (FeO, SO^s) se transforme en Fe² O^s, SO^s + SO². Si l'on élève encore la température avec précaution, le sulfate ferrique simple, dont la base est peu énergique, se transforme graduellement, en perdant son acide, en oxyde ferrique libre. Les substances soumises au grillage sont devenues poreuses par l'effet du dégagement des gaz et de leurs modifications : si, dans cet état, on les remue souvent, à l'aide du râble, les vapeurs d'acide sulfurique qui se dégagent, déterminent l'oxydation des particules de sulfure non encore oxydées et de celles d'oxyde ferroso-ferrique. Celui-ci, en effet, se forme parfois par la réduction de l'oxyde ferrique, sous l'influence de la flamme réductante qui suit le chargement du foyer. L'acide sulfureux formé par cette réaction de l'acide sulfurique, se dégage, ou bien, s'il se trouve encore en présence de l'air au contact des substances soumises au grillage, il se transforme de nouveau en acide sulfurique et peut, dans cet état, réagir comme oxydant, s'il se trouve encore en présence de matières susceptibles d'oxydation.

On voit que, lors du grillage, la transformation en oxyde ferrique, du fer combiné au soufre, n'est pas due complètement à l'action directe de l'oxygène de l'air, mais aussi, en partie, à celle de l'acide sulfurique formé pendant l'opération. Par là s'explique le fait que : un sulfure de fer qui contient beaucoup de soufre et qui peut, par conséquent, donner lieu à la production de beaucoup

d'acide sulfurique, se transforme par le grillage, beaucoup plus facilement, plus rapidement et plus complètement en oxyde ferrique libre, qu'un sulfure à un état inférieur de sulfuration; tel que, par exemple, la matte crue, que l'on obtient lors de la fusion du minerai pyriteux argentifère, dont la composition est représentée par la formule $\text{Fe}^2\text{S} + \text{FeS}$, (page 86).

Nous ajouterons que, dans ce dernier cas, il est nécessaire de maintenir la température assez faible, au début du grillage, parce que la matte crue produit d'elle-même en s'oxydant une forte température rouge. Il faut aussi avoir soin que les produits gazeux de la combustion ne contiennent pas de gaz réductifs lorsqu'ils viennent en contact avec la matière à griller.

Lorsque le sulfure de fer à griller est à un degré supérieur de sulfuration, comme dans la pyrite martiale FeS^2 , une partie de son soufre se volatilise et vient au-dessus de la charge, brûler au contact de l'oxygène de l'air et se transformer en acide sulfureux. La combustion de cet excès de soufre produisant une chaleur plus intense que celle qui se dégage lors du grillage des sulfures simples, il se forme aussi une plus forte proportion d'acide sulfurique qui réagit fortement pour oxyder l'oxyde ferroso-ferrique produit. La petite quantité de sulfate ferreux qui s'est formée au début de la réaction, se transforme plus rapidement en sulfate ferrique simple, et celui-ci même passe plus promptement à l'état d'oxyde ferrique libre. Par suite, si l'on cherche, dans un but spécial, à obtenir par le grillage de la pyrite martiale des sulfates ferreux ou ferrique, il faut dans ce cas chauffer la pyrite dans un fourneau de calcination, de façon à sublimer son second équivalent de soufre et la ramener ainsi à la composition de la pyrite magnétique. Celle-ci, broyée et soumise à un grillage conduit avec beaucoup de circonspection, fournira une proportion de sulfate plus considérable que celle qu'on pourrait obtenir avec la pyrite martiale.

Ce que nous venons de dire s'applique au cas où le grillage des sulfures de fer pulvérisés s'effectue en présence d'une quantité d'air suffisante. Si le courant d'air était trop faible, la quantité d'acide sulfurique formé ne serait pas suffisante pour opérer la transformation complète de l'oxyde ferreux en oxyde ferrique, et l'on obtiendrait beaucoup d'oxyde ferroso-ferrique; celui-ci étant très-difficilement transformé en oxyde ferrique par la seule action de l'oxygène de l'air, le grillage non-seulement traînerait en longueur, mais encore ne produirait pas l'oxydation désirée.

Le grillage des sulfures de fer pulvérisés, qui ont la propriété de dégager d'eux-mêmes, par l'oxydation, une forte chaleur, peut se faire plus rapidement et avec moins de précaution dans un fourneau à moufle bien construit, où les produits de la combustion chauffent extérieurement le récipient de grillage; ou bien encore dans un four à flamme, chauffé par un combustible gazeux dont la combustion est complète dès son entrée dans le récipient de grillage, que dans un fourneau à réverbère, chauffé par la combustion, sur une grille, de la houille ou du lignite, surtout lorsque la température de ce dernier n'est pas suffisante pour déterminer l'oxydation rapide et complète des gaz réductifs qui pénètrent en grande quantité dans le récipient.

Si le sulfure de fer est argentifère, on pourra, par un grillage attentif, transformer plus ou moins complètement l'argent en sulfate; mais si l'opération est conduite de façon à amener la formation de beaucoup d'oxyde ferroso-ferrique, une partie de celui-ci peut réagir sur le sulfate argentique, le décomposer, et amener par là une perte plus forte de l'argent, sans que cependant la température soit trop élevée (page 124 au 4°).

Dans la plupart des cas, il n'est pas indispensable que le grillage d'un minerai ou d'un produit soit si complet, que toute la substance soit transformée en oxyde libre. Cette condition est cependant indispensable lorsqu'il s'agit du traitement d'une matière aurifère qui, après le grillage,

doit être traitée par le chlore gazeux pour fournir l'or à l'état de chlorure aurique. Dans ce cas, le grillage doit être conduit avec tout le soin possible; il doit être commencé à une température faible, augmentant vers la fin de l'opération, et ne nécessitant pas un courant d'air trop violent qui pourrait entraîner mécaniquement des particules d'or. Le produit grillé ne doit contenir aucune partie de sulfure de fer non oxydé, et tout le fer, même celui provenant de l'usure des appareils de broyage, doit être amené à un état d'oxydation assez élevé pour que le chlore ne puisse le modifier. Il faut enfin qu'il n'existe plus dans la substance d'oxysels métalliques, solubles dans l'eau.

Si les sulfures naturels, tels que la pyrite martiale et la pyrite magnétique, sont mélangés d'autres sulfures, tels que ceux de plomb, de cuivre, de nickel, etc., qui doivent être concentrés dans une matte crue par une fusion après un grillage, celui-ci ne doit pas être poussé assez loin pour que tout le sulfure de fer soit transformé en oxyde ferrique libre. Le produit grillé doit, au contraire, contenir une quantité de sulfure suffisante pour fournir une matte par la fusion. Si donc, lors de la fonte de concentration, on ne peut parer à un grillage trop complet en ajoutant, au produit grillé, une certaine quantité de pyrite crue; celle-ci ayant une très-grande tendance à se transformer en oxyde ferrique libre, même à une température rouge très-modérée, sous l'influence d'un courant d'air énergique, on doit alors conduire le grillage d'une tout autre façon que si l'on avait pour but une oxydation complète. Il faut, dans ce cas, sitôt que l'oxydation de la pyrite a commencé, diminuer le feu sur la grille, et intercepter, en partie, au moyen de tiroirs, le courant d'air qui pénètre dans le fourneau. Dans ces conditions on peut, en retournant la substance plus ou moins fréquemment, l'amener au degré désiré de grillage et l'on obtient un produit qui renferme un mélange d'oxyde ferrique, d'oxyde ferroso-ferrique, de sulfure de fer et les autres sulfures métalliques inattaqués ou oxydés partiellement.

2) *Sulfure cuivreux*, Cu^2S , pulvérisé. Grillé à une température ménagée jusqu'au rouge et fréquemment remué, il se transforme d'abord en acide sulfureux et en oxyde cuivreux. L'acide sulfureux sous l'influence catalytique, se suroxyde par l'oxygène de l'air et passe, en partie, à l'état d'acide sulfurique. Celui-ci réagit, en même temps que l'oxygène de l'air, sur l'oxyde cuivreux et sans doute aussi sur le sulfure non attaqué, et détermine leur oxydation. Une partie de l'oxyde cuivreux est transformée en sulfate cuivrique, et l'acide sulfurique est en partie ramené à l'état d'acide sulfureux. Celui-ci, s'il est encore en contact avec la matière à griller, se transforme de nouveau plus ou moins complètement en acide sulfurique aux dépens de l'oxygène de l'air, de même que celui formé directement par l'oxydation du sulfure.

La formation de ces produits se prolonge aussi longtemps que la substance contient une proportion sensible du sulfure inattaquée. Lorsque celui-ci n'existe plus et que tout l'acide sulfureux peut se transformer en acide sulfurique qui, avec l'oxygène de l'air, réagit comme oxydant, alors une forte portion de l'oxyde cuivreux formé se transforme en oxyde cuivrique libre et en sulfate cuivrique. Tant que l'acide sulfureux se produit en quantité sensible, l'oxyde cuivreux ne peut être complètement transformé en oxyde cuivrique parce que l'acide sulfureux possède la propriété de se transformer en acide sulfurique aux dépens de l'oxygène de l'oxyde cuivrique qu'il ramène à l'état d'oxyde cuivreux (page 104). C'est pour cette raison que, lorsque la période de désulfuration est terminée, c'est-à-dire, à l'instant où tout le sulfure de cuivre est oxydé, on trouve encore dans le produit grillé outre de l'oxyde et du sulfate cuivrique, 20 à 30 % d'oxyde cuivreux. Le sulfate cuivrique, dont la base est une des plus énergiques, ne se décompose qu'à une température élevée; dans ce cas, son acide se dégage en partie sans subir de modifications et en partie décomposé en acide sulfureux et en oxygène; enfin, l'oxyde cuivrique

reste libre. En ce moment la charge contenant encore une forte quantité d'oxyde cuivreux, celui-ci est transformé en oxyde cuivrique, par la réaction simultanée des vapeurs d'acide sulfurique et de l'oxygène de l'air. La partie restée libre de l'acide sulfurique se mêle aux produits gazeux de la combustion, absorbe la vapeur d'eau qu'ils contiennent, et se dégage à l'état de vapeurs blanches. Lorsque la température a été élevée graduellement, de façon à éviter l'agglutination de la substance à griller, le produit du grillage, conduit comme nous l'avons indiqué ci-dessus, ne contient plus qu'une très-faible proportion de sulfure inattaqué. Lorsqu'au contraire, la chaleur est trop intense au début de l'opération ou que la substance n'est pas remuée assez souvent, le sulfure cuivreux, qui est facilement fusible, s'agglutine, et l'on trouve dans le produit une proportion plus ou moins forte de grumeaux contenant encore du sulfure et de l'oxyde cuivreux. Il est facile de s'assurer de ce fait en attaquant le produit grillé par de l'acide sulfurique très-étendu qui dissout l'oxyde cuivrique et ne dissout ni l'oxyde cuivreux ni le sulfure.

Pour obtenir, par le grillage, la transformation du sulfure cuivreux en oxyde cuivrique, lorsque l'on emploie un fourneau où les produits volatils de la combustion sont en contact avec la charge, il faut que ces gaz soient autant que possible purgés de substances réductives susceptibles de ramener une portion de l'oxyde cuivrique déjà formé à l'état d'oxyde cuivreux.

Le sulfure cuivreux pur n'est que très-rarement soumis au grillage en grand, il se rencontre ordinairement, dans les opérations métallurgiques, associé à divers sulfures métalliques, et les mattes cuivreuses les plus pures sont elles-mêmes un composé de la formule $m \text{Cu}^2\text{S}$, F e S. Nous étudierons donc la question de savoir si la présence d'une certaine proportion de sulfure de fer a quelqn'influence sur la transformation par le grillage du sulfure cuivreux en oxyde cuivrique.

Nous avons vu (page 138) que le sulfure ferreux soumis au grillage se transforme déjà, à une température peu élevée, en oxyde ferrique et en une petite fraction de sulfate ferreux. Celui-ci, par l'effet de la chaleur que développe l'oxydation, se transforme en sulfate ferrique simple, lequel, lorsque la température s'élève encore, passe à l'état d'oxyde ferrique libre.

Ces faits peuvent donner *à priori* la solution de la question que nous venons de poser ; le sulfure ferreux mélangé au sulfure cuivreux, non seulement ne contrariera pas le grillage de celui-ci, mais encore le favorisera par l'action oxydante qu'exercera, sur le sulfure cuivreux, l'acide sulfurique mis en liberté par la décomposition du sulfate ferrique ; c'est, du reste, ce que fait voir la pratique.

Lorsque la matte cuivreuse est argentifère et doit être traitée par la méthode d'extraction de Ziervogel, le grillage doit s'effectuer au fourneau à réverbère et doit être conduit de telle sorte que le produit grillé contienne le fer à l'état d'oxyde ferrique, le cuivre à l'état d'oxyde cuivrique, et l'argent à l'état de sulfate argentique. Les conditions nécessaires pour atteindre ce but autant que possible sont les suivantes :

a) La matte doit être aussi exempte que possible de sulfures métalliques qui, comme le sulfure plombique, par exemple, se transforment en sulfates de nature à s'agglutiner et à empâter les particules d'argent. Elle doit être pure de sulfures donnant par la désulfuration des acides qui forment aisément des oxydes d'argent insolubles dans l'eau. Ce dernier cas se présente lorsque la matte contient une proportion sensible de sulfures d'arsenic ou d'antimoine, car l'arséniate et l'antimoniate argentiques formés au début du grillage, ne peuvent être, plus tard, complètement transformés en sulfate argentique.

b) La matte doit être aussi finement pulvérisée que possible ; cette condition peut être obtenue facilement par l'emploi des meules pour le broyage.

c) Le fourneau employé pour le grillage de la matte doit être de construction convenable. Sa température doit pouvoir être accrue progressivement ou diminuée lorsqu'elle s'élève par suite d'une oxydation trop rapide de la substance.

d) Lorsque le récipient de grillage est traversé par les produits gazeux de la combustion, ceux-ci doivent être purs de gaz réductifs ou de parties fuligineuses. L'action de ces substances serait de produire de l'oxyde cuivreux et de l'oxyde ferroso-ferrique qui, pendant le grillage même, réagiraient pour décomposer le sulfate argentique déjà formé (page 124 au 4^e). Enfin, lors de la solution, par l'eau, des produits grillés, l'oxyde cuivreux déterminerait la précipitation d'une partie de l'argent à l'état métallique.

e) Le grillage doit être prolongé à une température graduellement plus élevée jusqu'à ce que le sulfate cuivrique, dont la décomposition n'exige pas une chaleur aussi intense que celle du sulfate argentique, soit complètement transformé en oxyde cuivrique.

On s'assure du point qu'a atteint l'opération en prenant fréquemment, aux endroits les plus chauds du fourneau, des échantillons que l'on traite comme suit. On place la substance dans une capsule de porcelaine aplatie, on la mouille d'eau pure et l'on juge par l'intensité de la couleur bleue, qui indique la présence du sulfate cuivrique, de la durée qu'il faut encore donner au grillage. On peut enfin considérer l'opération comme terminée lorsque la prise d'essai donne une solution n'ayant plus qu'une légère teinte bleue, et qui, additionnée de quelques grains de sels de cuisine, fournit un précipité de chlorure argentique assez abondant relativement à la teneur de la matte. Si l'on prolongeait plus longtemps l'opération à la température de la décomposition du sulfate cuivrique, on déterminerait également une altération du sulfate argentique, car celui-ci n'est complètement indécompo-

sable à cette chaleur, qu'en présence de vapeurs d'acide sulfurique.

f) La charge doit, pendant l'opération, être remuée lentement, désagrégée et changée de position, car le fourneau présente, en certains points, particulièrement près de l'autel, une température plus élevée qu'en d'autres parties. Enfin, il faut répartir uniformément dans la masse les portions déjà grillées, c'est-à-dire celles qui contiennent déjà l'oxyde cuivrique libre et le sulfate argentique.

Lorsque toutes les conditions énumérées ci-dessus ont été remplies, la matte grillée débarrassée par un tamisage des grumeaux qu'elle pourrait contenir, est susceptible de donner, par l'eau, une solution dans laquelle l'argent passe d'une façon très-complète, eu égard surtout à la simplicité de l'opération. Cependant le grillage ne s'effectue pas sans occasionner une certaine perte en argent, due non-seulement à l'entraînement mécanique de particules de ce métal, mais encore à ce qu'il est impossible d'éviter qu'il ne se produise, en quelques points de la surface de la charge, une réduction du sulfate argentique et par suite la volatilisation d'une certaine quantité d'argent (page 130).

Cette perte peut s'élever à plusieurs centièmes de la teneur, pour une matte cuivreuse crue contenant $\frac{3}{1000}$ d'argent; quoique le fourneau soit muni d'un condenseur propre, non-seulement à recueillir les particules fines de la matte argentifère, mais encore à condenser autant que possible les vapeurs d'argent.

3) *Sulfure zincique*, ZnS , blende non ferrifère. Suffisamment pulvérisé, il se transforme d'abord à la chaleur rouge, en acide sulfureux et en oxyde zincique. Lorsque le grillage s'effectue à une température plus basse et que l'on remue moins fréquemment la substance de manière à ralentir l'oxydation et à modérer le dégagement d'acide sulfureux, une portion de celui-ci se transforme en acide sulfurique par un effet catalytique et aux dépens de l'air introduit dans l'appareil.

L'acide sulfurique s'unit en partie avec l'oxyde zincique pour lequel il a une grande affinité, surtout lorsque la couche des substances à griller est assez épaisse, et l'on obtient, outre l'oxyde zincique libre, une certaine quantité de sulfate zincique neutre ou basique (page 89). Une autre portion de l'acide agit, en présence de l'air, comme oxydant. Le sulfure zincique n'ayant aucune tendance à s'agglutiner, la température peut être élevée sans inconvénients et pour autant toutefois que la blende ne contienne pas d'argent ou d'autres substances utiles. Si donc on conduit le grillage à une température élevée et sous un courant d'air abondant, il se dégage beaucoup d'acide sulfureux, il se forme moins d'acide sulfurique et de sulfate, et d'autant plus d'oxyde zincique libre. Enfin, si la chaleur du fourneau a atteint le degré d'intensité nécessaire pour décomposer le sulfate zincique basique, non seulement il ne se formera guère de sulfate, mais ce qui s'en serait formé à une température plus basse se décomposera peut-être en partie. Dans ce cas, l'acide sulfurique mis en liberté agira comme oxydant sur le sulfure non encore attaqué, et l'on obtiendra de l'oxyde zincique presque pur.

Lorsque le sulfure zincique contient plus ou moins de sulfure de fer, comme, par exemple, dans la blende noire, $\text{FeS} + 3\text{ZnS}$, ce dernier se transforme par le grillage en oxyde ferrique libre, pour autant que la température ne soit pas trop élevée et que le courant d'air soit suffisant. Si, au contraire, la température est très-élevée, et la venue d'air trop faible, il se forme facilement de l'oxyde ferroso-ferrique dont la présence peut déterminer l'agglutination de la substance.

Des considérations précédentes, on peut conclure que, lorsque le grillage de la blende pure ou ferrifère pulvérisée s'exécute en vue de la réduction subséquente du zinc, il exige l'emploi d'un fourneau susceptible d'être porté à une température élevée et d'admettre une venue d'air considérable.

On se sert du fourneau à réverbère ordinaire chauffé par un combustible solide ou gazeux dans lequel les produits volatils de la combustion traversent le récipient de grillage et s'échappent avec les acides du soufre par une cheminée commune. Cependant, lorsque l'on veut utiliser, pour la fabrication de l'acide sulfurique, l'acide sulfureux produit par le grillage de la blende, on emploie aussi des fourneaux dont le récipient de grillage est chauffé extérieurement sans que les produits volatils de la combustion puissent se mêler aux acides du soufre (page 40 à 43). Si l'on veut utiliser tout l'acide sulfureux produit par le grillage de la blende, on emploie un fourneau divisé en séries de compartiments séparés par des parois peu épaisses et chauffés extérieurement. L'air nécessaire au grillage est introduit dans chaque compartiment au moyen d'une petite soufflerie. On maintient les ouvertures de chargement bien fermées, afin que l'acide sulfureux soit refoulé par l'orifice spécial, ménagé à la partie postérieure du récipient; les vapeurs acides sont ensuite conduites par un canal dans les appareils où s'effectue leur transformation en acide sulfurique. Il est nécessaire, pendant l'opération, de remuer la substance pulvérisée; on ménage pour cet usage, dans la porte qui ferme l'ouverture de chargement, un orifice suffisant pour que le manche d'un râble puisse y jouer aisément. Lorsqu'on ne s'en sert pas, l'outil est ramené contre la paroi extérieure du fourneau; de cette façon, sans rien changer, on peut aisément s'en servir, lorsqu'il en est besoin, pour remuer la blende.

Lorsque la blende est soumise au grillage, dans un four à réverbère, à l'état de fragments de la grosseur d'un pois ou plus forte, les réactions chimiques qui se produisent pendant l'opération, sont les mêmes que celles qui se manifestent lors du grillage de cette substance en fragments de cassage, en stalle ou dans un four à cuve. Nous étudierons plus loin ce cas particulier du grillage.

Nous avons vu (pages 118 et 120) que la blende argen-

tière soumise à un grillage prolongé ou trop vif, subissait une perte considérable en argent, surtout lorsque la substance était très-finement pulvérisée. Pour diminuer le déchet en argent, il faut limiter exactement la température au degré nécessaire, c'est-à-dire au rouge modéré.

4) *Sulfure plombique*, galène, PbS . Pulvérisé et chauffé avec précaution, il se transforme d'abord en oxyde plombique, du peut-être aussi en sous-oxyde, Pb^2O , et en acide sulfureux. Quoique l'oxydation du sulfure soit lente et par suite la production de l'acide sulfureux peu abondante, celui-ci, en présence de l'air, ne se transforme qu'en faible proportion, en acide sulfurique par l'action catalytique. Il faut attribuer ce fait au peu d'élévation de la température. L'acide sulfurique formé s'unit à une portion de l'oxyde plombique, ou, s'il se trouve en présence du sous-oxyde, il le transforme en oxyde plombique qui s'unit à l'acide sulfurique non décomposé. Le produit du grillage contient dans cet état beaucoup moins de sulfate que d'oxyde libre.

100 parties, en poids, de galène pure grillée complètement avec toutes les précautions désirables gagnent en poids 3 % et forment une masse jaunée clair composée de

66.3	d'oxyde plombique libre.
36.7	de sulfate plombique.

103.0

Lorsque la galène est mélangée à d'autres sulfures métalliques qui, lors de leur grillage, donnent lieu à un dégagement d'acide sulfureux, les résultats sont très-différents. Si l'on grille, par exemple, un mélange de 50 parties, en poids, de galène et 50 parties de pyrite en prenant toutes les précautions désirables, on trouve une perte en poids de 10 %, et la proportion de sulfate plombique contenue dans le produit est augmentée. La substance grillée est composée de

18.3 d'oxyde plombique libre.
38.5 de sulfate plombique.
33.2 d'oxyde ferrique.
90.0

Les proportions respectives de l'oxyde plombique et du sulfate plombique formés varient lorsque même il n'y a qu'une faible proportion de sulfures métalliques étrangers mêlés à la galène. Nous avons pu prendre à Bleiberg, en Carinthie, des échantillons d'un schlich de galène grillé sur la sole supérieure d'un fourneau double, et formant une masse en partie agglutinée, poreuse, gris clair. Celle-ci est, après un cassage, additionnée de charbon et soumise à la réduction pour plomb sur la sole inférieure du même fourneau. Les échantillons ont été soumis à l'analyse, après avoir été débarrassés complètement des grenailles de plomb métallique qu'ils contenaient et qui étaient dues, sans doute, à la double décomposition de l'oxyde par le sulfure plombique. Leur composition s'est trouvée être en poids :

15.4 d'acide sulfurique.
76.9 d'oxyde plombique.
5.4 d'oxyde zincique.
2.1 d'oxyde ferrique.
99.8

Si l'on suppose que par le grillage, qui, au Bleiberg, est conduit avec beaucoup de circonspection, l'oxyde zincique s'est uni à 2 % d'acide sulfurique, il reste 15.4 — 2 = 13.4 d'acide sulfurique qui doit être uni à l'oxyde plombique; 100 parties en poids de sulfate plombique contenant 73.6 d'oxyde plombique et 26.4 d'acide sulfurique, les 13.4 % d'acide sulfurique seront unis à une proportion d'oxyde plombique donnée par l'équation : 26.4 : 73.6 = 13.4 : x
d'où $x = \frac{73.6 \times 13.4}{26.4} = 37.4$ d'oxyde plombique. Cette quantité d'oxyde, unie à 13.4 d'acide, forme 50.8 % de sulfate plombique, et il reste 76.9 — 37.4 = 39.5 % d'oxyde plombique libre.

D'après ce calcul, la composition du schlich grillé peut être établie comme suit :

39.5	d'oxyde plombique libre.
50.8	de sulfate plombique.
7.4	de sulfate et d'oxyde zincique.
2.1	d'oxyde ferrique.
<hr/>	
99.8	

La présence dans le produit grillé des oxydes zincique et ferrique est due à celle de la blende et de la pyrite dans la galène. C'est à cette cause également qu'il faut attribuer la formation d'un excès de sulfate plombique. La blende et la pyrite renfermant, en effet, une plus forte proportion de soufre que la galène, elles donnent lieu à un dégagement abondant d'acide sulfureux qui se transforme, en partie, en acide sulfurique, lequel forme ensuite du sulfate plombique.

Le sulfate plombique, qui se forme lors du grillage, n'est pas décomposable par la seule action d'une chaleur plus intense. C'est là une circonstance qui, si elle est favorable dans certaines opérations métallurgiques, est, au contraire, préjudiciable dans d'autres. La décomposition du sulfate plombique, qui amène parfois la séparation du plomb à l'état métallique, ne peut s'obtenir sans l'addition de carbone; à moins qu'on ne mette en contact avec ce sulfate, à une température élevée, du sulfure plombique ou d'autres sulfures métalliques.

5) *Sulfure de bismuth*, bismuthine, $\text{Bi}^2 \text{S}^3$. Il se comporte, comme nous l'avons déjà vu (p. 89), d'une façon analogue au sulfure plombique. 100 parties, en poids, de sulfure de bismuth soumis au grillage donnent lieu à un dégagement d'acide sulfureux et fournissent une masse pulvérulente, gris clair, pesant 101.5, et composée de :

29.8	d'oxyde bismuthique libre.
71.7	de sulfate bismuthique simple.
<hr/>	
101.5	

Les réactions chimiques qui se produisent dans le grillage sont les mêmes que lorsqu'on traite la galène.

6) *Sulfure argentique*, AgS. Pulvérisé, il se transforme, déjà à la chaleur du rouge très-moderé, en acide sulfureux et en argent métallique. Celui-ci possède un état moléculaire tel qu'il se laisse aisément pulvériser dans le mortier. L'argent reste à l'état métallique parce qu'il n'est pas oxydable par la seule action de l'oxygène de l'air et parce que, à une certaine température, l'oxyde argentique perd son oxygène. Une partie de l'acide sulfureux à l'instant où il est encore en contact avec l'argent métallique se transforme, aux dépens de l'oxygène de l'air, en acide sulfurique; cependant celui-ci ne se produit pas en quantité suffisante pour déterminer l'oxydation du métal et le transformer en sulfate. La formation du sulfate argentique ne peut avoir lieu que lorsque la vapeur d'acide sulfurique se trouve en quantité notable en présence de l'argent métallique ou du sulfure argentique pulvérisé et chauffé au rouge (pages 112 et 113); dans ce cas, comme dans les réactions de la voie humide, l'oxyde argentique formé se combine immédiatement avec l'acide sulfurique.

Si dans la suite du grillage il se produit, à une température plus élevée, une décomposition partielle du sulfate argentique, soit par la réaction des oxydes qui sont susceptibles de se suroxyder, soit par suite de son extrême division dans la masse des oxydes et des substances terreuses, une partie de l'argent peut, dans ce cas, se perdre très-aisément par volatilisation (page 116, etc.).

7) *Sulfure de mercure*, HgS. Mélangé à des substances terreuses à l'état de cinabre et grillé dans un fourneau à réverbère, pour fournir du mercure métallique, comme, par exemple, on le fait à Idria, il est volatilisé sous l'action des produits gazeux de la combustion et en même temps décomposé en acide sulfureux et en mercure métallique par la réaction de l'oxygène de l'air. Les produits de cette décomposition sont, comme nous le verrons au 6^e chapitre,

amenés dans un condensateur spécial où le mercure métallique se dépose, tandis que l'acide sulfureux mêlé aux produits volatils de la combustion s'échappe dans l'atmosphère. Lorsque la quantité d'air introduite dans l'appareil de grillage n'est pas suffisante pour déterminer la décomposition complète des vapeurs du sulfure de mercure, une partie de celles-ci gagne le condensateur et se condense, avec le métal, sans subir de modification.

Il arrive que le sulfure de mercure est combiné chimiquement à d'autres sulfures métalliques, comme, par exemple, dans les fahlerz mercurifères dont la composition peut être représentée par la formule $4(\text{Cu}^2\text{S}, \text{FeS}, \text{HgS}, \text{ZnS})\text{SbS}^3$.

Dans ce cas, lors du grillage au four à réverbère, il se sépare dès les premiers instants, en outre des acides sulfureux et antimonieux, des vapeurs de mercure, pourvu toutefois que la venue d'air et la température soient suffisantes pour déterminer l'oxydation du sulfure de mercure. Lors du grillage des substances qui nous occupent, il est presque impossible d'obtenir tout le mercure contenu à l'état métallique, parce que la présence du sulfure d'antimoine exige que la température soit maintenue très-basse. Il est par suite plus convenable de griller ces minerais en stalles disposées pour recueillir le mercure, comme on le fait à Altwasser près de Schmölnitz en Hongrie, suivant un procédé dont nous nous occuperons dans le 6^e chapitre.

B.— DE LA FORMATION ET DE L'ACTION DE L'ACIDE ARSÉNIQUE ET DES ARSÉNIATES D'OXYDES MÉTALLIQUES LORS DU GRILLAGE DES MINERAIS ET PRODUITS BRUTS PULVÉRISÉS.

On sait que l'arsenic chauffé au contact de l'air, sans être fondu, se transforme en acide arsénieux ou, lorsque la température et la venue d'air sont insuffisantes, en acide arsénieux et en sous-oxyde d'arsenic. On peut aussi supposer, avec beaucoup de vraisemblance, en s'appuyant sur les

exemples cités plus haut (page 91, nos 12 à 15) que la formation de l'acide arsénique et des arséniate métalliques est due, comme celle de l'acide sulfurique et des sulfates, en partie à la combinaison de l'acide arsénieux avec l'oxygène de l'air, sous l'influence catalytique des substances soumises au grillage, ou avec l'oxygène de certains oxydes métalliques, et en partie à la décomposition de l'acide arsénieux en acide arsénique et en arsenic métallique. Nous avons fait plusieurs essais en petit pour nous assurer de l'exactitude de ces prévisions.

a. — RECHERCHES SUR LA FORMATION DE L'ACIDE ARSÉNIQUE PAR L'OXYDATION DE L'ACIDE ARSÉNIEUX AUX DÉPENS DE L'OXYGÈNE DE L'AIR.

On a procédé d'abord de façon identique à celle employée pour les recherches sur la formation de l'acide sulfurique (page 100). On a fait passer un courant d'acide arsénieux sur divers oxydes métalliques placés dans un tube de verre et chauffés jusqu'au rouge naissant. Après avoir laissé réagir les substances pendant un temps assez long, on a analysé directement les oxydes pour y constater la présence de l'acide arsénique. L'analyse des oxydes traités par l'acide arsénieux a été effectuée de la manière suivante : La substance fut mise en digestion avec de l'acide azotique très-étendu, la solution séparée du résidu, additionnée d'un excès de potasse caustique et chauffée assez longtemps pour déterminer la décomposition des sels métalliques. Dans d'autres circonstances, la matière d'essai fut attaquée directement par une solution étendue de potasse caustique. Après filtration, la solution potassique fut additionnée d'un léger excès d'acide azotique et de quelques gouttes d'azotate argentique; enfin la liqueur légèrement acide fut neutralisée par quelques gouttes d'ammoniaque. Dans ces conditions, la formation d'un précipité rouge d'arséniate argentique indiquait la présence de l'acide arsénique,

tandis qu'un précipité jaune d'arsénite argentique attestait celle de l'acide arsénieux.

Voici les résultats des expériences ainsi faites :

1) *Oxyde ferrique*, Fe^2O^3 . Se transforme en arséniate ferrique basique.

2) *Oxyde cobaltique*, Co^2O^3 . Se transforme en arséniate cobalteux basique coloré en rouge fleur de pêcher.

3) *Oxyde nickeleux*, NiO . Se transforme en arséniate nickeleux basique vert-pomme.

4) *Oxyde cuivrique*, CuO . Se transforme en oxyde cuivrique, contenant de l'acide arsénique. La couleur du produit est, en partie, noire et en partie verte.

5) *Oxyde plombique*, PbO . Se transforme en arséniate plombique basique, mélangé d'un peu de plomb métallique ; ce produit est gris jaunâtre après le refroidissement.

On peut conclure, des résultats de ces essais, que l'acide arsénieux est susceptible de se transformer en acide arsénique, en se combinant avec l'oxygène de l'air, au contact des oxydes métalliques.

b. — RECHERCHES SUR LA FORMATION DE L'ACIDE ARSÉNIQUE, SOIT PAR L'OXYDATION DE L'ACIDE ARSÉNIQUE, AUX DÉPENS DE DIVERS OXYDES MÉTALLIQUES, OU DE L'ACIDE SULFURIQUE DES SULFATES MÉTALLIQUES, SOIT PAR L'ACTION CATALYTIQUE DE CERTAINES SUBSTANCES FIXES ET, DANS LES DEUX CAS, A L'ABRI DU CONTACT DE L'AIR.

Nous avons fait une autre série d'expériences conduites de la manière suivante : On plaça dans un tube de verre, fermé à l'une de ses extrémités, de l'acide arsénieux en poudre que l'on recouvrit d'une quantité d'oxyde, égale ou double, suivant le volume de la substance dont on voulait essayer la réaction. On chauffa, à l'aide d'une lampe à alcool, d'abord la partie supérieure de la substance d'essai, puis l'acide arsénieux, de façon à déterminer la vaporisation de celui-ci, et le passage de sa vapeur à travers les interstices de la substance chauffée au rouge. On choisit pour

celle-ci divers oxydes ou sulfates métalliques et un corps oxygéné qui agit comme acide en présence des bases réfractaires et ne put ni abandonner de l'oxygène à l'acide arsénieux ni se combiner à l'acide arsénique, tel que la silice à l'état de sable fin.

Les essais et l'analyse des produits obtenus ont donné les résultats suivants :

1) *Oxyde plombique*, PbO . En proportion double, il se transforme en arséniate plombique basique et en sous-oxyde plombique avec un peu de plomb métallique. Lorsque l'acide arsénieux et l'oxyde plombique sont en proportions égales, le dernier se transforme très-rapidement en arséniate plombique et se fond avec la portion encore libre de l'acide arsénieux en un flux presque limpide, tandis que le sous-oxyde arsénique se dépose sur le verre, à une certaine distance du mélange liquide, en un sublimé brun noirâtre sans éclat. L'arséniate plombique fondu devient jaune et prend l'aspect vitrifié par le refroidissement. On le pulvérise dans le mortier d'agate et on l'attaque par l'eau bouillante. La solution limpide et exempte d'oxyde plombique, acidifiée par quelques gouttes d'acide azotique, additionnée d'azotate argentique et neutralisée par de l'ammoniaque, fournit un précipité rouge jaunâtre d'arsénite et d'arséniate argentique. D'où l'on peut conclure qu'en outre de l'acide arsénieux, il s'était formé de l'acide arsénique.

2) *Sulfate plombique*, PbO, SO^5 . Il se transforme, avec un dégagement abondant d'acide sulfureux et formation d'un sublimé d'acide arsénieux libre, en arséniate plombique que l'on peut réduire, au chalumeau sur le charbon, à l'état de plomb métallique avec dégagement de vapeur d'arsenic.

3) *Oxyde argentique*, AgO . Il se transforme en partie en arséniate argentique qui, par le refroidissement, prend une couleur rouge brunâtre, et en partie en argent métallique, tandis qu'une faible portion de l'acide arsénieux se sublimise.

4) *Sulfate argentique*, AgO , SO^5 . Il se transforme, avec un dégagement abondant d'acide sulfureux et sublimation de l'acide arsénieux inattaqué, en arséniate argentique qui, à une température élevée, se fond en une masse rouge brunâtre foncé, dont la surface présente un aspect cristallin.

5) *Oxyde cuivrique*, CuO . Il se transforme en oxyde cuivreux et en arséniate cuivrique basique, tandis qu'une portion de l'acide arsénieux se sublimise. La masse paraît rouge brunâtre, après refroidissement, et prend par la pulvérisation, dans le mortier d'agate, la couleur rouge clair.

6) *Sulfate cuivrique*, CuO , SO^5 . De couleur blanche. Il se transforme rapidement, avec un vif dégagement d'acide sulfureux et sublimation de l'acide arsénieux indécomposé, en arséniate cuivrique qui, par le refroidissement, prend une couleur bleu verdâtre.

7) *Oxyde nicleux*, NiO . Il se transforme très-rapidement en arséniate nicleux basique qui, par le refroidissement, prend une couleur vert-pomme. La réaction est accompagnée d'une augmentation du volume de la substance et de la sublimation d'une partie de sous-oxyde arsénique brun noirâtre sans éclat, et d'un peu d'acide arsénieux en partie vitrifié et en partie cristallisé.

8) *Sulfate nicleux*, NiO , SO^5 . De couleur brun clair. A la chaleur rouge faible, il se transforme très-rapidement en arséniate nicleux basique, qui, par le refroidissement, prend une couleur jaune verdâtre. La réaction est accompagnée d'un dégagement d'acide sulfureux et de la sublimation de l'acide arsénieux inattaqué.

9) *Oxyde cobaltique*, Co^2O^3 . Il se transforme rapidement en arséniate cobalteux basique de couleur rouge fleur de pêcher, après le refroidissement; en même temps, il se forme un sublimé de sous-oxyde arsénique brun noirâtre, contenant une petite quantité d'acide arsénieux en partie vitrifié et en partie cristallisé.

10) *Sulfate cobalteux*, $\text{CoO}, \text{SO}^{\circ}$. De couleur rouge clair. A la température du rouge naissant, il se transforme en arséniate cobalteux basique, de couleur bleu rougeâtre après le refroidissement. En même temps, de l'acide sulfureux se dégage et un sublimé d'acide arsénieux non attaqué se dépose.

11) *Quartz*, SiO° . Pulvérulent et ne contenant aucun oxyde métallique. Il détermine la décomposition de l'acide arsénieux. On obtient un sublimé de sous-oxyde arsénique et d'acide arsénieux; celui-ci en partie vitrifié et en partie cristallisé. Chacun des grains de quartz était recouvert d'un enduit vitreux, et la poudre était agglutinée en une masse compacte. Ce produit, traité par l'eau bouillante, fournit une solution qui, acidifiée par l'acide azotique et additionnée d'azotate argentique, ne donna par l'ammoniaque que les indices de la présence de l'acide arsénieux. Sans doute l'acide arsénique formé, ne trouvant pas de base avec laquelle il pût se combiner, a été décomposé par la chaleur en acide arsénieux et en oxygène.

Conclusions tirées des résultats des expériences précédentes sur la formation de l'acide arsénique.

Les résultats expérimentaux consignés ci-dessus démontrent quatre principes, savoir :

α) L'acide arsénieux a la propriété de se transformer, à une température élevée, en acide arsénique aux dépens des oxydes métalliques facilement réductibles, et l'acide arsénique forme lui-même des arséniates d'oxydes métalliques. Cela est démontré par les essais nos 1, 2, 5 et 9.

β) L'acide arsénieux, à une température élevée, se transforme aisément en acide arsénique aux dépens de l'acide des sulfates métalliques. Dans ce cas, les sulfates sont transformés en arséniates. Cela est démontré par les essais nos 2, 4, 6, 8 et 10.

γ) L'acide arsénieux, à une température élevée et au

contact des oxydes métalliques qui ne peuvent lui céder de leur oxygène, se décompose en acide arsénique et en sous-oxyde arsénique. Dans ce cas, l'acide arsénique se combine avec les oxydes métalliques, tandis que le sous-oxyde se sublimise. Cela est démontré par les essais nos 7 et 9.

3) L'acide arsénieux, à une température élevée et au contact des corps fixes qui ne peuvent ni lui céder de l'oxygène ni se combiner avec l'acide arsénique, se décompose également en acide arsénique et en sous-oxyde arsénique, comme le démontre l'essai n° 11.

Si l'on observe toutes les circonstances dans lesquelles l'acide arsénique et les arséniates peuvent se former lorsque l'acide arsénieux à l'état de vapeur se trouve en contact avec des oxydes libres ou des sulfates métalliques et si l'on remarque le fait que les oxydes cobalteux et nickелеux se combinent aussi avec l'acide arsénieux (1), on peut affirmer que, lors du grillage des arséniures ou des sulfo-arséniures métalliques, on obtiendra toujours, en outre d'une proportion plus ou moins forte d'oxydes libres, des arséniates métalliques du moment où les oxydes métalliques qui se produisent sont susceptibles de se combiner avec l'acide arsénique ou l'acide arsénieux, et cela quand même l'accès de l'air serait très-restreint.

En revanche, beaucoup d'arséniates métalliques peuvent être décomposés par l'acide sulfurique et transformés en sulfates lorsque l'acide sulfurique en excès réagit. L'arséniate argentique, par exemple, peut être aisément transformé en sulfate argentique par l'acide libre provenant de la décomposition d'un sulfate métallique par la chaleur ou

(1) Si l'on scorifie, par exemple, dans un têt d'argile sous le moufle, une combinaison de $(Ni, Co)^4, As$ avec du borax, et que l'on pousse l'opération assez loin pour que tout l'arséniure de cobalt soit détruit, celui-ci se transforme en $4CoO, AsO^2$ et passe en cet état en combinaison avec le borax.

résultant de l'oxydation de l'acide sulfureux par un effet catalytique. Dans ce cas, l'acide arsénique se volatilise en se décomposant plus ou moins complètement en acide arsénieux et en oxygène.

c. — DES RÉACTIONS CHIMIQUES QUI SE MANIFESTENT LORS DE L'OXYDATION PAR LE GRILLAGE, DES ARSÉNIURES MÉTALLIQUES PULVÉRISÉS.

Lorsqu'un arséniure métallique soumis au grillage contient plus d'arsenic qu'il n'est nécessaire pour former de l'acide arsénique en quantité suffisante pour saturer les oxydes métalliques produits par le grillage, d'abord à l'état d'arsénites, puis à celui d'arséniates; il se produit de l'acide arsénieux en telle quantité qu'une portion de celui-ci, déjà combinée ou encore en contact avec les oxydes métalliques, se transforme en acide arsénique aux dépens de l'oxygène de l'autre portion. Le sous-oxyde arsénique qui résulte de cette réaction, et qui est à l'état de vapeur, se transforme plus ou moins complètement, au contact de l'air, et pour autant que la température soit suffisamment élevée, en acide arsénieux qui, joint à celui déjà formé en excès, se dégage.

Si, au contraire, l'arséniure contient une proportion d'arsenic précisément suffisante ou trop faible pour former des acides arsénieux ou arséniques en quantités convenables pour la transformation des oxydes métalliques libres en arsénites ou en arséniates basiques; dans ce cas, aussitôt que l'arsenic est transformé en acide arsénieux et les métaux en oxydes, le premier se suroxyde aux dépens de l'oxygène de l'air et se transforme plus ou moins complètement en acide arsénique qui forme des arséniates basiques. Ce cas se présente notamment lors du grillage du sulfure de nickel et de cobalt de la formule $(Ni, Co)_4As$: soumis au grillage à une température croissant dès l'abord jusqu'au rouge vif, il donne un arséniate basique de la formule $9(Ni, O, Co)AsO^3$; le dégagement des vapeurs d'acide arsénieux et de sous-

oxyde arsénique libres est en même temps très-faible. L'arséniure Ni^4As grillé séparément donne une poudre vert grisâtre volumineuse ; Co^4As se transforme par le grillage en une poudre violette foncée sans que son volume augmente sensiblement.

Les combinaisons naturelles d'arsenic avec le nickel ou le cobalt qui contiennent plus de 4 équivalents du second pour 1 du premier, pulvérisés et soumis au grillage, donnent de l'arsenic métallique aussi longtemps qu'ils ne sont pas ramenés à la composition d'un arséniure à 4 équivalents de métal. L'arsenic mis en liberté se transforme, lorsque la température est suffisante, en acide arsénieux qui se dégage; ensuite se produit seulement l'oxydation du restant de l'arsenic et du métal.

Il se forme des arsénites nickелеux ou cobalteux. L'acide arsénieux se transforme, soit en acide arsénique aux dépens de l'oxygène de l'air, soit en acide arsénique et en sous-oxyde arsénique par décomposition; et lorsque la proportion de nickel est considérable, il se forme des arséniates à 9 équivalents de base 9 (NiO , CoO) AsO^5 : chacun de ces sels est composé de 74.61 % de NiO et 25.39 de AsO^5 ou 74.58 de CoO et 25.42 de AsO^5 . Si l'on grille un sulfure de cobalt exempt de nickel, il est difficile d'obtenir un arséniate de la forme 9 CoO , AsO^5 ; il se forme ordinairement un sel basique de composition variable qui contient une proportion d'acide arsénique un peu plus forte que celle indiquée par la formule ci-dessus.

Les arséniures métalliques, qui donnent par le grillage des oxydes qui n'ont que peu ou point de tendance à se combiner sous une température élevée avec les acides arsénieux ou arséniques, se transforment presque exclusivement en oxydes libres. Lorsque le grillage des arséniures métalliques donne des oxydes susceptibles de se combiner, à une température élevée, avec l'acide arsénieux ou l'acide arsénique, ce dernier se forme; mais lorsque la substance est remuée par le travail des outils et que cet acide vient

en contact avec des arséniures non encore attaqués, il leur cède de son oxygène et se transforme de nouveau en acide arsénieux qui se volatilise. Le même cas se présente encore, lorsque les oxydes formés par le grillage sont à un degré inférieur d'oxydation et sont susceptibles de se suroxyder aux dépens de l'acide arsénique. L'oxyde ferreux, par exemple, au contact de l'acide arsénique, se transforme en oxyde ferrique, tandis que l'acide passe à l'état d'acide arsénieux.

Par suite, l'arséniate ferreux qui se produit lors du grillage des arséniures de fer est détruit par une élévation de température, parce que l'oxyde ferreux se transforme en oxyde ferrique aux dépens de l'acide arsénique qui est ramené à l'état d'acide arsénieux libre. Si cependant on ne détermine pas la décomposition complète de l'acide arsénique, une portion reste combinée avec de l'oxyde ferrique, et l'on trouve encore dans le produit grillé, en outre de l'oxyde ferrique libre, une certaine proportion d'arséniatè ferrique indécomposable à la chaleur rouge.

La formation des arséniates d'oxydes métalliques, lors du grillage des arséniures, ne peut être bien étudiée que lorsque l'on opère sur des arséniures de nickel ou de cobalt; il est plus difficile de l'observer lors du grillage des arséniures de fer ou d'autres métaux, parce qu'ils sont mêlés ou combinés avec des sulfures. La combinaison de sulfuré et d'arséniure de fer, connue sous le nom de pyrite arsénicale, donne lieu à un dégagement d'acides sulfureux et arsénieux. Elle se transforme, comme nous l'avons dit (page 91), en oxyde ferrique libre. Celui-ci contient cependant une faible proportion de sulfate et d'arséniatè ferrique, parce que la quantité des acides sulfurique et arsénique qui, au début du grillage, se combinent avec l'oxyde ferreux, ne peut être complètement détruite par l'oxydation de l'oxyde ferreux aux dépens de ces acides.

Quoique étranger à notre sujet, nous mentionnerons ici un phénomène tout particulier qui repose sans doute sur la

formation d'un arséniate nickeleux. L'arséniure de nickel à 4 équivalents de métal Ni'As est une combinaison définie constante qui, fondue avec ses surfaces bien découvertes au contact de l'air, ne perd aucune proportion d'arsenic; cependant, lorsqu'on le fond, soit sous le moufle, soit au chalumeau sur un support de charbon, avec addition d'une très-petite quantité de verre boracique, et qu'ensuite on le laisse refroidir dans l'air, il dégage, à l'instant où il passe de l'état liquide à l'état solide, un peu de sous-oxyde arsénique reconnaissable à son odeur. Ce phénomène est dû, sans doute, à ce qu'il se forme à la surface découverte du métal encore liquide une petite quantité d'arsénite nickeleux; l'acide arsénieux de cette combinaison se transforme aux dépens de l'air, tant que la température est suffisamment élevée, en acide arsénique, qui combiné à l'oxyde nickeleux, se transporte de la surface à la périphérie de la perle boracique. Au moment de la solidification, lorsque la température s'abaisse, il se produit une décomposition de la petite quantité d'acide arsénieux qui existe à l'état d'arsénite nickeleux, sur le bouton métallique, en acide arsénique et en sous-oxyde arsénique. Celui-ci se dégage en manifestant son odeur caractéristique, tandis que l'acide arsénique forme un arséniate nickeleux basique. Il faut encore observer que la petite quantité d'arséniate nickeleux basique qui se forme pendant que l'arséniure est encore fluide et qui surnage sur le borax, se trouve ramenée par le charbon du support à l'état d'arséniure qui se réunit à la masse principale, tandis que la petite quantité d'arséniate qui se forme plus tard, reste, à la surface, bien reconnaissable à sa couleur vert pomme.

d. — DU RÔLE QUE JOUE L'ARGENT CONTENU DANS LES ARSÉNIURES MÉTALLIQUES LORSQU'ILS SONT SOUMIS À L'OXYDATION PAR LE GRILLAGE. — PERTE EN ARGENT.

Les arséniures de nickel, de cobalt et de fer sont les plus

importants parmi les arséniures métalliques argentifères qui sont soumis à un grillage industriel au four à réverbère en vue de l'extraction des métaux qu'ils contiennent. L'argent y existe, soit à l'état de combinaison, soit mélangé à l'état de sulfure argentique associé à des sulfo-arséniures. On les obtient à l'état de minerais naturels ou bien à l'état de produits bruts à retraiter. Les premiers sont principalement la smaltine et la nickeline et d'autres combinaisons analogues parfois argentifères. Les derniers sont quelques speis, par exemple : Le speis cobaltique qui se dépose dans les pots lors de la fabrication du smalt et qui consiste principalement en $(\text{Ni},\text{Co})^3\text{As}$, plus rarement en $(\text{Ni},\text{Co})^4\text{As}$, mélangés d'un peu de bismuth et qui contiennent parfois aussi Fe^nAs et AgS , enfin plus rarement CuS . Les speis de nickel provenant de la fonte pour concentration des minerais de nickel cobaltifères ; ils consistent le plus souvent en $(\text{Ni},\text{Co},\text{Fe})^4\text{As}$, mêlés de sulfure de fer, de cuivre, de plomb, etc. Le speis plombeux provenant de la fusion avec une addition plombifère des minerais contenant de l'argent, du cobalt, du nickel, du plomb et du cuivre ; il consiste essentiellement en un corps de la formule $(\text{Fe},\text{Ni},\text{Co})^4\text{As}$, dans lequel la proportion des divers métaux est très-variable, mêlé ou combiné, en outre, à une plus ou moins forte quantité de sulfures de fer, de plomb, de cuivre, d'antimoine, de zinc et d'argent.

Lorsque ces minerais ou produits bruts pulvérisés sont grillés au fourneau à réverbère, ils subissent, d'après ce que nous avons vu plus haut, les transformations suivantes : A une température convenable les arséniures de nickel et de cobalt se transforment en arséniate de la formule $9(\text{NiO},\text{CoO})\text{AsO}_5$; l'arséniure de fer passe à l'état d'oxyde ferrique mélangé d'arséniate ferrique basique ; les sulfures de cuivre, de plomb, de zinc, etc., donnent des oxydes libres et des sulfates ; enfin, l'argent contenu dans la substance se transforme principalement en arséniate argentique. Il n'est pas présumable qu'une partie de l'argent

puisse se réduire à l'état métallique, car il est pour cela trop disséminé au milieu des arséniures métalliques, et il possède une trop forte tendance à former de l'arséniate argentique.

La perte en argent qui provient du grillage des arséniures métalliques argentifères peut, de même que dans le traitement des sulfures argentifères (page 116, etc.), résulter d'une action mécanique ou chimique. Dans un fourneau dont la température est élevée, traversé par un courant d'air suffisant, l'acide arsénieux, se dégageant avec une certaine vivacité, peut facilement, comme l'expérience l'a appris depuis longtemps, entraîner avec lui des particules ténues du minerai ou du produit argentifère. Ce fait a été démontré clairement par une série d'essais faits par nous, dans le courant de l'année 1852, sur l'acide arsénieux recueilli lors du grillage à Annaberg.

L'opération s'effectuait principalement sur une forte partie de minerai lavé de cobalt, consistant essentiellement en cobaltine et contenant 0.16 à 0.18 p. c. d'argent. Le grillage fut effectué avec beaucoup de circonspection dans un fourneau à réverbère muni d'un condenseur de 240 pieds de long dans lequel on recueillit l'acide arsénieux. On fit plusieurs prises d'essai de celui-ci, et voici les résultats obtenus par leur analyse :

TENEUR EN ARGENT EN DIX MILLIÈMES.			
n° 1	recueillis à	2 pieds de distance du fourneau	1.75
2	id.	12 idem.	0.75
3	id.	36 idem.	0.45
4	id.	66 idem.	0.35
5	id.	98 idem.	0.25
6	id.	128 idem.	Traces.

Les prises d'essai faites à une plus grande distance du fourneau ne fournissaient que des traces d'argent.

Les matières recueillies à proximité du fourneau indiquaient, par leur aspect seul, que l'acide arsénieux était

mélangé de particules ténues de minerai. On fit, pour déterminer la proportion de celui-ci, quelques essais consistant en une sublimation de l'acide arsénieux; voici les résultats obtenus :

Avec le n° 1 il restait 10.1 p. c. de résidu.

Id.	2	id.	4.3	id.
Id.	3	id.	2.5	id.
Id.	4	id.	2.2	id.
Id.	5	id.	1.7	id.

Le résidu obtenu se présentait à l'état de poussière excessivement fine de couleur brune; il était composé d'un mélange de sulfate ferrique basique, d'arséniates cobalteux et nickелеux basiques et de parties terreuses; sa teneur en argent était d'environ 0.17 p. c. On peut aisément reconnaître à ces caractères que ce sont des parties du minerai entraînées mécaniquement par les vapeurs d'acide arsénieux. La teneur en argent de ce résidu était précisément la même que celle du minerai. Il nous est cependant impossible d'affirmer si cette teneur en argent provient exclusivement des minerais entraînés mécaniquement, et si elle n'est pas due à une perte chimique; parce que nous n'avons pu déterminer la relation existant entre le poids du minerai cru et celui du minerai grillé, et établir si la composition des parties entraînées était identique à celle que présentait la substance après le grillage.

La perte en argent résultant du grillage des arséniures métalliques, conduit au point de vue de la production de l'acide arsénieux, peut ne pas être très-considérable, pour autant que la température ne soit pas trop élevée; cependant il est impossible de l'éviter complètement, comme le prouvent, du reste, les essais nos 36 et 37, page 122.

C. — DE LA FORMATION ET DE L'ACTION DE L'ACIDE ANTIMONIQUE ET DES ANTIMONIATES D'OXYDES MÉTALLIQUES, LORS DU GRILLAGE DES MINÉRAIS ET PRODUITS BRUTS PULVÉRISÉS.

L'antimoine fondu au contact de l'air et chauffé jusqu'au rouge-vif, brûle avec une flamme blanc bleuâtre et se transforme en acide antimonieux (oxyde antimonique) qui se dépose sur les corps froids en une poussière blanche. Lorsqu'on fond au chalumeau sur le charbon un fragment d'antimoine et qu'on abandonne ensuite à lui-même le métal fondu et incandescent, la chaleur produite par son oxydation superficielle le maintient, pendant longtemps, en fusion. Ce phénomène est accompagné d'un dégagement de vapeurs épaisses d'acide antimonieux qui se dépose, d'abord en partie sur le charbon, et, plus tard, en cristaux blancs nacrés sur le bouton métallique. (Voir la note, page 84.)

Lorsque l'on chauffe l'acide antimonieux à l'abri du contact de l'air dans un tube de verre fermé à une de ses extrémités, il prend une couleur jaune; à la température du rouge faible il se fond en un liquide jaunâtre; enfin, à une température plus élevée il se volatilise. Si l'acide antimonieux est mélangé d'une certaine quantité d'acide antimonique, une partie seulement se volatilise, et il reste une combinaison d'acide antimonieux et d'acide antimonique.

Pour peu que la température s'élève, et déjà à la chaleur du rouge faible, l'acide antimonieux a une tendance prononcée à se suroxyder aux dépens de l'oxygène de l'air et à se transformer en une combinaison d'acide antimonieux et d'acide antimonique ou même complètement en acide antimonique. Ainsi, si l'on fond dans un tube de verre ouvert à ses deux extrémités, de l'acide antimonieux, une portion seulement de celui-ci se volatilise, et il reste une masse infusible formée d'une combinaison d'acide antimonieux et d'acide antimonique.

Lorsque des vapeurs d'acide antimonieux sont ame-

nées, au contact d'oxydes métalliques pulvérisés et chauffés au rouge, en présence de l'air, si ces oxydes sont susceptibles de se combiner avec l'acide antimonique, l'acide antimonieux se suroxyde pour former des antimoniates d'oxydes métalliques. La présence de l'acide antimonieux ou peut-être des combinaisons d'acide antimonieux et d'acide antimonique semble contrarier la formation des sulfates d'oxydes métalliques. Lorsque les sulfures métalliques riches en sulfure d'antimoine sont grillés au contact de l'air, ou lorsque le produit grillé renferme déjà des sulfates, l'acide antimonieux paraît réagir sur ceux-ci pour se suroxyder aux dépens de l'acide sulfurique et de l'air ambiant, se transformer en acide antimonique et former des antimoniates avec les oxydes métalliques mis en liberté. Ce fait semble au moins très-probable lorsque l'on observe les réactions indiquées plus haut, pages 93 et 94, aux exemples 18, 19 et 20.

a. — RECHERCHES SUR LA FORMATION DE L'ACIDE ANTIMONIQUE ET DES ANTIMONIATES D'OXYDES MÉTALLIQUES.

Nous avons fait plusieurs expériences de laboratoire à ce sujet. Nous avons fait réagir, à la température rouge modérée et au contact de l'air, l'acide antimonieux pur, à l'état d'oxide, SbO^3 , sur divers oxydes libres ou sulfates métalliques, ainsi que sur l'argent métallique. L'expérience a été conduite de deux façons. D'une part, on a placé, dans un tube de verre, l'acide antimonieux et les substances d'essai mélangées, et, à l'aide d'une lampe à alcool à double courant, on a chauffé peu à peu le mélange jusqu'au rouge; tandis qu'à l'aide d'un gazomètre, on amenait dans le tube un courant d'air. D'autre part, on a placé les deux corps séparément, et l'on a fait agir sur la substance d'essai, l'acide antimonieux à l'état de vapeur, en même temps que l'air. On obtient, par ce procédé, les résultats suivants :

1) *Oxyde plombique*, PbO , mêlé à un volume égal d'acide

antimonieux et chauffé jusqu'au rouge ; il se contracte rapidement, avec dégagement d'un peu d'acide antimonieux, en une masse jaune foncé. Ce produit, traité au chalumeau, au feu de réduction, se transforme en plomb antimonieux. Le charbon est recouvert de poussière d'acide antimonieux provenant de l'oxydation de l'antimoine métallique volatilisé.

Si l'on amène sur l'oxyde plombique, chauffé au rouge faible, l'acide antimonieux à l'état de vapeur, il se produit également une contraction partielle de l'oxyde, et le produit jaune foncé manifeste au chalumeau une forte teneur en antimoine.

2) *Oxyde cuivrique*, CuO , mêlé à un volume égal d'acide antimonieux et chauffé jusqu'au rouge ; il devient de lui-même rapidement incandescent, ne donne que peu de vapeur d'acide antimonieux, et, par le refroidissement, prend une couleur vert jaunâtre sale. Le produit, traité au chalumeau avec une addition de soude ou d'oxalate potassique neutre, donne un bouton de cuivre antimonieux, tandis qu'une autre portion de l'antimoine se volatilise et forme sur le charbon un dépôt d'acide antimonieux.

3) *Oxyde argentique*, AgO , mêlé à un volume égal d'acide antimonieux et chauffé presque au rouge ; il laisse dégager un peu d'acide antimonieux, et forme, après le refroidissement, une poudre jaune foncé sale. Celle-ci, porphyrisée dans un mortier d'agate, prend une couleur gris brunâtre claire, et ne laisse apercevoir aucune particule d'argent métallique. Elle se réduit rapidement au chalumeau sur le charbon avec la soude en un bouton d'argent antimonieux, tandis que le charbon se recouvre d'acide antimonieux.

4) *Sulfate plombique*, PbO , SO^2 , mêlé à un volume égal d'acide antimonieux et chauffé jusqu'au rouge ; il laisse dégager un peu d'acide antimonieux et de l'acide sulfureux. Après que la chaleur a été soutenue pendant quelque temps, ce dernier acide se dégage seul. La substance pulvérulente obtenue est, après le refroidissement, d'un jaune clair, ne contient que peu de sulfate plombique, et sur le charbon

au feu de réduction du chalumeau, se réduit en un bouton de plomb antimonieux, avec dégagement de vapeurs d'antimoine.

5) *Sulfate cuivrique*, $\text{CuO}, \text{S O}^5$, mêlé avec un volume égal d'acide antimonieux et chauffé jusqu'au rouge; il s'agglutine, en laissant dégager un peu d'acide antimonieux et d'acide sulfureux, en une masse qui, par le refroidissement, prend une couleur vert jaunâtre foncée. Par une chaleur soutenue, il dégage une forte quantité d'acide sulfureux et prend ensuite, par le refroidissement, une couleur rouge, due à une portion d'oxyde cuivreux. Le produit, réduit sur le charbon au chalumeau, donne finalement un bouton de cuivre antimonieux et un dégagement de vapeur d'antimoine.

6) *Sulfate argentique*, $\text{Ag O}, \text{S O}^3$, mêlé à un volume égal d'acide antimonieux et chauffé jusqu'à la chaleur rouge; il dégage d'abord un peu d'acide antimonieux, puis exclusivement de l'acide sulfureux. La masse ne s'agglutine pas, et, après le refroidissement, prend une couleur gris brunâtre claire. Elle contient encore un peu de sulfate et se réduit sur le charbon, avec dégagement de vapeur d'antimoine, en un bouton d'argent antimonieux. Celui-ci, traité à la flamme oxydante du chalumeau, se transforme rapidement en argent métallique pur.

Lorsque le sulfate argentique est soumis dans un tube à l'action simultanée des vapeurs d'acide antimonieux et de l'air, il se transforme peu à peu, en dégageant de l'acide sulfureux, en une masse infusible qui, par le refroidissement, prend une couleur gris brunâtre claire. Ce produit accuse, à l'analyse, une forte teneur en acide sulfurique; traité par le charbon au chalumeau, il se réduit en un bouton d'argent antimonieux et dégage en même temps des vapeurs d'antimoine.

7) *Argent métallique*, Ag , très-divisé, mêlé à un volume double d'acide antimonieux et chauffé peu à peu jusqu'au rouge faible; il s'agglutine fortement et laisse dégager de l'acide antimonieux. Si la masse obtenue est maintenue

longtemps à la chaleur rouge, elle laisse dégager encore une forte quantité d'acide antimonieux ; elle prend, après le refroidissement, une couleur blanc jaunâtre, et ne donne, par la lévigation, que des traces d'argent métallique. Traitée au chalumeau sur le charbon, elle donne un bouton d'argent antimonifère et dégage des vapeurs d'antimoine. Sans doute, au début de la réaction, par un effet catalytique, l'acide antimonieux se transforme en acide antimonique, qui agit ensuite comme oxydant sur l'argent et reproduit ainsi l'acide antimonieux qui se dégage. Enfin, l'oxyde argentique, qui ne pourrait exister libre à la température rouge, se combine sans doute avec la portion non réduite de l'acide antimonique pour former de l'antimoniate argentique.

Lorsqu'on fait agir simultanément sur de l'argent très-divisé des vapeurs d'acide antimonieux et de l'air, le sulfure d'argent s'oxyde superficiellement et prend une couleur jaune-citron par le refroidissement.

Conclusions tirées des résultats des expériences précédentes.

L'observation des phénomènes décrits ci-dessus nous permet d'établir les préceptes suivants :

Lorsqu'on grille dans un four à réverbère, au contact de l'air et sous une température convenable, des sulfures métalliques mélangés de sulfure d'antimoine, il se forme, non-seulement des oxydes libres et des sulfates, mais encore des antimoniates métalliques. Ce fait ne peut guère être démontré par l'analyse des produits grillés, parce que, lors du grillage de la stibine, l'acide antimonieux qui se forme, a lui-même une tendance à se combiner avec l'acide antimonique et à former ainsi un produit non volatilisable que l'on pourrait croire simplement mélangé avec les autres produits ; mais les résultats des essais 3 et 7 ne laissent pas de doute sur ce que l'acide antimonique forme, après le grillage, une véritable combinaison avec les oxydes métalliques.

En effet, l'argent est peu oxydable par l'oxygène de l'air, et l'oxyde argentique libre, aisément réductible à une température élevée, doit, lorsqu'on fait réagir sur lui de l'acide antimonieux, former de l'antimoniate argentique. D'autre part, les essais 4, 5 et 6 font voir que, lorsqu'on met en présence à une température rouge, au contact de l'air, des sulfates d'oxydes métalliques et de l'acide antimonieux, celui-ci décompose les sulfates et met en liberté de l'acide sulfureux en se transformant lui-même en acide antimonique. Il faut encore admettre dans ce cas que certains oxydes métalliques qui sont susceptibles de former des sulfates par le grillage peuvent, lorsqu'ils sont en présence de l'acide antimonieux, se transformer en antimoniates. Enfin l'hypothèse de la formation des antimoniates peut encore être corroborée par la couleur même du produit; ainsi, par exemple, dans l'essai 2 fait avec l'oxyde cuivrique, celui-ci perd sa couleur noire pour passer au vert jaunâtre sale. Du reste, les résultats expérimentaux mentionnés pages 93 et 94 aux nos 18, 19 et 20, concourent avec les précédents pour démontrer l'existence des antimoniates d'oxydes métalliques.

Lorsque le minerai ou produit brut à griller contient une forte proportion de sulfure de cuivre, il peut arriver qu'à une température élevée, l'antimoniate argentique soit décomposé par l'action de l'acide sulfurique mis en liberté par la décomposition du sulfate cuivrique. Dans ce cas le sulfate argentique produit peut lui-même être détruit par une chaleur plus intense et abandonner l'argent à l'état métallique.

b. — DE L'INFLUENCE PERNICIEUSE QU'EXERCE LA PRÉSENCE DE L'ANTIMOINE DANS LES PRODUITS A DÉSARGENTER PAR LA VOIE HUMIDE APRÈS UN GRILLAGE PRÉALABLE.

Une faible teneur en antimoine dans un minerai ou un produit brut peut ne pas être très-préjudiciable au traitement métallurgique lorsque celui-ci se fait exclusivement

par la voie sèche, mais il n'en est pas de même lorsqu'un produit brut argentifère consistant essentiellement en sulfures métalliques doit être désargenté par la voie humide après un grillage préalable. Si, par exemple, on veut traiter par la méthode d'extraction de Ziervogel une matte cuivreuse argentifère qui contient de l'antimoine, le grillage pourra déterminer la formation non-seulement du sulfate argentique, mais encore d'une certaine proportion d'antimoniate argentique insoluble dans l'eau. Si donc on n'a pu, par le grillage, décomposer complètement l'antimoniate et le transformer en sulfate argentique, le traitement par l'eau ne donnera que des résultats imparfaits; car tout l'oxyde argentique, combiné avec l'acide antimonique, restera perdu dans le résidu insoluble.

D'autre part, l'antimoniate argentique se décompose facilement à une température élevée, et, si l'action de l'acide sulfurique n'est pas simultanée, l'argent métallique mis en liberté peut s'oxyder partiellement et se volatiliser (voir page 124). Ce sera donc une seconde cause de perte due à la présence de l'antimoine.

IV. — Principes sur lesquels reposent la formation des acides sulfurique, arsénique et antimonique; celle des sulfates, arséniates, antimoniates et oxydes libres métalliques; ainsi que la séparation de certains métaux à l'état de corps simples, lors du grillage, en tas, en stalles, en fossés ou aux fourneaux à cuve, des minerais et produits bruts en fragments de cassage.

A. — DE LA FORMATION ET DE L'ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE, AINSI QUE DES SULFATES ET OXYDES LIBRES MÉTALLIQUES, LORS DU GRILLAGE DES MINERAIS OU PRODUITS BRUTS EN FRAGMENTS DE CASSAGE.

On grille parfois à l'état de fragments de cassage des minerais ou produits bruts consistant en un mélange des

divers sulfures métalliques, tels que, par exemple, la pyrite cuivreuse, la blende, la matte crue, les mattes plombeuses ou cuivreuses, les cadmies, etc. ; ou des minerais formés principalement de matières terreuses mélangées de sulfure, tels que les schistes cuivreux ou alumineux. Le volume des fragments ne doit pas dépasser 15 pouces cubes, lorsque le sulfure est à un degré inférieur de sulfuration. Le grillage s'exécute soit en tas, en stalles ou en fossés, parfois sous une couverture de poussière de minerais grillés, soit enfin dans des fourneaux à cuve.

Le grillage commence par la partie inférieure du dépôt des matières, où sont placés les plus gros fragments, au contact de la couche de combustible ou à proximité des foyers. Il se propage ensuite de lui-même dans les parties supérieures du tas, à mesure que l'oxydation des sulfures métalliques produit une chaleur suffisante pour exciter, dans les couches voisines de celle qui est déjà en combustion, l'affinité du soufre et des métaux pour l'oxygène de l'air.

La combustion se propage également du centre du tas de grillage vers ses faces extérieures.

L'opération marche d'autant plus rapidement que les sulfures sont à un degré plus élevé de sulfuration et que leur affinité pour l'oxygène est plus considérable. L'azote de l'air décomposé se dégage avec les produits gazeux du grillage, qui s'échappent par la partie supérieure du tas. Ces produits gazeux renferment une très-forte proportion d'air inaltéré.

Pour que le grillage donne les résultats désirés, la quantité d'air amené au contact des substances à griller ne doit être ni trop forte ni trop faible. Si elle est trop forte, le grillage des sulfures riches en soufre marche trop rapidement, la température devient trop élevée et les fragments encore incomplètement grillés peuvent s'agglutiner ou même subir une fusion partielle. Lorsqu'au contraire on opère sur des sulfures pauvres, la chaleur dégagée par la combustion du

soufre est peu considérable ; un excès d'air refroidit la substance, et le grillage peut s'arrêter en certains points ou même cesser complètement.

Avec un courant d'air trop faible, non-seulement le grillage se propage très-lentement et très-irrégulièrement, mais encore il peut se faire que les métaux ne soient pas amenés à un degré d'oxydation aussi complet que l'exige leur traitement subséquent. Enfin, il peut arriver que la combustion cesse totalement. Il faut alors recommencer le grillage en reconstruisant le tas avec de nouveau combustible, ou, si l'opération s'exécute dans un fourneau à cuve, il faut retraiter les fragments incomplètement grillés.

Lorsque le grillage n'a pas atteint le but désiré parce que le courant d'air était trop faible ou trop fort, on doit repasser la substance à un second feu. Si le résultat de celui-ci n'est pas encore convenable, ce qui arrive, par exemple, lorsque le sulfure a perdu au premier feu la plus grande partie de son soufre et que le grillage se poursuit difficilement de lui-même, il faut procéder à trois ou quatre feux successifs.

Lorsqu'une partie des fragments a été complètement grillée dans une opération, on la sépare par un triage et l'on casse les morceaux qui doivent être repassés, afin de mettre à découvert les noyaux encore crus. Ordinairement, dès le premier feu, on trouve au centre des tas une portion de minerais complètement grillés et parfois fortement agglutinés.

Le degré jusques auquel on doit pousser le grillage des minerais dépend de la nature des métaux qu'ils contiennent et du traitement que ceux-ci doivent subir, soit pour être réduits à l'état de corps simples, soit pour être obtenus à l'état de sulfures, soit enfin pour être scorifiés à l'état d'oxydes. Il est très-difficile de conduire le grillage avec assez de précision pour l'arrêter au point désiré ; il est donc préférable de passer les matières à divers feux ou grillages incomplets successifs, jusqu'à ce qu'elles aient atteint le degré d'oxydation nécessaire. Il est généralement difficile

de faire une prise d'essai moyenne des substances en fragments, et, par suite, de déterminer par l'analyse le degré de grillage qu'elles ont atteint; il faut donc régler la conduite de l'opération sur des caractères empiriques qu'indique la pratique.

Par le grillage à l'état de fragments de cassage, la plupart des sulfures métalliques sont transformés en oxydes libres et en sulfates d'oxyde métallique, de même que par le grillage à l'état pulvérisé dans un fourneau à reverbère. L'oxydation commence à la surface des fragments et se propage plus ou moins rapidement dans l'intérieur. Elle marche d'autant plus vite que les sulfures sont plus riches en soufre et que le courant d'air est réglé avec plus de précision. Dans ce cas les fragments deviennent très-poreux à leurs surfaces, parfois même ils se fendillent et se délitent, et l'accès de l'air dans l'intérieur des fragments est d'autant plus aisé. Cet effet est très-sensible, lors du grillage de la pyrite, quand la chaleur n'est qu'un peu trop vive. Au contraire, avec les sulfures qui sont très-compactes et qui ne sont pas à un degré élevé de sulfuration, comme, par exemple, la blende, la matte crue, les mattes plombeuses ou cuivreuses et les cadmics, le grillage se propage lentement de la surface vers le centre des fragments. Ceux-ci ne changent pas de forme et ne se fendillent ni ne décrépitent, c'est-à-dire qu'ils ne deviennent poreux et perméables à l'air que lorsqu'ils sont déjà transformés en oxydes.

Le phénomène de la propagation de l'oxydation dans l'intérieur des fragments de minerai ou produits bruts sulfurés, grillés en tas ou en stalles pourrait être attribué, d'après Karsten (1), à ce que les oxydes formés à la surface transmettent leur oxygène aux substances crues de l'intérieur de la masse. D'après cette hypothèse, lors du grillage

(1) *System der Metallurgie*, tome III, page 433, etc.

du sulfure de fer, par exemple, lorsqu'il se serait formé, à la surface des fragments, de l'oxyde ferrique, celui-ci céderait, aux parties adjacentes de sulfure inattaqué, une partie de son oxygène pour former de l'acide sulfureux et de l'oxyde ferreux; l'acide sulfureux se dégagerait, et les oxydes de fer formeraient de l'oxyde ferroso-ferrique. Celui-ci, au contact de l'air, passerait à l'état d'oxyde ferrique prêt à réagir de nouveau tant qu'il existerait un noyau de sulfure. On ne peut cependant admettre cette théorie si l'on observe, d'une part, que l'oxyde ferroso-ferrique a très-peu de tendance à se combiner avec l'oxygène de l'air, à la chaleur rouge, et, d'autre part, que l'acide sulfureux agit à cette température comme réductif de l'oxyde ferrique. En outre, cette hypothèse est inconciliable avec le fait que, lors du grillage d'un sulfure qui, comme la blende pure, ne peut donner que l'oxyde au minimum d'oxydation d'un métal très-difficile à réduire, on remarque, en cassant des fragments encore incomplètement grillés, que le noyau de blende inaltérée est toujours enveloppé d'une croûte assez compacte de sulfate zincique.

Nous avons démontré plus haut (page 108), en parlant de la formation des sulfates lors du grillage, la tendance de l'acide sulfureux à se transformer, par un effet catalytique, en acide sulfurique, aux dépens de l'oxygène de l'air. Nous avons établi également que l'acide sulfurique possède la propriété d'amener au maximum d'oxydation les oxydes qui se trouvent à un degré inférieur. C'est sans doute à ces réactions qu'est due la formation de la croûte d'oxyde ferrique ou d'oxyde et de sulfate zinciques qui enveloppe les fragments de sulfure de fer ou de zinc incomplètement grillés.

Ces phénomènes peuvent s'expliquer comme suit : tant que les pores de la surface oxydée d'un fragment sont encore remplis d'acide sulfureux ou même, en partie, de vapeurs de soufre, l'air pénètre dans ces interstices très-chauds et détermine, d'après les principes exposés plus

haut (page 98), la formation de l'acide sulfurique. Celui-ci, en vertu de sa propriété oxydante, exerce deux modes d'action. Non-seulement il suroxyde les oxydes à un degré inférieur d'oxydation, tels que l'oxyde ferreux ou l'oxyde ferroso-ferrique, mais encore il oxyde le sulfure non encore attaqué, de façon à former une nouvelle quantité d'acide sulfureux et des oxydes au minimum d'oxydation. Si ces derniers sont susceptibles de se combiner avec l'acide sulfurique, ils forment des sulfates en s'unissant à la portion de l'acide qui n'a pas été décomposée. L'acide sulfurique, qui, par la perte d'un équivalent d'oxygène, a été transformé en acide sulfureux, peut, par l'influence catalytique, se transformer de nouveau, au moins partiellement, en acide sulfurique, aux dépens de l'oxygène de l'air. C'est par cette cause, sans doute, que les produits volatils du grillage en tas ou en stalles des sulfures métalliques contiennent, outre de l'acide sulfureux, une certaine proportion d'acide sulfurique.

Les dimensions des fragments passés au grillage sont loin d'être indifférentes; il faut tenir compte des circonstances suivantes :

1) La nature chimique des minerais ou produits bruts, notamment le degré de sulfuration des métaux qu'ils contiennent; leur état d'oxydation, d'hydratation ou de combinaison à l'acide carbonique; enfin, la nature plus ou moins oxydable des métaux associés au soufre.

2) Les caractères physiques des substances, notamment leur degré de compacité et leur tendance à devenir, par le grillage, assez poreuses pour se laisser pénétrer par l'air; enfin, la tenture plus ou moins poreuse des oxydes qui se forment à la surface des fragments.

3) Le degré d'achèvement que doit atteindre le grillage, c'est-à-dire la question de savoir si la substance doit être complètement grillée ou si elle doit conserver un noyau sulfuré, comme, par exemple, pour la concentration du cuivre dans les minerais pauvres.

4) Le genre d'appareil par lequel se fait le grillage, c'est-à-dire si l'on emploie des tas, des stalles ou des fourneaux à cuve.

Lorsqu'on a à traiter des minerais contenant les métaux à un degré élevé de sulfuration, tels que la pyrite mélangée parfois d'autres sulfures métalliques, on peut effectuer le grillage à l'air libre dans des tas de la forme représentée fig. 19 et décrite plus haut (page 49). On peut pousser activement l'opération et passer des fragments de grosseurs diverses atteignant même celle du poing. En effet, les substances doivent généralement être, dans tous les cas, repassées à un second feu en stalle. Pour cela, on brise les gros fragments incomplètement grillés par la première opération, et l'on soumet ainsi des surfaces fraîches à l'action de l'air et de la chaleur. Pour le grillage en tas à l'air libre, il est convenable de placer à la partie inférieure de la meule les plus gros fragments, que l'on recouvre des morceaux moins volumineux. On ménage ainsi, sur une certaine hauteur, des interstices suffisants pour amener, dans toute la masse à griller, l'air nécessaire à l'oxydation. Lorsque la substance ne se présente pas en gros fragments, mais se compose de menus morceaux d'un volume inférieur à 2 ou 3 pouces cubes, il faut, pour ménager le courant d'air indispensable, établir au centre de la meule une cheminée percée d'ouvreaux. Cette disposition a été décrite ci-dessus (page 50); elle est représentée fig. 20.

Si l'on traite de la pyrite contenant du sulfure de cuivre et que l'on veuille conduire le grillage de façon à conserver un noyau sulfuré dans lequel se concentre tout le cuivre de chacun des fragments, ceux-ci doivent être autant que possible de même volume. Les morceaux peuvent avoir de 60 à 80 pouces cubes pour les pyrites pauvres en cuivre et de 20 à 30 pouces cubes pour les plus riches.

Lorsqu'on a à griller un produit brut dans lequel les métaux se trouvent déjà à un degré inférieur de sulfuration

et que l'opération s'exécute par plusieurs feux successifs dans des stalles à soles horizontales, il faut, dans ce cas, que les fragments ne soient pas trop petits, c'est-à-dire qu'ils aient au moins un volume de 30 à 40 pouces cubes. Cela est nécessaire, en effet, pour avoir entre les fragments des interstices suffisants à la circulation de l'air et pour pouvoir, lors de la formation de la charge pour des grillages subséquents, diviser les morceaux sans les réduire à un volume tellement faible que le courant d'air en soit intercepté. Les fragments ne doivent pas cependant être d'un volume trop fort, parce qu'ils laisseraient entre eux trop d'espace, de sorte que, l'oxydation s'exerçant au centre d'un morceau, sa surface serait refroidie par l'air pénétrant en grande masse et il pourrait en résulter en certains points l'extinction de la combustion.

Le grillage à plusieurs feux d'un produit brut essentiellement sulfuré exige une grande quantité de combustible. Celui-ci ne pouvant guère être que du bois, le procédé est par cela même encore plus dispendieux. On économise le combustible et la main-d'œuvre, en effectuant le grillage en stalles, pour autant toutefois que la substance puisse subir une chaleur assez intense sans se fondre. La stalle la plus convenable a été décrite plus haut (page 56); elle est représentée fig. 23.

On peut avec cet appareil pousser le grillage assez loin pour n'avoir à passer les matières qu'à un ou, au plus, à deux feux; enfin, on peut y brûler indifféremment du bois ou de la houille. Dans le cas où l'on emploie ce dernier combustible, l'air est amené dans la masse par des carneaux formés des plus gros fragments de la substance. Celle-ci peut donc, sans inconvénient, être réduite en morceaux d'un volume de 6 à 8 pouces cubes et moindres encore lorsque le produit brut est de nature très-compacte ou très-riche en sulfure de zinc. M. le chef d'usine Wellner rapporte qu'à l'usine de Mulden, où l'on emploie cette stalle, on grille très-complètement en un feu, de la matte

crue, contenant même une très-forte proportion de sulfure zincique. Après l'opération la plus forte proportion des matières est, vers le centre du tas, parfaitement grillée et agglutinée, et le surplus peut être complètement grillé par un second feu. Il est cependant nécessaire, pour obtenir une température suffisante, lors du second grillage, de stratifier, en couches minces, la substance avec du menu charbon, du coke ou des escarbilles. Enfin, il faut même, pour concentrer la chaleur, garnir les côtés du tas d'une couverture de poussière de minerai grillé.

Les produits d'usine très-fusibles et difficilement oxydables, tels que la matte crue, ne peuvent être grillés avantageusement par ce procédé, particulièrement lorsque la substance renferme beaucoup de sulfures de plomb ou de cuivre, et, par suite, une faible quantité de soufre. Le premier grillage de ces matières doit être conduit avec beaucoup de précaution.

Parfois, l'opération que doit subir le minerai se réduit à une calcination destinée à le rendre friable ou à le purger de l'eau d'hydratation et de l'acide carbonique, lorsque, par exemple, on traite la calamine ou certains minerais de fer ne contenant pas de sulfure. Dans ce cas, la dimension des fragments est de peu d'importance. Lorsqu'au contraire, ces substances sont souillées par des sulfures qu'il faut détruire par l'oxydation, les dimensions des fragments doivent être réduites à celles usitées pour le grillage proprement dit.

DES RÉACTIONS CHIMIQUES QUI SE MANIFESTENT, LORS DU GRILLAGE, EN TAS, EN STALLES OU AUX FOURNEAUX A CUVE SPÉCIAUX, DES MINERAIS OU PRODUITS BRUTS, EN FRAGMENTS DE CASSAGE, CONSISTANT EN SULFURES MÉTALLIQUES OU CONTENANT CEUX-CI EN PROPORTIONS PLUS OU MOINS FORTES.

Nous commencerons l'étude des réactions chimiques qui accompagnent le grillage en tas, en stalles ou dans un

fourneau à cuve, des minerais ou produits bruts essentiellement sulfurés, en nous occupant d'abord des sulfures qui se rencontrent le plus fréquemment dans les matières passées au grillage à l'état de fragments de cassage. Nous étudierons ensuite les particularités que présentent les mélanges des sulfures que nous aurons d'abord considérés individuellement.

La série des sulfures qui sont le plus souvent grillés à l'état de fragments de cassage, peut s'établir comme suit dans l'ordre de leur importance :

1) *Matte crue* ; consistant principalement en un mélange de sulfure et de sous-sulfure ferreux, contenant parfois d'autres sulfures outre un peu de sulfure argentique.

2) *Pyrite martiale* ; mélangée de chalkopyrite.

3) *Matte plombeuse* ; composée d'un mélange de sulfure et de sous-sulfure ferreux contenant des sulfures plombique, cuivreux, zincique et argentique et une petite quantité d'autres sulfures métalliques.

4) *Matte cuivreuse* ; composée essentiellement de sulfures cuivreux et ferreux en proportions variables et contenant parfois de petites quantités d'autres sulfures métalliques.

5) *Blende et cadmies* ; constituées principalement de sulfure zincique et de plus ou moins de sulfure ferreux, contenant parfois une petite quantité d'autres sulfures métalliques.

6) *Schistes cuivreux et schistes alumineux*. Le premier, composé de silicates à bases d'alumine, de chaux, de potasse et d'oxyde ferreux, en proportions variables ; contenant des carbonates calcique et magnésique, du bitume, et imprégnés de chalkopyrite, de cuivre panaché, de chalkosiné, de pyrite, de blende, etc.

Le second, composé de silicates à bases d'alumine et de quelques autres oxydes, ceux-ci en petites quantités, contenant du bitume et imprégnés de pyrite martiale et quelquefois d'alun naturel.

7) *Minerais de fer* ; principalement composés des oxydes de fer et de plus ou moins de matières terreuses ; souvent

souillés par une petite quantité de sulfures et sulfo-arséniures métalliques.

8) *Calamine* ; composée essentiellement de carbonate zincique contenant ordinairement peu de sulfures métalliques, mais souvent diverses autres substances.

9) *Minerais d'étain* ; formés d'un mélange de cassitérite et d'autres minéraux, tels que, par exemple, la pyrite arsenicale, la pyrite martiale, le wolfram, etc. Ils sont parfois disséminés dans le quartz et le hornstein.

Exemples servant à établir les réactions chimiques qui se manifestent lors du grillage des minerais ou produits bruis en forme de fragments de cassage.

1) *Matte crue* ; composée principalement de $\text{Fe}^2\text{S} + \text{FeS}$ (voir page 86), contenant un peu de sulfure argentique et, parfois, d'autres sulfures. Elle se transforme principalement en oxyde ferrique libre, par un grillage soigné en stalle. Les réactions qui se produisent sont les suivantes :

Le combustible qui doit servir à déterminer le grillage, est d'abord allumé ; il brûle au contact de l'air et dégage assez de chaleur pour amener, au rouge sombre, les fragments qui sont en contact immédiat avec lui ou avec sa flamme. Cette température excite l'affinité de l'oxygène de l'air pour le soufre et les métaux qui lui sont associés. Malgré la présence des produits volatils du combustible encore en ignition, l'oxydation se propage à la surface de chacun des fragments de sulfure et donne lieu, elle-même, à un dégagement de chaleur. Il se forme de l'acide sulfureux et de l'oxyde ferreux, tandis que l'azote de l'air s'échappe dans l'atmosphère à travers les couches supérieures et encore froides du tas, avec la portion de l'air inattaquée et les produits gazeux de la combustion. Ceux-ci, lorsque le combustible a été préalablement séché, consistent principalement en acide carbonique.

Une portion de l'acide sulfureux se dégage également, sans subir de modification; une autre, au contraire, se trouvant en contact avec l'oxyde ferreux, se transforme en acide sulfurique, aux dépens de l'oxygène d'une nouvelle quantité d'air. Lorsque la température n'est pas trop élevée, l'acide sulfurique s'unit à une fraction de l'oxyde ferreux, tandis qu'une autre portion de celui-ci se change en oxyde ferroso-ferrique. La température continuant à s'élever, le sulfate ferreux se transforme d'abord, en dégageant de l'acide sulfureux, en sulfate ferrique simple qui, lui-même, se décompose sous l'influence de la chaleur, en donnant de l'oxyde ferrique libre. L'acide sulfurique, mis en liberté, réagit sur l'oxyde ferroso-ferrique. Ces dernières réactions sont, du reste, identiques à celles que nous avons reconnues se produire lors du grillage des sulfures de fer pulvérisés (page 138).

L'oxyde ferrique produit, qui ne forme encore qu'une pellicule sur les fragments, est suffisamment poreux pour permettre à l'air qui afflue de le traverser (1). Une nouvelle portion de sulfure s'oxyde, en donnant lieu à un dégagement de chaleur et à la formation d'acide sulfureux et d'oxyde ferreux. Le premier de ces corps se transforme partiellement, par un effet catalytique et aux dépens de

(1) Le fait que l'air pénètre dans les pores de l'oxyde ferrique et y déplace les produits gazeux de l'oxydation, repose, sans doute, sur la tendance de l'air froid à se porter vers le point où la température est la plus élevée. On peut facilement observer ce phénomène lorsque l'on brûle au contact de l'air sur une lampe à alcool, à double courant, une substance difficilement combustible, pulvérisée et placée dans une capsule de platine. La combustion est toujours la plus active à la partie inférieure de la substance, là où la chaleur est la plus intense. Il est donc probable que l'air pénètre réellement dans les pores de l'oxyde ferrique formé par le grillage, parce que c'est en ce point des fragments, où l'oxydation se produit, que se manifeste la température la plus élevée qui existe dans tout le tas.

l'air, en acide sulfurique. Si la température n'est pas trop élevée, celui-ci exerce la même action que lors de l'oxydation superficielle des fragments, avec cette différence, cependant, que, son dégagement rapide étant entravé par l'enveloppe d'oxyde ferrique et la température s'élevant dans l'intérieur de la masse sulfurée, l'acide n'agit plus seulement sur l'oxyde ferreux, mais encore il oxyde le sulfure lui-même et se réduit, par suite de cette réaction, à l'état d'acide sulfureux qui se dégage.

L'oxydation directe du sulfure de fer, par l'oxygène de l'air, diminue d'activité à mesure de la formation de l'oxyde ferrique à la surface du fragment. En effet, l'acide sulfureux formé sous la croûte d'oxyde par la suroxydation de l'oxyde ferreux, aux dépens de l'acide sulfurique, ainsi que par l'oxydation du sulfure, se transporte du centre vers la surface des fragments et absorbe peu à peu presque tout l'oxygène de l'air qui afflue par les pores de l'oxyde. L'acide sulfurique produit par cette réaction ne peut se dégager aussi rapidement qu'au début du grillage, parce qu'il est retenu dans l'enveloppe d'oxyde ferrique; l'oxydation subséquente du sulfure de fer doit, par conséquent, résulter presque exclusivement de l'action des vapeurs d'acide sulfurique. Il se forme dans tous les cas de l'acide sulfureux et de l'oxyde ferreux, et la portion d'acide sulfurique qui a réagi pour oxyder le sulfure et transformer l'oxyde ferreux en oxyde ferrique, passe également à l'état d'acide sulfureux. Cet acide, dans son parcours du point d'oxydation à la surface du fragment, à travers l'oxyde ferrique libre, rencontre l'air pur qui afflue et se transforme de nouveau en acide sulfurique, en donnant lieu à un dégagement de chaleur. Si l'acide sulfurique ne trouve plus dans le fragment les éléments sur lesquels il puisse réagir, soit comme oxydant, soit comme acide pour former des sels, son action se porte sur un autre fragment; finalement il se dégage dans l'atmosphère, après s'être transformé en partie à l'état d'acide sulfureux,

L'acide sulfurique absorbe la vapeur d'eau répandue dans l'atmosphère et forme des vapeurs blanches caractéristiques (voir fig. 21).

Tant que le courant d'air est suffisamment actif et que l'oxyde ferrique produit reste poreux, celui-ci ne subit aucune modification; mais s'il arrive que l'acide sulfureux remplissant les pores de l'enveloppe oxydée ne rencontre pas une quantité d'air suffisante, sa transformation en acide sulfurique se fait aux dépens de l'oxyde ferrique, qu'il ramène à l'état d'oxyde ferroso-ferrique.

Celui-ci ne peut plus être ramené au degré supérieur d'oxydation que par l'action oxydante d'un excès d'acide sulfurique.

Les réactions que nous venons d'énumérer, savoir : l'oxydation du sulfure de fer en acide sulfureux et en oxyde ferreux et la transformation de celui-ci en oxyde ferrique par l'acide sulfurique; l'oxydation, par un effet catalytique, aux dépens de l'air, de l'acide sulfureux compris dans les pores de l'oxyde ferrique, et, par suite, la formation de l'acide sulfurique, avec dégagement de chaleur; ces réactions, disons-nous, se continuent aussi longtemps que la température et la venue d'air sont suffisantes. Par suite, la transformation du sulfure en oxyde ferrique peut se produire jusqu'au centre même des fragments, qui, lorsqu'ils sont bien grillés, ne donnent à l'analyse que de faibles indices de sulfate ferrique.

Les produits gazeux qui s'échappent du tas de grillage consistent, pour la plus grande partie, en air inaltéré; mais la proportion d'acide sulfureux qu'ils renferment atteint son maximum au début de l'opération. En effet, lorsque l'oxydation ne se produit plus que dans l'intérieur des fragments, la quantité d'air qui passe inaltérée entre leurs interstices est plus considérable.

La matre crue bien grillée est légère, très-poreuse, se laisse facilement diviser et possède dans toute son épaisseur une couleur rouge plus ou moins foncée; elle est pure

d'oxyde ferroso-ferrique, et ne possède aucune action magnétique; cependant, certains fragments ont souvent une couleur gris-bleuâtre foncée, un aspect tuberculé ou mamelonné, et donnent une poussière brune foncée, généralement magnétique.

Parfois aussi on trouve des fragments incomplètement grillés qui, lorsqu'on les casse, laissent voir un noyau central de sulfure analogue à la pyrite martiale. La formation de ce noyau, provient de ce que l'air a fait défaut lors du grillage. Il en est résulté, ou que l'acide sulfureux, au contact du sulfure, s'est décomposé en acide sulfurique et en soufre (voy. page 107), ou que l'acide sulfurique n'a agi sur le sulfure que pour former de l'oxyde ferreux, en laissant le soufre libre. Dans les deux cas, le soufre mis en liberté et soumis à la pression qu'exercent les gaz, s'est uni au sulfure encore inattaqué. Il est, néanmoins, indispensable, pour que cette sulfuration s'exécute, que la température du fragment n'ait pas atteint le point où la pyrite martiale, à l'abri du contact de l'air, abandonne une portion de son soufre pour se transformer en pyrite magnétique.

Il se forme souvent à la surface des tas de grillage des sublimés de soufre ou de sulfure d'arsenic. Ils résultent de ce qu'en certains points du tas l'air n'a pu affluer en quantité suffisante et que, par suite, une partie de l'acide sulfureux s'est décomposée, par catalytisme, en acide sulfurique et en soufre. Celui-ci, se dégageant à l'état de vapeur, arrive en un point où il n'est plus soumis à une température suffisante pour pouvoir s'oxyder en présence de l'air inaltéré qui traverse le tas; il vient alors se condenser à la surface, soit seul, soit à l'état de sulfure d'arsenic s'il se trouve en présence de vapeurs d'arsenic.

Le rôle que jouent, lors du grillage, les sulfures métalliques qui se trouvent en petite proportion dans la matte crue, peut s'établir comme suit :

Sulfure argentine. Il existe très-souvent en petite quantité dans la matte crue, et le grillage est fait, dans ce cas, surtout

au point de vue de l'extraction de l'argent. Il se transforme d'abord en acide sulfureux et en argent métallique, qui, plus tard, sous l'action du dégagement d'acide sulfurique, se transforme en sulfate argentique.

En étudiant, à l'aide d'essais par la voie sèche, la façon dont l'argent est réparti dans un fragment de matte bien grillée, on trouve que la teneur est presque toujours un peu plus forte à la surface que dans l'intérieur du morceau. Cette différence est encore plus sensible quand la matte renferme quelques centièmes de plomb. Dans le cas où il n'existe pas de plomb dans la matte, on peut admettre qu'une fraction de l'argent, réduit à l'état métallique, soit avant d'être transformé en sulfate, soit après la décomposition partielle de celui-ci, se transforme en oxyde volatilisable (voir page 130).

Les vapeurs d'oxyde argentique traversent les pores de la substance, mais, arrivées près de la surface du fragment, elles se décomposent et se condensent, soit parce que la température est moins élevée en ce point, soit parce qu'elles se combinent en partie avec l'oxyde ferrique ou d'autres oxydes métalliques qui s'y trouvent formés. Lorsqu'il se trouve du plomb dans la matte, il arrive, ainsi que nous le verrons plus loin au sujet de la matte plumbeuse, que le sulfure plombique, en se volatilisant et en se transportant du centre à la surface des fragments, entraîne mécaniquement avec lui une certaine proportion de sulfure argentique.

Lorsque le grillage est conduit avec les précautions nécessaires, c'est-à-dire lorsqu'on ménage la venue d'air de façon à ce que l'oxydation du sulfure de fer se fasse lentement et que la température ne soit pas trop élevée dans les interstices que laissent entre eux les fragments de la substance, on n'a pas à craindre une perte considérable en argent. En effet, les portions de ce métal, qui sont volatilisées dans les couches inférieures du dépôt des matières, viennent se condenser dans la partie plus froide, au sommet du tas. Lorsqu'au contraire, le grillage de la matte

crue se fait sous un courant d'air trop actif et, par suite, à une température trop élevée, la perte en argent peut devenir très-sensible. Winkler (1) a constaté, à l'usine de fusion de Freiberg, que lors du grillage, par fournées de 600 quintaux, d'une matte crue contenant $\frac{11}{10000}$ d'argent, la perte en argent était de 0,89 p. c.; mais il faut observer que la détermination d'une teneur dans les produits grillés à l'état de fragments de cassage, présente toujours de l'incertitude, même quand la prise d'essai est faite sur une masse considérable de substance broyée.

Lorsque la matte contient de faibles quantités de sous-sulfure de cuivre, de sulfure de plomb, de zinc, de manganèse, de nickel et de cobalt, ceux-ci se transforment partiellement en sulfates lors de l'oxydation du sulfure de fer. C'est à la formation de ces sels qu'il faut attribuer les efflorescences que l'on remarque sur certains fragments de matte grillée, lorsque le tas de grillage n'a pas été abrité contre la pluie.

Parmi les sulfates ainsi obtenus, ceux de cuivre, de zinc, de manganèse, de nickel et de cobalt, lorsqu'ils forment des sels neutres, peuvent être séparés par une dissolution dans de l'eau chaude. Le sulfate argentin passe ainsi dans la solution, mais pour autant que la matte ne contient pas de portion incomplètement grillée ou d'oxyde cuivreux qui précipiterait l'argent à l'état métallique. C'est ainsi que l'on trouve, en réparant les soles des stalles de grillage, des sulfates de cuivre, de zinc, de manganèse, etc., qui contiennent souvent une proportion sensible d'argent. La présence de ces sels, en ce point, est due à l'action dissolvante de l'humidité atmosphérique sur les minerais grillés.

Le sulfate plombique est, comme les autres sels, réparti dans toute la masse grillée; cependant, il existe en plus

(1) LAMPADIUS, *Die neueren Fortschritte im Gebiete der gesammten Hüttenkunde*, etc. — 1839, page 57,

forte proportion à la surface qu'au centre de chacun des fragments. On le trouve aussi isolé dans les druses des morceaux bien grillés ; il forme de petits noyaux cotonneux facilement compressibles ou des filaments très-fragiles d'un blanc de neige. On peut conclure de ce fait qu'une certaine portion de sulfure plombique s'est volatilisée, puis condensée dans les druses de la matte crue, et qu'enfin, dans cet état, elle a été oxydée.

Lorsque la substance contient de l'arsenic, il se dégage en grande partie dans l'atmosphère à l'état d'acide arsénieux ou de sous-oxyde arsénique. Il en résulte par le refroidissement le dépôt, à la surface du tas de grillage, d'acide arsénieux cristallisé, qui, souvent, est coloré en jaune orange ou en rouge, par une certaine proportion de sulfure d'arsenic.

L'antimoine se transforme en partie en acide antimonieux qui se dégage et en partie en une combinaison d'acide antimonieux et d'acide antimonique. Enfin, lorsque la matte contient d'autres sulfures que le sulfure de fer, on obtient probablement des antimoniates métalliques.

Lorsque l'oxydation est en pleine marche dans la couche inférieure du tas, elle dégage assez de chaleur pour déterminer le grillage des fragments superposés. Par suite, si le courant d'air est suffisant, il peut se faire que le grillage soit déjà en activité dans les portions supérieures du dépôt avant qu'il soit terminé dans la couche inférieure. L'oxydation progresse peu à peu dans chacun des fragments pendant plusieurs semaines, jusqu'à ce qu'enfin elle se termine d'elle-même par le refroidissement des parties supérieures du dépôt. Ordinairement, lorsque l'on n'a pas couvert les substances d'une couche de menu grillé, celles de la partie supérieure du tas ne sont presque pas grillées. Dans ce cas, on les repasse à un nouveau grillage, après avoir brisé les fragments pour fournir des cassures fraîches. On doit aussi repasser à un second feu les fragments incomplètement transformés en oxyde ferrique, qui contiennent

encore une assez forte proportion d'oxyde ferroso-ferrique, de matte crue, ou un noyau pyriteux (voir page 188). La présence de ces parties imparfaitement grillées indique que la venue d'air, pendant le grillage, n'a pas été suffisante, et que, par suite, l'oxydation s'étant arrêtée, l'acide sulfureux formé sous la croûte poreuse d'oxyde ferrique a transformé celui-ci en oxyde ferroso-ferrique. Elle indique, peut-être aussi que, l'air introduit ne s'étant pas réparti uniformément dans toute la masse, certaines portions ont subi un refroidissement qui a arrêté le grillage déjà commencé.

Lorsque l'on grille un sulfure de fer à un degré élevé de sulfuration, tel que la pyrite martiale, par exemple, la chaleur développée par l'oxydation de la couche inférieure des matières est suffisante pour déterminer la volatilisation d'une partie du soufre des fragments qui lui sont superposés. Le soufre mis en liberté n'est pas encore soumis à une température suffisante pour pouvoir s'unir à l'oxygène de l'air contenu dans le mélange de gaz avec lequel il se trouve en contact, et l'on peut le recueillir lorsque le grillage se pratique en tas garnis d'une couverture, comme dans le Unter-Hartz, ou dans des stalles munies d'un appareil de condensation. La désulfuration de chacun des fragments de pyrite progressant de la surface au centre, la substance passe à l'état de pyrite magnétique. Celle-ci est poreuse, et lorsque l'oxydation marche rapidement, elle se fendille et se délite; le grillage s'en fait d'autant plus aisément, et les réactions chimiques qui l'accompagnent, sont les mêmes que dans le cas du traitement de la matte crue. Lorsqu'on conduit le grillage lentement en maintenant le courant d'air faible, la plupart des fragments de pyrite se transforment, sans changer de figure, en oxyde ferrique contenant une certaine proportion de sulfate ferrique. Si la pyrite contient une proportion plus ou moins forte de pyrite arsenicale, presque tout l'arsenic se dégage, à l'état métallique, de sous-oxyde arsénique ou d'acide arsénieux. Dans ce cas, le soufre condensé est souillé par du sulfure d'arsenic.

Lorsque la pyrite contient, outre de l'argent, d'autres métaux, tels que le cuivre, le plomb, le zinc, etc., à l'état de sulfures, ceux-ci se transforment par le grillage en oxydes et en sulfates (voir page 189).

Les mêmes réactions se manifestent, lorsque, pour fabriquer de l'acide sulfurique, on grille de la pyrite dans un petit fourneau à cuve. La seule différence résulte de ce que, le courant d'air étant dans ce cas plus actif et la température plus élevée, le soufre vaporisé se transforme complètement en acide sulfureux.

2) *Pyrite martiale*, FeS^2 , et *chalkopyrite*, Cu^2S , Fe^2S^5 . Lorsque les minerais contenant de la pyrite martiale et de la chalkopyrite sont grillés en tas, sous forme de fragments de cassage de 24 à 30 pouces cubes de grosseur, il se produit les réactions suivantes. Le sulfure de fer se transforme en oxyde ferrique, ainsi que nous l'avons vu ci-dessus, mais le sulfure cuivreux, uni à un sulfure de fer d'un degré élevé de sulfuration, subit une action toute particulière.

Si la proportion du sulfure de cuivre est faible relativement à celle du sulfure de fer, le premier de ces corps, à mesure que le grillage progresse, se rassemble vers le centre du fragment, de telle sorte qu'il se forme, à la surface de celui-ci, une croûte poreuse d'oxyde ferrique ne contenant que peu ou point d'oxyde cuivrique. Si l'on brise un fragment dont le grillage est déjà sensiblement avancé, on remarque que le centre est formé d'un noyau de sulfure encore cru, mais riche en cuivre, possédant l'aspect de la chalkopyrite ou, parfois, du cuivre panaché. Ce noyau est nettement séparé de la croûte d'oxyde ferrique, et c'est à la limite de celle-ci qu'il présente la plus forte teneur en cuivre. Le grillage se poursuivant, le cuivre continue à se concentrer tant que le fer se trouve encore à l'état de sulfure ferrique, Fe^2S^5 . A partir de ce point, il se forme aisément, outre l'oxyde ferrique, de l'oxyde cuivreux. Il reste enfin un petit noyau très-riche en cuivre et dont la

composition se rapproche de celle des mattes cuivreuses riches. Si l'on prolongeait encore le grillage, on obtiendrait du cuivre réduit à l'état métallique, ainsi que nous le verrons en parlant spécialement des mattes cuivreuses.

La propriété de se concentrer lors du grillage, que possède le sulfure de cuivre combiné ou mélangé avec des sulfures de fer riche en soufre, a déjà reçu une application, à l'usine de cuivre de Foldal en Norwège, dans le courant du siècle dernier. Les pyrites cuivreuses à 3 ou 4 p. c. de teneur en cuivre y subissent un grillage spécial que l'on nomme *grillage à noyau*, et qui consiste essentiellement à ne pousser l'oxydation que jusqu'à ce qu'il reste dans chacun des fragments un noyau de sulfure riche en cuivre (1). Le même travail a, depuis, été introduit dans d'autres usines où l'on traite pour cuivre des minerais pauvres essentiellement pyriteux.

Lorsque le grillage a procuré le degré désiré de concentration du cuivre, on sépare, par une opération mécanique, le noyau cuivreux de la croûte d'oxyde ferrique contenant un peu d'oxyde cuivrique. Cette enveloppe pauvre en cuivre est, ou rejetée comme sans valeur, ou, dans certaines circonstances, utilisée pour la fabrication des vitriols, tandis que le produit concentré est soumis à la fusion pour cuivre.

Karsten (2) attribue le phénomène remarquable que nous venons de mentionner aux réactions suivantes. Le sulfure de cuivre s'oxyde simultanément avec le sulfure de fer, mais le sulfure cuivrique et l'oxyde cuivrique se décomposent à une température plus basse que le sulfure de fer et l'oxyde ferrique. Le cuivre métallique, mis en liberté, emprunte à la pyrite une partie de son soufre et l'amène ainsi à un degré inférieur de sulfuration, etc.

(1) Bredberg. — *Erdmann's Journal für technische und ökonomische Chemie*, tome IV, page 303, et tome V, page 249.

(2) *System der Metallurgie*, tome III, page 433.

Werther (1) donne la description du grillage à noyau tel qu'il se pratique à l'usine à cuivre d'Agordo, où l'on traite annuellement 270 à 280 mille quintaux de minerai. Celui-ci se compose essentiellement de pyrite contenant en moyenne 1/2 à 2 p. c. de cuivre. On le réduit d'abord en fragments de la grosseur du poing, et on le soumet au grillage en tas pyramidaux recouverts d'une enveloppe en planches pour recueillir le soufre. Les tas contiennent 3,000 quintaux métriques de minerais, et l'opération dure 10 mois. On obtient pour chacun des fragments un noyau (tazzoni) qui consiste en une masse homogène sulfurée contenant souvent jusqu'à 40 p. c. de cuivre, tandis que la croûte extérieure formée des oxydes et des sulfates de fer et de cuivre ne contient que rarement 1 p. c. de ce dernier métal.

Werther explique comme suit les réactions de ce grillage. La teneur en sulfure de fer étant beaucoup plus considérable que celle en sulfure de cuivre, et l'affinité de l'oxygène pour le fer étant plus forte que pour le cuivre, celui-ci reste uni au soufre, tandis que le fer s'oxyde. La chaleur produite par cette oxydation met en fusion le sulfure de cuivre et une fraction du sulfure de fer non encore oxydé. Ces deux sulfures combinés s'infiltrèrent au travers de la croûte poreuse d'oxydes et de sulfates. Dans ce parcours le sulfure de fer cède son soufre aux oxydes de cuivre, qui avaient pu se former en échange de l'oxygène de ceux-ci. Enfin, le sulfure de cuivre s'écoule vers l'intérieur du fragment. Si celui-ci est dans une position très-dégagée, de façon à ce que l'air puisse l'atteindre par sa partie inférieure, il peut se faire que l'oxydation et les réactions successives se produisent de la surface inférieure au centre du fragment. Cependant, dans ce cas, l'écoulement du sul-

(1) *Journal für praktische Chemie*, tome LVIII, page 321, et *Berg-und hüttenmännische Zeitung*, 1853, page 439.

M. Haton a donné une description très-complète du traitement métallurgique pratiqué à Agordo. *Annales des mines*, tome VIII, 1855.

fure de cuivre fondu ne pourrait avoir lieu que vers le bas, et c'est dans la croûte poreuse des fragments placés au-dessous que devraient avoir lieu la décomposition du sulfure fondu et la formation du tazzoni. Comme conclusion, Werther fait remarquer, à l'appui de cette théorie, qu'il est rare que le noyau se trouve au centre du fragment, tandis que généralement il se trouve vers la partie inférieure.

Un rapport spécial de M. l'inspecteur de Lürzer, adressé au ministre de l'agriculture et des mines à Vienne, contient une description très-circonstanciée du grillage à noyau pratiqué à l'usine impériale d'Agordo (1). Pour arriver à l'explication rationnelle des phénomènes que cette opération présente, M. de Lürzer l'a suivie pas à pas. Il a pris en différents points d'un tas des fragments qui, ayant subis à divers degrés l'influence de la température et de l'air, représentaient les différentes phases que doit traverser un fragment de minerai cru, pour arriver au point de grillage où le noyau est complètement formé.

Un morceau, pris à la surface du tas, représentant le premier degré du grillage encore à son début, mais ayant déjà produit quelques effets sensibles, fut brisé. On constata l'existence d'une croûte d'environ une ligne d'épaisseur recouvrant de la pyrite encore inattaquée. La limite entre les deux substances était indiquée par une ligne mince d'un aspect un peu différent de celui de la pyrite crue et se rapprochant de celui de la chalkopyrite.

Un morceau représentant un second degré de grillage, c'est-à-dire après que celui-ci s'est prolongé un peu plus que moitié de sa durée totale, présentait dans la cassure une croûte d'oxyde ferrique sur environ la moitié de l'épaisseur et vers le centre plusieurs couches concentriques englobant un noyau de pyrite crue. La couche la plus voisine

(1) *Tunner's Jahrbüch des K. K. Montan-Lehranstalt zu Leoben.*
Tome III, page 339.

de celui-ci avait l'aspect de la chalkopyrite, celle qui lui succédait présentait les caractères du cuivre panaché, enfin celle adjacente aux oxydes avait l'aspect bleuâtre de la chalkosine.

Un fragment représentant un 3^e degré de grillage, c'est-à-dire lorsque celui-ci est à peu près terminé, ne présentait plus qu'un noyau presque insignifiant de pyrite crue, mais trois couches concentriques de couleur successivement jaune, rouge et bleue, sous une enveloppe très-épaisse d'oxydes, présentant également quelques anneaux diversement colorés.

Enfin, un fragment de minerai complètement grillé ne présentait plus de noyau de pyrite crue, mais une masse centrale homogène possédant la couleur et l'éclat de la chalkosine ou plus exactement de la matte de cuivre riche. Ce noyau était recouvert de la couche d'oxyde.

Dans les gros fragments de forme allongée, il se produit assez fréquemment deux ou plusieurs de ces noyaux, particulièrement lorsque le morceau est divisé naturellement par des lits de schiste.

Une analyse faite au laboratoire de l'établissement impérial de la Monnaie de Vienne, sur une pyrite déjà riche originairement et soumise au grillage à noyau, a donné les résultats suivants :

NOYAU PUR.	PARTIE CENTRALE (LA PLUS RICHE) DE LA CROUTE.
Cuivre 41.64	Cuivre. 3.31
Fer 28.76	Oxyde cuivrique 1.58
Soufre 29.28	Oxyde ferreux. 0.10
Gangues 0.08	Oxyde ferrique. 85.70
Perte. 0.24	Soufre. 0.92
100.00	Acide sulfurique 2.50
	Gangues. 2.85
	Perte par calcination. 3.04
	<hr/>
	100.00
	13

D'après cette analyse, le sulfure enrichi se rapproche de la combinaison $3 \text{Cu}^2\text{S} + 4 \text{FeS}$.

Le rapport cité fait remarquer que les parties externes de la croûte sont beaucoup moins riches que celle qui a été analysée, et qu'il est très-possible qu'en enlevant la portion d'oxyde immédiatement adjacente au noyau, on ait détaché un peu de celui-ci.

Pour expliquer les réactions chimiques qui se produisent lors de ce grillage, M. de Lürzer s'appuie sur les faits suivants déjà constatés en chimie :

1° L'affinité du cuivre pour le soufre est plus forte que celle du fer pour ce métalloïde.

2° Le sulfure de cuivre est beaucoup plus difficile à détruire par la chaleur que le sulfure de fer.

3° Sous l'influence de la chaleur, l'oxyde cuivrique et le sulfure de fer se décomposent réciproquement et il se forme du sulfure de cuivre. L'oxyde ferrigue, au contraire, est presque sans action sur le sulfure de cuivre.

4° L'oxyde cuivrique et le sulfure de cuivre réagissent aisément l'un sur l'autre et donnent lieu à un dégagement d'acide sulfureux. Dans ce cas, si la quantité de soufre est suffisante, tout le cuivre peut être réduit à l'état métallique.

Nous transcrivons ici l'explication que donne M. de Lürzer.

« Au début du grillage, le soufre, contenu dans la partie » superficielle du fragment, soumis à un courant d'air »
» faisant, s'oxyde et se dégage à l'état d'acide sulfureux. »
» Lorsque tout le soufre volatilisable de la couche exté- »
» rieure de la pyrite s'est dégagé, le sous-sulfure métal- »
» lique est lui-même oxydé. L'oxydation s'effectue d'abord »
» sur le sulfure de fer qui y a le plus de tendance. Il se »
» forme du sulfate qui, en se décomposant, donne de l'oxyde »
» ferrigue libre et des vapeurs d'acide sulfurique anhydre. »
• Le sulfure cuivreux perd sans doute une partie de son
• soufre; mais celui-ci, à cause de sa grande affinité pour
• le cuivre, est immédiatement remplacé, soit par celui

» du sulfure de fer de la couche inférieure amollie par la
» chaleur, soit par le transport du sulfure de cuivre attaqué
» vers l'intérieur du fragment.

» On peut de cette façon expliquer la formation de l'an-
» neau mince de chalkopyrite que l'on remarque au contact
» de la pyrite crue dans les fragments arrivés au premier
» degré du grillage.

» Le grillage, se poursuivant sous l'action de la chaleur
» et de l'air, l'oxydation pénètre de l'extérieur vers l'inté-
» rieur du fragment. La pellicule de chalkopyrite qui s'est
» formée est décomposée. Le sulfure cuivreux et, parfois
» aussi, les oxydes de cuivre ou le métal lui-même sont
» mis en liberté et s'unissent ensuite au sulfure de cuivre
» de la partie encore inattaquée; en empruntant, en vertu
» de leur affinité supérieure, une partie du soufre du sulfure
» de fer. Ainsi s'explique la désulfuration de la pyrite com-
» prise immédiatement sous l'enveloppe du sulfure de cuivre,
» quoique ce soit ce dernier qui soit soumis extérieurement
» à l'action oxydante du grillage. L'enveloppe cuivreuse
» continue donc à marcher lentement vers le centre du
» fragment, elle s'assimile en chemin les particules de sul-
» fure cuivreux, n'en laissant en arrière que lorsque des
» fragments de gangues s'opposent mécaniquement au mou-
» vement moléculaire du cuivre, ou bien encore lorsque
» l'action de l'air ou de la chaleur est irrégulière et trouble
» la marche de l'opération. Les particules cuprifères qui
» se sont séparées de l'anneau cuivreux restent exposées
» à une oxydation qui est presque toujours complète; elles
» produisent dans la croûte des taches de sulfate, d'oxyde
» cuivrique ou, parfois, de sulfure cuivreux.

» L'enveloppe ou l'anneau de chalkopyrite, s'assimilant
» les particules cuivreuses qu'elle rencontre et prenant par
» son mouvement concentrique une surface externe de plus
» en plus réduite, augmente rapidement d'épaisseur. La
» surface, de contact avec le noyau central de pyrite crue,
» diminue également rapidement. Le mouvement de trans-

» port du soufre de l'intérieur vers l'extérieur est de plus
» en plus entravé par la résistance mécanique, et ne se
» fait plus assez rapidement pour compenser l'effet de l'oxy-
» dation qui se produit à la surface extérieure de l'anneau
» cuivreux. Par suite les sulfures de celui-ci passent à un
» état inférieur de sulfuration. C'est à cette cause que l'on
» doit la production des enveloppes hétérogènes de cuivre
» panaché et de chalkopyrite que l'on peut observer dans
» les fragments parvenus au second degré de grillage. On
» se rappelle que l'anneau de cuivre panaché était placé
» extérieurement à celui de chalkopyrite et que celui-ci
» entourait le noyau central de pyrite crue.

» Lorsque enfin le noyau central de pyrite crue a complé-
» tement disparu, le soufre brûlé par l'oxydation extérieure
» ne peut plus être restitué au sulfure de cuivre, et les
» parties externes de celui-ci passent à un état inférieur de
» sulfuration; ce que montrent les fragments arrivés à ce
» troisième degré de grillage. Enfin, dans l'état de grillage
» complet, tout le noyau de sulfure de cuivre est passé à
» l'état de sous-sulfure. Si l'on poursuivait encore le grillage, il n'aurait plus de résultat et la décomposition complète du sulfure ne pourrait être obtenue. La perte en soufre diminuant la fusibilité du sulfure, il en résulte qu'il reste d'autant plus de parties cuprifères engagées mécaniquement dans les oxydes que la concentration du cuivre est plus avancée. On comprend, du reste, que plus la masse qui se meut est considérable, plus il arrive facilement que certaines particules soient arrêtées par des causes mécaniques. »

Comme cause principale de la propagation de l'oxydation dans l'intérieur de la masse, M. de Lürzer admet, ainsi que Karsten (voir page 177), que l'oxyde ferrique formé à la surface du fragment cède une partie de son oxygène au sulfure des parties intérieures pour le transformer en oxyde ferreux. Celui-ci se suroxyde bientôt au contact de l'oxygène extérieur et donne une nouvelle quantité d'oxyde ferrique.

Nous croyons que l'on peut expliquer les réactions du grillage à noyau en s'appuyant sur les phénomènes suivants, dont l'existence ne peut être mise en doute :

1) Lorsqu'une combinaison formée de sulfure de fer et de cuivre, dans laquelle le sulfure de fer prédomine, est soumise à la chaleur du rouge naissant, sous l'action de l'oxygène de l'air, le sulfure de fer s'oxyde avant le sulfure de cuivre.

2) Lorsque le sulfure de fer se trouve au maximum de sulfuration ou lorsque la combinaison des sulfures est mélangée à de la pyrite martiale, c'est-à-dire, dans les deux cas, lorsque la substance soumise à la chaleur rouge laisse dégager des vapeurs de soufre, le cuivre est protégé contre l'oxydation aussi longtemps que dure le dégagement de ces vapeurs.

3) L'oxydation des sulfures de fer et la formation de l'acide sulfurique produisent une chaleur suffisante pour liquéfier le sulfure cuivreux et ramollir le mélange de sulfures, de façon à ce qu'ils puissent se combiner entre eux.

Enfin, si l'on rapproche de ces principes ceux que nous avons établis au sujet de la formation des oxydes métalliques et de leurs sulfates lors du grillage des minerais et produits bruts en fragments de cassage (voir page 178), on peut établir comme suit la théorie du grillage à noyau :

La chaleur détermine, à la surface du fragment, l'affinité pour l'oxygène, en même temps que la vaporisation d'une petite quantité de soufre; il se produit de l'acide sulfureux et de l'oxyde ferreux. Une partie de l'acide sulfureux se transforme, par un effet catalytique et aux dépens de l'oxygène de l'air, en acide sulfurique; tandis que le surplus, c'est-à-dire la plus forte part, se dégage.

L'acide sulfurique produit se combine peut-être en partie avec l'oxyde ferreux; mais comme le sulfate ferreux se transforme facilement, à une température élevée, en sulfate ferrique, puis en oxyde ferrique libre, pour peu que la chaleur soit intense, on obtient de l'oxyde ferrique, et

l'acide se dégage, en partie à l'état d'acide sulfureux, et en partie sans subir de modification.

Une autre portion de l'oxyde ferreux passe dès l'abord, au contact de l'air, à l'état d'oxyde ferroso-ferrique, qui, postérieurement, est également transformé en oxyde ferrique par l'action de l'acide sulfurique. Cependant le sulfure cuivreux a été préservé de l'oxydation par les vapeurs de soufre qui se sont dégagées, en petite quantité mais d'une façon continue, des portions de la substance voisine de ce sulfure. En outre, celui-ci a été porté à une température élevée par la chaleur résultant de l'oxydation des éléments du sulfure de fer et des vapeurs de soufre, ainsi que de la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique. Le sulfure cuivreux entre donc en fusion, et dans cet état, en vertu de son affinité pour le sulfure de fer, il s'unit aux portions voisines du sulfure primitif, dont, par suite, la teneur en cuivre est augmentée.

En même temps que le phénomène se produit, l'air intérieur agit directement pour oxyder le sulfure de fer, aussi longtemps que la couche extérieure d'oxyde est très-mince. Il continue donc à se former de l'acide sulfureux et de l'oxyde ferreux, qui, comme nous venons de le voir, se transforment : le premier, partiellement en acide sulfurique ; le second, en oxyde ferrique. La chaleur produite par l'oxydation détermine la vaporisation du soufre de sulfure de fer au maximum de sulfuration qui se trouve à proximité. Enfin, le sulfure cuivreux, mis en liberté, s'unit aux sulfures métalliques avec lesquels il est en contact.

A mesure que l'épaisseur de la croûte augmente, l'oxydation directe du sulfure de fer, par l'oxygène de l'air, diminue d'activité ; mais elle se produit par l'action de l'acide sulfurique. En effet, les pores de la couche d'oxyde sont remplis de vapeur d'acide sulfureux et de soufre, qui fixent l'oxygène de l'air avant que celui-ci n'ait pu atteindre la surface du sulfure.

Lorsque le grillage s'est poursuivi pendant quelque

temps, tout le cuivre, qui était primitivement contenu dans la portion du fragment actuellement transformé en oxyde ferrique, s'est concentré. Il forme alors, en combinaison avec le sulfure de fer, une pellicule présentant l'aspect de la composition de la chalkopyrite, $\text{Cu}^2 \text{S} + \text{Fe}^2 \text{S}^3$.

La figure 30 représente un fragment de minerai parvenu à ce degré de grillage et supposé brisé par le milieu.

aa indiquent la croûte extérieure formée par l'oxyde ferrique,

bb l'enveloppe de chalkopyrite,

et *c* le noyau central de pyrite encore inaltéré, mais dont la cassure présente cependant un aspect bigarré.

Le grillage se poursuivant, le sulfure de fer de la nouvelle combinaison cuprifère est seul oxydé par l'acide sulfurique, car le sulfure de cuivre est préservé de l'oxydation par la vapeur de soufre. La concentration se continuera donc peu à peu jusqu'à ce qu'on obtienne une combinaison se rapprochant du cuivre panaché, $3 \text{Cu}^2 \text{S}, \text{Fe}^2 \text{S}^3$. Aussi longtemps que le centre du fragment n'a pas encore atteint une température suffisante pour déterminer la vaporisation de l'excès de soufre de la pyrite, et que le dégagement des vapeurs de ce métalloïde est ralenti par la pression résultant de ce que les pores de la croûte d'oxyde sont remplis des vapeurs d'acide sulfureux et sulfurique le sulfure de cuivre est préservé de l'oxydation. Par suite, la composition de l'anneau extérieur, qui était celle du cuivre panaché, devient encore plus riche en cuivre et analogue à la matte fine, $\text{Cu}^2 \text{S}, \text{FeS}$.

Lorsque enfin, la température du centre du fragment augmentant, le noyau pyriteux a perdu de son soufre et s'est ramolli, le sulfure de cuivre pénètre plus profondément dans la masse, et il en résulte diverses combinaisons du sulfure de cuivre avec le sulfure de fer.

La figure 31 représente la section par le milieu d'un fragment de minerai parvenu à cette période du grillage,

Le noyau central *e* est composé de pyrite encore inaltérée.

Il est entouré d'une couche *d* qui présente les caractères de la chalkopyrite. Celle-ci est enveloppée d'une autre *c* analogue au cuivre panaché. Enfin, une pellicule *b*, de substance semblable à la matte de cuivre fine, s'interpose entre la précédente et la croûte extérieure *a* d'oxyde ferrique. On peut remarquer cependant que les limites entre les enveloppes concentriques des diverses substances ne sont pas toujours bien tranchées.

Lorsque enfin l'opération est parvenue au point où cesse le dégagement des vapeurs de soufre, la température augmentant, le sulfure de cuivre tend à se répartir uniformément dans la masse du sulfure de fer. Cependant l'oxydation de ce dernier se continue aux dépens de l'acide sulfurique jusqu'à ce que la combinaison sulfurée qui forme le noyau central ait une composition se rapprochant de celle de la matte de cuivre fine. Même dans cette dernière période, l'oxydation du cuivre n'est pas sensible.

Si l'on poursuivait le grillage, il se formerait non-seulement de l'acide sulfureux et de l'oxyde ferreux, mais encore de l'oxyde cuivreux. L'acide sulfureux se transformerait en acide sulfurique aux dépens de l'oxygène de l'air, et l'oxyde ferreux passerait à l'état d'oxyde ferrique; tandis que l'oxyde cuivreux, réagissant sur une portion du sulfure de cuivre, se réduirait à l'état de cuivre métallique, qui, ne se trouvant en présence que d'un sulfure simple de fer, ne pourrait plus se combiner avec du soufre.

Lorsque, par suite de l'oxydation du sulfure de fer, le sulfure de cuivre se concentre vers l'intérieur du fragment, il peut arriver que, par des causes mécaniques, certaines particules cuivreuses ne puissent suivre ce mouvement. Ce cas se présente lorsque, par exemple, le fragment contient des portions de gangue ou lorsque, par suite d'un abaissement de la température, il y a adhérence entre l'oxyde ferrique et le sulfure de cuivre. Les particules cuivreuses ainsi isolées s'oxydent, et l'acide sulfurique, agissant sur elles, les transforme pour la plupart en sulfate cuivrique.

Il peut aussi arriver que, par une double décomposition de l'oxyde cuivreux ou cuivrique et du sulfure de cuivre, il se produise un peu de cuivre métallique. Enfin, le sulfure métallique étant de plus en plus riche à mesure que le grillage s'effectue, la teneur de la croûte d'oxyde ferrique en particules de cuivre soit oxydées, soit métalliques, ira croissante de l'extérieur vers le centre du fragment.

Quant au fait observé, que la position du noyau n'était pas toujours exactement au centre du fragment grillé, on peut admettre avec Werther (voir page 195) qu'il est dû à ce que le sulfure, riche en cuivre, à l'état fluide, a filtré à travers les pores de l'oxyde ferrique et parfois jusqu'à la face inférieure du fragment.

La condensation des vapeurs de soufre mises en liberté par ce procédé de grillage, ne peut donner des produits bien importants. Le soufre mis en liberté est en effet soumis à l'oxydation tant dans l'intérieur même des pores de la croûte des fragments que dans les interstices que ceux-ci laissent entre eux. Il doit donc être presque complètement transformé, au contact de l'air, en acide sulfureux ou en acide sulfurique, et il ne peut s'échapper, à l'état de corps simple, que lorsqu'il se dégage en un point où la température n'a pas encore atteint le degré nécessaire pour déterminer son oxydation.

M. de Lürzer emploie cependant à Agordo un appareil appelé fourneau styrien, qui, en outre d'un grillage à noyau très-complet, fournit une proportion de soufre plus considérable que celle que l'on recueillait précédemment lors du grillage en tas. Nous reviendrons sur ce sujet au sixième chapitre.

3) *Matte plombeuse*. La composition de ce produit brut est ordinairement $m(\text{Fe}^2, \text{Cu}^2, \text{Pb})\text{S} + n(\text{Fe}, \text{Zn})\text{S}$; il contient souvent une faible proportion de AgS et de plusieurs autres sulfures métalliques, tels que NiS et CoS . Ce dernier surtout, en présence de l'arsenic, passe dans la matte plombeuse plus aisément que le précédent. La matte renferme

aussi parfois AsS^5 et SbS^3 , qui peuvent être combinés au sulfure de cuivre à l'état de $m \text{Cu}^2 \text{S} + (\text{As}, \text{Sb}) \text{S}^5$ ou avec une partie de sulfure de plomb pour former $\text{PbS} + (\text{As}, \text{Sb}) \text{S}^5$. Enfin, si le lit de fusion qui donne la matte contient des arséniures métalliques ou, par suite d'un grillage, des arséniates métalliques basiques, la matte peut contenir du speis $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})^4 \text{As}$, mélangé ou combiné avec les sulfures.

La matte plombeuse est ordinairement soumise à un traitement pour la concentration du cuivre qu'elle contient. Pour cela on la grille par quantité de 500 à 1,000 quintaux. On obtient le degré de grillage nécessaire en la passant à 2 ou 3 feux successifs. La matte plombeuse se comporte au grillage en stalle d'une façon tout à fait analogue à celle de la matte crue (voir page 184). L'oxydation des sulfures métalliques et la formation des oxydes et des sulfates se produit de même pour les deux espèces de mattes. La matte plombeuse bien grillée est sans éclat, poreuse, brune, et lorsqu'elle contient une assez forte proportion d'oxyde ferroso-ferrique, elle prend une couleur noire bleuâtre. Cette règle n'est cependant pas sans exception. Lorsque, du reste, le produit grillé présente des aspects irréguliers, cela est presque toujours dû à un excès de teneur en plomb ou en cuivre. Dès que le grillage est en marche, le sulfure plombique se transforme en sulfate plombique mélangé d'un peu d'oxyde. A la fin du grillage, la plus grande partie du sulfate est encore répartie dans la masse de chacun des fragments, et l'on peut à la loupe distinguer ses particules de celles des autres oxydes et sulfates. Il est rarement blanc et pulvérulent; ordinairement, il présente une couleur jaune claire sale; il est plus ou moins agglutiné et possède un faible éclat.

Si l'on détermine par l'analyse la teneur en plomb d'un fragment de matte plombeuse bien grillée, on reconnaît que la partie extérieure est plus riche que le centre du morceau.

Lorsque la matte est riche en sulfure plombique, il se forme, dès le premier feu, entre les fragments superposés,

des dépôts de sulfate plombique. Ce sulfate est à l'état de poudre légère cristalline et sans éclat ; de grappes également mates ; d'aiguilles fines ou de lamelles plus ou moins brillantes ; enfin , particulièrement dans le tiers supérieur du tas, à l'état de cristaux creux en forme de trémies. Les figures 32 représentent, en grandeur naturelle, 3 exemples de ces groupements de cristaux, recueillis à l'usine de Freiberg lors du grillage d'une matte plumbeuse riche en sulfure de plomb.

M. Hausmann (1) a donné une description spéciale des cristaux de sulfate plombique qui se forment lors du grillage en tas pratiqué dans les usines à argent de l'Ober-Hartz.

Lorsque l'on grille des mattes plumbeuses riches en plomb, on trouve souvent dans les interstices des fragments, et particulièrement au point où la température était la plus élevée, des efflorescences de sulfate plombique en partie cristallisé. La formation de cette substance est due, sans aucun doute, à la volatilisation d'une certaine quantité de sulfure plombique, et à son oxydation, soit lorsqu'il est encore à l'état de vapeur, soit lorsqu'il est déjà partiellement condensé. Cette oxydation peut se produire soit directement par l'oxygène de l'air, soit par l'action des vapeurs d'acide sulfurique.

On peut établir comme suit les réactions qui produisent le sulfate plombique :

Pendant que l'oxydation du sulfure de fer contenu dans la matte se propage de l'extérieur du fragment vers l'intérieur, et que, par suite de cette réaction, la température augmente, le sulfure de plomb, moins oxydable que le sulfure de fer, se volatilise en partie. Les vapeurs de sulfure plombique, traversant la croûte poreuse des oxydes

(1) *Beiträge zur metallurgischen Krystallkunde*. Gottingen, librairie Dietrich, 1850.

déjà formés s'oxydent, aux dépens de l'oxygène de l'air ou de l'acide sulfurique, et se fixent, à l'état de sulfate plombique, dans la portion superficielle du fragment. Celle-ci doit donc être, comme elle l'est en effet, plus riche en sulfate plombique que la partie centrale du morceau. Les vapeurs de sulfure de plomb qui ont échappé à cette action oxydante dans l'intérieur même des fragments, se dégagent dans les interstices que ceux-ci laissent entre eux ; là leur oxydation s'effectue si l'air y est suffisamment abondant ; sinon elles gagnent la partie supérieure du tas, où la température est moins élevée et où elles se condensent en cristaux d'un certain volume.

La chaleur gagnant plus tard la portion supérieure du tas, ces cristaux se transforment plus ou moins complètement en sulfate plombique, en partie par l'action oxydante de l'air et en partie par celle des vapeurs d'acide sulfurique. La nouvelle combinaison oxydée conserve dans ce cas la forme cristalline sous laquelle le sulfure plombique s'était condensé. En brisant les cristaux, on les trouve parfois transformés sur toute leur épaisseur en sulfate plombique ; mais parfois aussi ils conservent au centre une portion de sulfure inaltéré.

Les cristaux complètement oxydés ne contiennent que peu d'oxyde plombique libre ; la proportion est d'environ 20 % de cet oxyde contre 80 % de sulfate. On peut induire de ce fait que l'oxydation du sulfure est due principalement à l'action des vapeurs d'acide sulfurique.

Le sulfate plombique formé par l'oxydation des cristaux de sulfure possède, au moment du défournement, une couleur blanche, pure, qu'il conserve postérieurement. Au contraire, le sulfate résultant de l'oxydation des vapeurs de sulfure plombique, quoique blanc au moment de l'ouverture du fourneau, prend souvent, par son exposition à l'humidité de l'air, une couleur verdâtre. C'est là l'indice que, dans ce dernier cas, le sulfate plombique est souillé par des sulfates de cuivre et de fer.

Le sulfate formé par l'oxydation des cristaux de sulfure est argentifère. La teneur des gros cristaux n'est guère que de 0.004 ‰, mais celle des cristaux que l'on recueille vers les parties inférieures du tas est beaucoup plus élevée. Elle varie suivant celle de la matte crue et peut s'élever jusqu'à 0.020 à 0.025 ‰.

Il résulte des faits que nous venons de mentionner que des sulfures métalliques, non volatils individuellement, peuvent être entraînés avec la vapeur de sulfure de plomb; donc si celle-ci se dégagait dans l'atmosphère, il en résulterait une perte, non-seulement en plomb, mais encore en argent. C'est par cette raison qu'il est rarement avantageux de passer au grillage une matte riche en plomb et en argent, et qu'il est préférable de soumettre d'abord cette substance, munie d'additions convenables, à une fusion qui sépare la plus grande partie de son contenu en plomb et en argent.

Le sulfure de cuivre entre dans la composition de la matte plombeuse pour une proportion qui atteint souvent 20 ‰ ou plus. Lors du grillage de la matte, ce sulfure se transforme d'abord en acide sulfureux et en oxyde cuivreux. Celui-ci passe ensuite partiellement à l'état d'oxyde cuivrique libre ou de sulfate cuivrique, sous l'action simultanée de l'air et des vapeurs d'acide sulfurique formés par la suroxydation de l'acide sulfureux. Quelquefois aussi un peu de cuivre se sépare à l'état métallique par suite de la double décomposition qu'exercent entre eux l'oxyde cuivreux et le sulfure de cuivre. Ainsi, lorsqu'on brise un morceau grillé, on trouve souvent des nodules renfermant un grain central de cuivre métallique recouvert d'une enveloppe d'oxyde ferrique plus ou moins mélangé d'oxyde ferroso-ferrique, d'oxyde cuivrique, de sulfate cuivrique et d'oxyde cuivreux. Nous aurons, du reste, l'occasion de revenir sur le phénomène de la réduction du cuivre en parlant du grillage en stalle des mattes cuivreuses.

Le sulfure de fer de la matte plombeuse se transforme

d'abord en acide sulfureux et en oxyde ferreux, qui passe ensuite à l'état d'oxyde ferrique, comme nous l'avons vu en parlant de la matte crue (voir page 185). Cependant, lorsque les vapeurs du sulfure plombique réagissent sur l'oxyde ferrique, ou lorsque, par suite d'un manque d'air, la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique n'est pas suffisamment active, une partie de l'oxyde peut être ramenée à l'état d'oxyde ferroso-ferrique, tandis qu'elle forme de l'oxyde plombique et de l'acide sulfureux.

Le sulfate plombique qui se forme ensuite n'est ni décomposable ni volatil, mais, s'agglutinant aisément, il empâte en se fondant l'oxyde ferroso-ferrique, qui, dans cet état, ne peut plus se suroxyder. Souvent donc la plus grande partie du fer reste dans les fragments grillés à l'état d'oxyde ferroso-ferrique, dont on peut distinguer les petits octaèdres brillants. Lorsqu'un fragment bien grillé possède une couleur rouge depuis la surface jusqu'à une certaine profondeur, la partie centrale, également colorée en rouge en certains points, n'est que faiblement agglutinée. On peut induire de ce fait que la substance, grillée à une faible température, a subi postérieurement, lorsqu'elle était encore incandescente, l'action des vapeurs d'acide sulfurique sous l'influence desquelles l'oxyde ferroso-ferrique a été transformé en oxyde ferrique.

Le sulfure argentique n'existe généralement qu'en faible quantité dans la matte plombeuse. Il se comporte, lors du grillage de celle-ci, de la même manière que lors du traitement de la matte crue (voir page 189). L'essai pour argent d'un fragment de matte plombeuse bien grillée montre que la teneur est plus faible au centre qu'à la superficie du morceau et que la variation du contenu en argent est proportionnelle à celle de la teneur en plomb. La plus forte différence de teneur que nous ayons pu constater, s'est produite dans un fragment de matte plombeuse, de 10 pouces cubes environ de volume, grillé parfaitement à l'usine de Freiberg. Le fragment grillé était très-poreux au centre,

mais, à partir d'environ $\frac{3}{8}$ de pouce de la surface, il était rendu compact par la fusion de l'oxyde et du sulfate plombique. Dans cette dernière zone, tout le fer était transformé en oxyde ferroso-ferrique. Le centre du fragment contenait 0.075 % d'argent et 5.2 % de plomb, tandis que la partie superficielle renfermait 0.230 % d'argent et 17.2% de plomb.

Ce fait montre à l'évidence que les proportions et la forme du tas de grillage des mattes plumbeuses sont loin d'être indifférentes. Il faut tenir compte à ce sujet des considérations suivantes :

1) Le tas de grillage ne doit pas être trop bas, c'est-à-dire trop aplati, afin que les vapeurs qui se dégagent à sa base puissent se condenser à sa partie supérieure. En revanche, il ne faut pas donner au dépôt une hauteur trop forte, qui déterminerait un courant d'air trop actif.

2) Il est avantageux de garnir les faces libres du tas avec une couverture qui puisse s'opposer à la dispersion des vapeurs.

Lorsque la matte plumbeuse contient d'autres sulfures métalliques, tels que ceux de zinc, de nickel ou de cobalt, ceux-ci se transforment par le grillage en sulfates et en oxydes libres. La présence des sulfures d'arsenic et d'antimoine détermine la formation d'une petite quantité d'arséniates et d'antimoniates d'oxydes métalliques.

4) *Matte cuivreuse.* Sa composition varie suivant sa richesse en cuivre (voir page 88); elle est ordinairement mCu^2S, FeS ou Cu^2S, FeS , ou $m(Cu^2S, Fe^2S) + FeS$, mélangée de divers autres sulfures; enfin, la matte fine peut être représentée par la formule mCu^2S, FeS . La matte cuivreuse se comporte au grillage en tas ou en stalle de diverses façons, suivant la proportion de cuivre qu'elle contient. Le grillage se pratique sur des quantités de 100 à 700 quintaux au plus, surtout si la substance contient du plomb. On le répète à 4, 5 ou 6 feux successifs. Le grillage se fait en tas ou en stalle; le combustible employé est du

bois. Pour le premier feu, on laisse le tas sans couverture, afin que la température ne s'élève pas trop; mais, pour les derniers grillages, on couvre les côtés du tas avec du menu grillé. Les premiers feux se prolongent, suivant la grosseur du tas, de 3 à 4 semaines; les derniers ne durent guère que 8 jours.

La matte cuivreuse, d'une faible teneur, bien grillée, renferme le fer à l'état d'oxyde ferrique presque complètement libre et le cuivre à l'état d'oxyde cuivrique en partie combiné avec de l'acide sulfurique, d'oxyde cuivreux et de cuivre métallique peu abondant. La matte cuivreuse riche se transforme, au contraire, par le grillage, presque complètement en cuivre métallique recouvert d'oxyde ferrique et ferroso-ferrique contenant un peu de cuivre oxydé.

On peut admettre, dans les deux cas, l'existence des circonstances suivantes :

1) Lors de l'oxydation du sulfure de fer à un degré inférieur de sulfuration, celle du sulfure cuivreux se produit également et détermine la formation d'oxyde cuivreux et d'acide sulfureux.

2) La transformation de l'oxyde cuivreux en oxyde cuivrique ne se produit que lorsque le dégagement de l'acide sulfureux a diminué et que, par suite, l'air ou l'acide sulfurique peuvent réagir comme oxydants.

3) De même que l'oxyde cuivrique, l'oxyde cuivreux, en proportion convenable et à une température élevée, réagit sur le sulfure de cuivre pour former de l'acide sulfureux et du cuivre métallique.

4) L'oxyde cuivreux à une température suffisante réagit comme oxydant sur le sulfure de fer au contact duquel il se trouve et donne du cuivre métallique.

Si donc on grille une matte cuivreuse dans laquelle le sulfure de fer constitue l'élément prédominant, les réactions suivantes se produisent : Le sulfure de fer de la partie superficielle du fragment se transforme d'abord en acide sulfureux et en oxyde ferreux, tandis que le sulfure

de cuivre donne de l'acide sulfureux et de l'oxyde cuivreux. L'acide sulfureux se transforme en acide sulfurique aux dépens de l'oxygène de l'air. Si la chaleur est encore modérée, l'acide sulfurique s'unit à l'oxyde ferreux, puis par l'élévation subséquente de la température le sulfate ferreux se transforme successivement en sulfate ferrique et en oxyde ferrique libre; si, au contraire, la chaleur est déjà assez intense, l'acide sulfurique agit directement comme oxydant sur l'oxyde ferreux, qu'il transforme en oxyde ferrique. L'oxyde cuivreux ne peut se suroxyder tant que dure le dégagement d'acide sulfureux; une partie réagit comme oxydant sur le sulfure de fer et de cuivre avec lequel il se trouve en contact immédiat, et détermine la formation d'acide sulfureux, tandis que le cuivre se réduit à l'état métallique.

L'autre fraction de l'oxyde cuivreux, c'est-à-dire la portion la plus considérable de celui-ci, reste inattaquée, mêlée, ainsi que le cuivre métallique, à l'oxyde ferrique; plus tard, sous l'influence de l'acide sulfurique, elle se transforme en oxyde et en sulfate cuivriques.

Toutes les conditions nécessaires pour produire l'oxydation étant maintenues, le grillage se poursuit de l'extérieur vers le centre des fragments. La croûte poreuse des oxydes formés augmentant sensiblement d'épaisseur, l'air ne peut plus agir directement sur les sulfures, et l'oxydation résulte exclusivement de l'action de l'acide sulfurique (voir p. 186).

L'analyse d'un fragment bien grillé fait voir qu'il se compose d'un mélange d'oxyde ferrique, d'oxyde et de sulfate cuivriques, d'oxyde cuivreux et de cuivre métallique; parfois aussi on trouve une proportion plus ou moins forte d'oxyde ferroso-ferrique. La présence de ce dernier corps est due ordinairement à celle d'une certaine quantité de plomb, qui, transformé par le grillage en oxyde et en sulfate plombiques, détermine aisément une scorification partielle de la substance (voir page 210).

Parfois, certains morceaux ne sont pas complètement

grillés après avoir passé à deux ou plusieurs feux, et ils présentent un noyau sulfuré, ayant l'aspect de la chalcoppyrite ; ce qui doit être attribué à l'insuffisance du courant d'air pendant le grillage. Dans cette circonstance, il est arrivé : ou qu'une partie de l'acide sulfureux s'est décomposé en acide sulfurique et en soufre, lequel s'est combiné au noyau moins chaud ; ou bien que l'acide sulfurique n'a agi comme oxydant que sur le métal du sulfure de fer, pour former de l'oxyde ferreux, en laissant en liberté du soufre qui s'est uni aux sulfures encore inattaqués, ainsi que nous l'avons vu en parlant du grillage de la matte crue (page 188).

Lorsque la matte cuivreuse renferme du sulfure zincique, celui-ci se transforme en oxyde et en sulfate zinciques qui restent répartis uniformément dans les autres oxydes.

L'argent contenu dans la matte cuivreuse se comporte d'une façon identique à celui qui se trouve dans la matte plombeuse.

Si le sulfure cuivreux est l'élément prédominant de la matte soumise au grillage, il se forme, comme dans le cas précédent ; d'une part, de l'acide sulfureux, du sulfate ferreux et, finalement, de l'oxyde ferrique ; d'autre part, de l'acide sulfureux et de l'oxyde cuivreux ; mais la double décomposition de cet oxyde par le sulfure de cuivre se produit dans des proportions beaucoup plus considérables. On obtient donc par le grillage la transformation de la presque-totalité du sulfure cuivreux en cuivre métallique. Celui-ci est en grains amorphes de diverses formes, soudés entre eux. La figure 33 représente en grandeur naturelle un fragment de matte cuivreuse riche complètement grillée, brisé par le milieu.

Le sulfure de plomb contenu en petite quantité dans la matte cuivreuse se transforme par le grillage en oxyde et en sulfate plombiques qui restent mélangés aux oxydes de fer et de cuivre. Le sulfure d'argent contenu dans la matte donne, au grillage, de l'argent qui passe en grande partie

dans le cuivre métallique. La perte en argent par volatilisation est, dans ce cas, moins sensible que lorsque l'on effectue le grillage au four à réverbère, c'est-à-dire dans des conditions d'oxydation plus complètes, en vue d'obtenir tout le cuivre à l'état d'oxyde cuivrique.

Lorsque au moment de la mise à feu du tas de grillage, la chaleur devient trop vive dans les couches inférieures du dépôt de la matte, il se produit bien une oxydation du sulfure de fer; mais, si la substance est riche en cuivre, elle subit aisément une fusion partielle. Les parties ainsi fondues, lorsqu'elles se trouvent en dehors de l'action du courant d'air, se refroidissent lentement et ne subissent pas le grillage. Si l'on brise un de ces fragments agglutinés de matte argentifère, on remarque dans l'intérieur de la masse des particules d'argent métallique divisé et des filaments du même métal dans les soufflures de la matte. Cette séparation de l'argent provient sans doute de ce que, par suite de la température élevée, le sulfure ferreux, FeS , contenu dans la matte perd par l'oxydation une petite portion de son soufre et se transforme en sous-sulfure Fe^2S , qui, tandis que la matte est liquéfiée, réagit sur le sulfure argentique, qu'il décompose. Lorsque ensuite la matte se contracte en se refroidissant, l'argent, mis en liberté, est refoulé dans les petites cavités qui résultent du retrait de la substance (1).

(1) Ce phénomène, dont Bischof (*Poggendorf's Annales*, tome LX, page 290) a également constaté l'existence avec le sulfure d'argent non saturé de soufre, a beaucoup d'analogie avec celui de la séparation du cuivre métallique, qu'on observe souvent dans la matte cuivreuse. On trouve le cuivre soit en particules amorphes irrégulières, empâté dans la matte compacte, soit en filaments ou en dendrites dans les petites cavités que celle-ci présente. On remarque aussi que non-seulement ces filaments et ces dendrites sont adhérentes aux parois des druses, mais encore qu'ils se prolongent un peu dans l'intérieur de la substance.

Les druses, dans lesquels le cuivre métallique se trouve, ont la

Le grillage complet, en tas ou en stalle, de la matte cuivreuse donne lieu à une consommation importante de combustible; aussi a-t-on essayé de griller les mattes pures au fourneau à cuve. Le premier essai de ce mode de grillage a été fait à Fahlun, en Suède (*Erdmann's Journal für techn-und-ökonomis. Chemie*, tome XVI, page 58).

forme de soufflures. Elles peuvent provenir de ce que, lors de la coulée de la matte, il s'est formé, par l'oxydation d'une petite quantité de sulfure de fer, une bulle d'acide sulfureux, qui a été enfermée dans la masse liquide. Elles peuvent surtout résulter de ce que, lors de la coulée de la matte, celle-ci se refroidissant d'abord extérieurement, la contraction forme à l'intérieur des vides qui ne peuvent être remplis postérieurement à cause de l'obstacle que la portion déjà refroidie oppose au retrait de la masse. C'est à un effet analogue qu'est due la formation des cavités revêtues de cristaux qui se produisent lorsqu'on laisse refroidir lentement, par grandes masses, des scories riches en oxyde ferreux.

Quant à la réduction du cuivre à l'état métallique, on l'attribue ordinairement à la réaction sur la matte, à la température de la fusion, d'une scorie contenant de l'oxyde cuivreux. On sait, en effet, que les oxydes de cuivre réagissent sur le sulfure cuivreux et qu'une double décomposition met le cuivre en liberté. Cependant la séparation du cuivre métallique s'observe dans des mattes cuivreuses à des degrés de sulfuration ou trop élevés ou trop bas; pour qu'une réaction réciproque de l'oxyde et du sulfure cuivreux puisse être intervenue, il faut admettre que le phénomène est encore dû à d'autres causes.

On peut se convaincre, par un essai en petit, que la matte cuivreuse de couleur noire bleuâtre, dont la composition est représentée par la formule $mCu^2S. FeS$, peut, lorsqu'elle est fondue, absorber encore une petite quantité de cuivre métallique. Lorsqu'on la soumet ensuite à un refroidissement brusque, le cuivre ne se sépare pas du sulfure; celui-ci présente alors une cassure à gros grains de couleur grise. Lorsque, au contraire, on laisse la substance additionnée de cuivre se refroidir lentement, elle présente dans la cassure la couleur bleuâtre primitive et de petites cavités tapissées de dendrites de cuivre métallique. Ce phénomène est dû sans doute à ce que,

L'appareil employé était semblable au fourneau à cuve de Sefstrom usité pour le grillage du minerai de fer (voir p. 69 et fig. 27). Le chauffage se faisait au moyen du bois; la flamme et l'air pénétraient par des carneaux dans la cuve. Celle-ci avait cinq aunes de hauteur, et sa température était telle que les fragments placés vers le fond parvenaient au

pendant la fusion, FeS cède au cuivre une partie de son soufre pour le transformer en Cu^2S en passant lui-même à l'état de Fe^2S qui ne se modifie ni par la fusion ni par le refroidissement brusque. Lorsque, en revanche, le refroidissement se fait lentement, l'affinité de Cu^2S pour FeS détermine la transformation de Fe^2S en FeS aux dépens du soufre de Cu^2S ; d'où résulte la séparation à l'état métallique d'une partie du cuivre.

Si maintenant une matte cuivreuse obtenue en grand est un composé de la forme $m\text{Cu}^2\text{S}$, FeS contenant plus ou moins de Fe^2S , FeS, et renferme un excès de Fe^2S ; celui-ci, lors du refroidissement lent de la substance, réagira sur Cu^2S et se transformera à ses dépens, plus ou moins complètement, en FeS ou Fe^2S , FeS, suivant la teneur plus ou moins forte en cuivre. Dans les deux cas, il se séparera du cuivre à l'état métallique, et la contraction due au refroidissement de la matte refoulera, dans les cavités de celle-ci, le métal qui prendra la forme de filaments ou de dendrites.

Lorsque la matte cuivreuse est sensiblement plombifère, le cuivre séparé ne possède pas la couleur rouge claire qui lui est propre; mais il est gris de plomb clair. Il est en effet chargé de plomb. Si la matte est argentifère, le cuivre contient une proportion d'argent qui est à peu près la même que celle de la matte elle-même. Fe^2S ne réagit donc pas seulement sur Cu^2S , mais aussi sur Pb^2S et Ag_2S .

Le phénomène de la séparation du cuivre et de l'argent à l'état métallique, dans les circonstances que nous venons de décrire, a la plus grande analogie avec celui que produit l'argent lorsqu'il est mis en présence du sulfate ferrique, par la voie humide. Si l'on traite de l'argent très-divisé par une solution bouillante de sulfate ferrique, il se forme du sulfate ferreux et du sulfate argentique. Ce dernier, lors du refroidissement de la liqueur, est, à son tour, décomposé par le sulfate ferreux. Celui-ci passe à l'état de sulfate ferrique, tandis que l'argent se précipite à l'état de corps simple.

rouge vif, tandis que ceux du gueulard n'étaient que bruns. Le grillage marcha rapidement en donnant lieu à un dégagement abondant d'acide sulfureux. Le défournement de la matte se faisait régulièrement, ainsi que la descente des charges ; la température ne s'élevait pas trop, et le fourneau pouvait être maintenu plein. Cependant la matte qui avait traversé la cuve n'était grillée que superficiellement et présentait l'aspect des fragments qui ont subi un premier feu en stalle. Pour maintenir le courant d'air bien proportionné, le minerai était débité en fragments de la grosseur du poing ; le fourneau ne pouvait servir au traitement du menu. On reporta les matières deux ou trois fois au gueulard ; mais elles ne manifestèrent que peu de tendance à se griller, et lorsqu'on voulut élever la température, la descente de la charge devint très-irrégulière.

Le résultat de cette tentative ayant démontré que le grillage de la matte cuivreuse en fragments de cassage ne pouvait se faire convenablement au fourneau à cuve, on essaya d'effectuer cette opération dans un fourneau à réverbère.

Un premier essai se fit sur un poste de 14 quintaux de matte cuivreuse débitée en fragments de 20 à 30 pouces cubes. Après 48 heures de grillage, pendant lesquelles la température avait été uniformément maintenue au rouge, chacun des fragments présentait une pellicule d'oxyde d'une demi-ligne au plus d'épaisseur. Sous cette couche se présentait une enveloppe jaune, d'un éclat plus ou moins métallique, recouvrant sur une certaine épaisseur un noyau noirci, mais complètement cru.

Un deuxième essai pratiqué sur un poste de 14 quintaux de fragments de 8 à 12 pouces cubes donna, après 51 heures de grillage, les mêmes résultats.

Un troisième essai fait sur 12 quintaux de fragments de 3 à 5 pouces cubes de volume ne donna également, après 25 heures de grillage, qu'une oxydation superficielle.

L'opération fut encore poursuivie pendant 24 heures en additionnant peu à peu la substance de 5 pieds cubes de poussière de charbon. On obtint des fragments présentant une croûte sensiblement épaisse de produit grillé; mais il restait encore au centre un noyau cru, jaune brunâtre, formant environ un tiers de la masse.

Les essais faits avec des mattes cuivreuses riches, en fragments de cassage, ont donné des résultats tout à fait identiques. En revanche, la matte pulvérisée se laisse griller très-aisément. Ces faits démontrent que, quelle que soit la richesse de la matte cuivreuse, elle peut être grillée beaucoup plus aisément à l'état pulvérisé que sous forme de fragment de cassage. Il est donc possible, en soumettant cette substance à un broyage préalable, de l'amener à se griller complètement sans qu'on doive recourir à l'emploi de plusieurs feux successifs.

Enfin, ces essais démontrent clairement que le grillage de la matte cuivreuse, à l'état de fragments de cassage, au fourneau à cuve ou à réverbère, est beaucoup trop lent, sans qu'il soit possible de l'accélérer.

5) *Blende et cadmies*. La première est presque exclusivement composée de sulfure zincique, ZnS , combiné parfois avec une proportion variable de sulfure ferreux, FeS , et quelquefois aussi avec une certaine quantité de sulfure de cadmium, CdS . Les cadmies ont aussi pour élément principal le sulfure zincique, mais elles contiennent d'autres sulfures métalliques en proportion plus ou moins considérable, suivant la composition du lit de fusion traité ou le point auquel elles se sont déposées dans le fourneau. Ces sulfures mélanges sont ou ne sont pas volatils; ce sont: les sulfures de fer, de plomb, de cadmium et même du sulfure d'argent en petite quantité. Les cadmies forment des masses compactes, poreuses ou cristallines à texture lamellaire ou radiée. Leur couleur varie du jaune au noir, leur éclat est adamantin métallique. On y rencontre quelquefois des cristaux bien formés de faible volume, dans

lesquels Hausmann (1) a pu reconnaître les formes ordinaires de la blende, savoir : l'octaèdre régulier ou modifié sur ses arêtes et le dodécaèdre rhomboïdal. La formation de ces substances résulte d'une sublimation indirecte, c'est-à-dire de la combinaison de vapeurs de soufre et de zinc qui s'effectue dans la cuve du fourneau au-dessus de la tuyère, et simultanément de la combinaison des sulfures formés avec les vapeurs des sulfures de plomb et du sulfure de fer entraîné par la volatilisation du soufre. (V. p. 107.)

Lorsque, en vue de l'extraction du zinc, on grille la blende en fragments de cassage dans les fourneaux à cuve munis de foyers à flammes, tels que ceux employés pour le grillage des minerais de fer ou la calcination de la calamine, ou lorsqu'on exécute en stalle le grillage des cadmies, l'oxygène de l'air réagit sur le sulfure zincique dès que la température est suffisante pour amener les fragments de la substance au rouge naissant. Il se forme à la surface des morceaux de l'acide sulfureux de l'oxyde zincique, de l'oxyde ferreux, etc. Une portion de l'acide sulfureux se suroxyde par l'action catalytique aux dépens de l'oxygène de l'air. Une fraction de l'acide sulfurique ainsi produit forme des sulfates en s'unissant à une certaine proportion d'oxyde métallique; tandis que la plus forte portion de cet acide reste libre et réagit, lorsque la température s'élève, sur l'oxyde ferreux, qu'il transforme en oxyde ferrique.

L'oxydation du sulfure de zinc et des autres sulfures qui peuvent l'accompagner continue à se faire directement sous l'influence de l'air, tant que la croûte d'oxyde et de sulfate, formée sur chacun des fragments, n'est pas assez épaisse pour qu'avant d'atteindre le sulfure, l'oxygène de l'air soit complètement absorbé par l'acide sulfureux qui remplit les pores de cette enveloppe. Lorsque celle-ci a

(1) *Beiträge zur metallurgischen Krystallkunde*, 1850, page 14.

atteint le degré d'épaisseur qui amène la désoxydation préalable de l'air, l'oxydation du sulfure ne peut plus résulter que de l'action de l'acide sulfurique qui se forme par les réactions que nous avons indiquées en parlant du grillage de la matte crue. (Voir page 186.)

Si par une circonstance quelconque la température s'abaisse en dessous du point nécessaire au grillage, celui-ci cesse. Les fragments incomplètement grillés montrent, lorsqu'on les brise, un noyau central de substance crue, présentant encore ses caractères primitifs et recouvert d'une croûte grillée dont il est nettement séparé. Le produit grillé qui forme l'enveloppe se compose d'une forte proportion d'oxydes de zinc et de fer et d'une faible quantité de sulfates des mêmes oxydes. La texture est la même que celle qu'affectait la substance crue.

Le même résultat se produit lorsque l'on défourne trop tôt la blende soumise au grillage dans un fourneau à cuve.

Lorsque la blende contient de la pyrite martiale, cette interruption de grillage est moins à craindre. En effet, dès que la proportion de pyrite est un peu sensible, elle produit par le grillage une augmentation de température et une formation plus abondante d'acide sulfurique sous l'influence desquelles l'oxydation ne peut s'arrêter que difficilement. Lorsque, au contraire, la blende est exempte de pyrite, son grillage, à l'état de fragments de cassage un peu volumineux, dans un fourneau à cuve, donne difficilement un bon résultat. Les fragments, à cause de leur nature compacte, ne se grillent qu'avec une lenteur extraordinaire, et ils nécessitent l'intervention d'une chaleur artificielle bien soutenue. Il en résulte une consommation considérable de combustible pour n'obtenir qu'un résultat médiocre.

Lorsque l'on grille complètement en stalle des cadmies, de couleur variable du jaune clair au jaune foncé, à texture radiée, que l'on obtient lors de la fonte crue au four à cuve, telle qu'elle se pratiquait à l'usine de Freiberg, par exemple avant l'introduction du traitement au fourneau à

réverbère, le produit du grillage donne par l'eau bouillante environ 20 % de sulfate zincique neutre. Le résidu de cette solution, attaqué par le chlorure hydrique et analysé, se trouve composé d'oxyde zincique, d'oxyde ferrique et d'acide sulfurique, ce dernier combiné avec une certaine proportion d'oxyde zincique basique pour former du sulfate basique.

La figure 34 représente un fragment de cadmie complètement grillé obtenu à l'usine de Freiberg. Sa texture est en partie pulvérulente; sa couleur varie du jaune clair au rouge, et dans la direction de *a* en *b* elle paraît plus rouge que jaune.

L'analyse de ce fragment nous a donné les résultats suivants :

7.8 oxyde zincique	} à l'état de sulfate zincique neutre
7.7 acide sulfurique	
76.3 oxyde zincique	} à l'état d'oxyde zincique libre et
5.4 acide sulfurique	
2.8 oxyde ferrique,	traces d'oxydes cuivrique et plombique et perte.

100.0

Le sulfure d'argent, qui parfois existe en petite quantité dans les cadmies, passe probablement par le grillage, en partie à l'état métallique et en partie à celui de sulfate argentique; peut-être cette dernière fraction est-elle la plus importante, comme lors du grillage de la matte crue (voir page 189). L'argent paraît être réparti uniformément dans la substance; du moins les essais que nous avons faits sur divers fragments, nous ont indiqué les mêmes teneurs pour la surface et la partie centrale de ceux-ci.

6) *Schiste cuivreux et schiste alumineux*. Le schiste cuivreux est, comme nous l'avons dit (page 183), composé de silicate d'alumine contenant plus ou moins de chaux, de magnésie, de potasse et d'oxyde ferreux, ainsi que de carbonates calcique ou manganésique et de bitume; il est imprégné de sulfures métalliques argentifères, tels que

la chalkopyrite, le cuivre panaché, la chalkosine, la pyrite martiale, la blende et les minerais oxydés de cuivre, en petite quantité. La teneur moyenne en cuivre va de 2 1/2 à 3 o/o.

Son traitement, pour en obtenir une matte cuivreuse, exige un grillage préalable. Celui-ci s'exécute en tas; son but est d'oxyder une partie du soufre combiné avec les métaux et de brûler les matières bitumineuses dont le schiste est imprégné. Le minerai grillé donne à la fusion une matte cuivreuse, riche et l'on écarte par le grillage les obstacles que le charbon très-divisé apporterait à la formation de la scorie.

Dans le Mansfeld (1), où l'on grille ces schistes en de grands tas (voir page 47 et fig. 18), la quantité de combustible employée pour le grillage dépend de la teneur du schiste en bitume, dont on utilise la chaleur en plaçant à la partie inférieure du tas les fragments les plus bitumineux.

Les réactions chimiques qui se manifestent lors du grillage des schistes bitumineux, peuvent s'établir comme suit, en tenant compte du rôle que jouent les sulfures métalliques, dont nous avons étudié précédemment les réactions. Le bitume, composé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, brûle, au contact de l'air, d'abord à la superficie des fragments; les produits de cette action sont de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et de la vapeur d'eau. La combustion du bitume se continue vers l'intérieur du fragment en développant la chaleur nécessaire à l'oxydation des sulfures mélangés. Ceux-ci s'oxydent superficiellement aux dépens de l'air et leur oxydation se propage ensuite par l'influence de l'acide sulfurique. On obtient donc des oxydes et des sulfates d'oxydes métalliques, de même que par le grillage des matières sulfurées massives.

(1) Karsten. *System der Metallurgie*, tom 1, page 397, et tome V, page 289.

Lorsque le courant d'air est trop faible pour déterminer la combustion complète du carbone du bitume, il se produit une forte quantité d'oxyde carbonique. Dans ce cas, l'oxydation du sulfure métallique se propage difficilement vers le centre des fragments, car l'oxyde carbonique se transforme en acide carbonique aux dépens de l'acide sulfureux (voir page 136); il se forme, par suite, peu d'acide sulfurique. Les vapeurs de soufre provenant de la décomposition de l'acide sulfureux et les sulfures métalliques encore inattaqués ne peuvent être oxydés que lorsque les produits gazeux existants sont remplacés par de l'air frais et que la formation de l'acide sulfurique peut se produire de nouveau.

Le carbonate calcique contenu dans le schiste se transforme, dans tous les cas, en présence de l'acide sulfurique, en sulfate calcique. Si la température n'est pas trop élevée, le carbonate magnésique subit également la transformation en sulfate; enfin, la potasse passe aussi à l'état de sulfate potassique. Lorsque ensuite il arrive que la température s'élève, la fusion du sulfate calcique peut amener facilement une scorification du fragment de schiste en même temps que se produit la décomposition du sulfate magnésique.

Lorsque le schiste contient de la blende, on trouve parfois dans le tas grillé des aiguilles d'oxyde zincique faiblement colorées en jaune verdâtre. La formation de cet oxyde est due sans doute à la réduction par l'oxyde carbonique, de l'oxyde zincique amorphe résultant du grillage suivie de l'oxydation des vapeurs de zinc, soit par l'acide carbonique, soit par l'air qui circule dans les vides du tas.

La marche du grillage des schistes cuivreux dépend beaucoup des circonstances atmosphériques dans lesquelles il s'exécute. Un temps calme, parfois même un peu pluvieux, favorise la conduite de l'opération, tandis qu'un vent violent ou une pluie continue trouble celle-ci et rend les résultats du grillage irréguliers. Lorsque, dans ce cas, on s'aperçoit qu'en certains points du tas la flamme devient

apparente et qu'il se forme un affaissement en forme de trémie, il faut essayer de combattre cette circonstance fâcheuse en égalisant la meule avec du schiste cru.

Le schiste grillé ne doit plus contenir de portions de couleur noire, il doit être complètement brun ou jaune rougeâtre, suivant sa teneur plus ou moins forte en fer. Il doit être sonore, et les feuillettes doivent être séparés. Le menu peut être faiblement agglutiné, mais sans avoir subi un commencement de fusion.

Le *schiste alumineux* se compose, comme nous l'avons dit (page 183), de silicate à base d'alumine et d'une petite quantité d'autres oxydes et de bitume; il est imprégné de pyrite martiale et contient parfois de l'alun naturel. Son grillage s'exécute de la même façon que celui du schiste cuivreux. Tandis que le bitume est transformé en acide carbonique, la pyrite perd par volatilisation une partie de son soufre, qui brûle au contact de l'air. Le sulfure s'oxyde lui-même et se transforme en oxyde ferrique libre et en sulfate ferrique neutre ou basique. L'acide sulfureux produit par cette oxydation, ainsi que par la combustion des vapeurs de soufre, se transforme plus ou moins complètement en acide sulfurique par un effet catalytique et aux dépens de l'oxygène de l'air. L'acide sulfurique réagit dans l'intérieur des fragments sur le sulfure de fer, qu'il oxyde, et sur le silicate aluminique, qu'il décompose. Il se forme du sulfate aluminique, $Al^2O^3.3SO^3$, qui, de même que le sulfate ferrique neutre, peut être enlevé en solution dans l'eau.

Les schistes pauvres en bitume doivent être stratifiés avec des lits de combustible. Celui-ci est du bois en bûche ou refendu; il laisse par la combustion une cendre riche en potasse, qui, pendant le grillage, donne lieu à la formation du sulfate potassique. Celui-ci uni au sulfate aluminique fournit par la lixiviation de l'alun potassique.

7) *Minerais de fer*. Les matières premières dont on extrait le fer par les opérations métallurgiques contiennent toutes ce métal à l'état d'oxyde. Celui-ci est de l'oxyde

ferrique libre ou combiné avec de l'eau d'hydratation ou de l'acide silicique, ou bien de l'oxyde ferreux combiné avec l'oxyde ferrique, l'acide carbonique ou l'acide silicique. Ces minerais contiennent en outre une proportion plus ou moins forte de substances étrangères dont quelques-unes sont nuisibles. Parmi ces dernières, on peut citer particulièrement les sulfures, les arséniures et les phosphates d'oxydes métalliques ou des terres.

On peut classer les divers minerais de fer, suivant leur composition chimique, de la manière suivante :

a) *Minerai de fer magnétique*, FeO , Fe^2O^3 . Contenant parfois du titanate de fer, $m\text{Ti}^2\text{O}^3 + n\text{Fe}^2\text{O}^3$, mélangé souvent à des gangues terreuses, ainsi qu'à de la pyrite martiale ou arsenicale, de la chalkopyrite, de la blende, de la galène, de la barytine, etc.

b) *Oligiste ou hématite rouge*. Composé principalement de Fe^2O^3 , mais rarement exempt de Mn^2O^3 , ainsi que d'un mélange de substances terreuses, telles que la hornblende, la chlorite, le quartz, le hornstein, le feldspath et la barytine. Il renferme aussi parfois de la nigrine, du rutile, de la pyrite martiale, etc.; mais, en général, il contient moins de substances nuisibles que le minerai magnétique.

c) *Minerais bruns, hématite brune*, y compris les minerais de prairies. Ils consistent essentiellement en hydrate ferrique, $m\text{Fe}^2\text{O}^3 + n\text{HO}$. Ils contiennent plus ou moins de $\text{Mn}^2\text{O}^3 + \text{HO}$ ou MnO^2 qui lui donne la couleur brune ou noire. Ils sont souillés par du phosphate ferrique et parfois aussi par du sulfate et de l'arséniat ferriques. Ils sont souvent mêlés aux mêmes gangues terreuses que l'oligiste. Les minerais d'alluvion sont aussi souillés par du sable; ils renferment en outre une proportion notable de phosphate ferrique et souvent aussi des traces de chrome.

d) *Minerai de fer argileux*. Ce minerai est constitué d'un mélange intime d'hématite brune et d'argile dans lequel on rencontre parfois des carbonates d'oxyde ferreux, de chaux et de magnésie, et une certaine proportion de sable.

e) *Minerai de fer siliceux*. Il consiste essentiellement en silicate ferreux hydraté ou en silicate ferrique à divers degrés de saturation, rarement pur de silicate terreux.

f) *Fer spathique*. Lorsqu'il est pur, il se compose exclusivement de carbonate ferreux, FeO, CO^2 , mais il contient souvent une proportion variable de carbonate manganoux, parfois aussi du carbonate zincique; enfin, il est souvent uni aux carbonates calcique et magnésique à l'état de $(\text{FeO}, \text{MnO}, \text{ZnO}, \text{CuO}, \text{MgO}) + \text{Co}^2$. Il est souvent aussi mélangé à divers carbonates, mais il est généralement très-pur de substance nuisible.

g) *Sphérosidérîte*. Ce minerai, comme le précédent, renferme le fer à l'état de carbonate ferreux; il diffère cependant du fer spathique par les substances étrangères avec lesquelles il se trouve mélangé. Il contient entre autres de l'argile si intimement mélangé au carbonate ferreux et aux autres carbonates combinés, que la masse paraît tout à fait homogène. On le trouve encore mélangé de phosphates ferrique et cuivrique, ainsi que de pyrite martiale, etc.

h) *Minerais des houillères*. Constitué d'un mélange de sphérosidérîte et de carbone, on le trouve en masses schistoïdes compactes de couleur noire dans plusieurs bassins houillers, où il forme des couches distinctes. Il renferme généralement de la pyrite.

On prépare souvent les minerais de fer au traitement subséquent en les soumettant aux influences atmosphériques ou à un grillage suivi parfois d'une exposition à l'air. Dans les deux cas, le but de l'opération est de faire subir aux minerais des modifications utiles à leur fusion, et l'un et l'autre procédé déterminent l'oxydation des substances minérales ou des gangues terreuses susceptibles de s'unir à l'oxygène ou de se suroxyder.

On peut donc considérer les deux modes de traitement préparatoires comme tout à fait analogues dans leur principe.

a. — DE L'EXPOSITION DES MINÉRAIS DE FER AUX INFLUENCES
ATMOSPHÉRIQUES OU DE L'EFFLORESCENCE.

Nous entendons par l'expression *efflorescence* l'action que subissent les minerais de fer lorsqu'on les soumet aux influences atmosphériques, en les exposant à l'air libre pendant un temps assez long. Les tas de minerais sont dans ce cas souvent retournés, et l'action dure parfois pendant plusieurs années.

Les effets que produit la longue exposition à l'air libre sont : la désagrégation des substances terreuses solides, associées aux minéraux utiles, qui se délitent d'elles-mêmes et peuvent être séparées par des opérations mécaniques très-simples ; le changement d'état moléculaire du minerai lui-même qui devient plus poreux et, par suite, plus perméable aux gaz réductifs des hauts-fourneaux ; enfin, l'oxydation sous l'influence de l'air et de l'humidité des sulfures contenus dans les minerais, tels que la pyrite martiale ou magnétique, la chalkopyrite, etc.

Ces sulfures sont transformés en sulfates d'oxyde métallique, qui, de même que les sulfates calcique et magnésique, formés en même temps, sont lavés par les eaux de pluie. Les sulfo-arséniures mêmes, la pyrite arsénicale par exemple, subissent cette oxydation et se transforment peu à peu en sulfates et en acide arsénieux. Quoique ce dernier soit peu soluble dans l'eau, il finit cependant par être enlevé, ainsi que le démontre, du reste, la teneur en acide arsénieux des eaux de mine qui ont traversé d'anciens chantiers dont les remblais contiennent de la pyrite arsénicale en décomposition.

L'efflorescence est encore avantageuse pour les minerais de fer qui, outre la pyrite, contiennent beaucoup de carbonates de chaux et de magnésie. Elle produit peu à peu la décomposition des sulfures métalliques et simultanément celle des carbonates terreux. L'oxydation qui se produit

aux dépens de l'air humide donne lieu à la formation du sulfate ferreux qui, dissous, cède une partie de son acide sulfurique aux oxydes terreux, tandis que l'acide carbonique mis en liberté par cette réaction s'unit à l'oxyde ferreux pour former du carbonate ferreux hydraté. Les sulfates de chaux et de magnésie sont lavés par les pluies subséquentes et le carbonate ferreux se transforme en hydrate ferrique. Si, après l'exposition à l'air, on veut encore soumettre les minerais à un grillage, celui-ci s'effectue aisément et améliore la qualité du fer.

Lorsque le minerai ne contient pas préalablement le fer à l'état d'oxyde ferrique, il se peut que l'exposition à l'air n'amène pas la suroxydation des oxydes existants. L'oxyde magnétique, ordinairement très-compacte, ne subit presque pas de modifications; par contre, l'oxyde ferreux contenu dans le minerai spathique ou dans les sphérosidérites se transforme peu à peu en hydrate ferrique, en perdant l'acide carbonique qui lui était combiné. On peut même observer cette transformation dans les gisements où le fer spathique se trouve transformé en hématite brune.

Quels que soient les effets de l'efflorescence sur les minerais de fer, cette action ne peut, dans beaucoup de cas, produire les modifications nécessaires au traitement subséquent, particulièrement lorsque les minerais contiennent un mélange de sulfures ou de sulfo-arséniures métalliques, d'une texture un peu compacte, dont la présence est des plus préjudiciables à la qualité de la fonte. D'un autre côté, peu d'exploitations peuvent avoir des approvisionnements suffisants pour laisser, pendant plusieurs années, les minerais subir l'influence atmosphérique. Il faut donc dans ces deux cas recourir au grillage.

β. — DU GRILLAGE DES MINERAIS DE FER.

Le grillage des minerais de fer consiste simplement dans leur exposition au contact d'un courant d'air sous une température élevée. Son but est généralement le suivant:

La désagrégation moléculaire de certaines combinaisons naturelles, et particulièrement celle des fragments volumineux du minerai, de façon qu'on puisse aisément diviser celui-ci en fragments d'environ la grosseur d'une noix ;

L'oxydation des sulfures et des sulfo-arséniures métalliques, et simultanément la volatilisation des éléments électro-négatifs de ces substances à l'état de combinaison oxydée ;

La volatilisation de l'eau ou de l'acide carbonique associés aux oxydes du fer, soit à l'état d'hydrate ferrique, soit à l'état de carbonate ferreux ; enfin, la combustion du carbone contenu dans les sphérosidérites de la formation houillère, en même temps que l'oxydation de la pyrite que renferme cette variété de minerai.

Généralement, on grille dans tous les cas le minerai de fer, même ceux qui ne contiennent pas de substances nuisibles, particulièrement lorsque le traitement se fait dans de petits hauts-fourneaux qui, avec des minerais crus, donneraient de la fonte blanche et des scories très-foncées. Les minerais poreux et friables ne contenant pas de substances nuisibles qu'il soit nécessaire de décomposer, font seuls exception à cette règle.

Lorsque le grillage s'effectue sous un courant d'air suffisant, l'oxyde ferreux combiné à l'oxyde ferrique, à l'acide carbonique, etc., se transforme partiellement et peu à peu en oxyde ferrique, quoiqu'il soit difficile d'obtenir cette suroxydation par les seules actions de la chaleur et de l'air, surtout quand on traite l'oxyde magnétique. Ainsi, lors du grillage du fer spathique, une portion de l'oxyde ferreux se transforme, aux dépens de l'acide carbonique mis en liberté, en oxyde ferroso-ferrique qui lui-même se transforme plus ou moins complètement en oxyde ferrique à la surface des fragments. Il en est autrement lors du grillage des sphérosidérites carbonifères, dont le carbone se transforme principalement en oxyde carbonique qui réagit plutôt comme réductif que comme oxydant. Du

reste, cette modification du degré d'oxydation du fer n'est pas le but réel du grillage.

Les minerais de fer peuvent être, pour le grillage, débités en fragments de 30 à 40 pouces cubes au plus lorsqu'ils contiennent des substances nuisibles, et de 1/2 pied cube lorsqu'ils n'en contiennent pas. Le grillage s'effectue en tas, en stalle, en fossé, ou dans des fourneaux à cuve. Ceux-ci peuvent être disposés de façon que le minerai y soit stratifié avec le combustible, ou bien que la cuve soit chauffée par un foyer spécial. Pour que le grillage donne les résultats désirés, il faut non-seulement que les minerais soient soumis à une température donnée sous un courant d'air suffisant, mais encore que les substances soient maintenues dans ces conditions suffisamment longtemps pour que l'action de la chaleur puisse pénétrer jusqu'au centre des fragments. Cette condition est surtout indispensable lorsque les minerais sont souillés par des sulfures ou des sulfo-arséniures et lorsqu'ils sont intimement mélangés à du carbone.

Le degré de chaleur à produire est une des conditions importantes du grillage. Une chaleur trop intense peut déterminer la fusion des minerais qui consistent principalement en oxydes magnétiques, ou qui contiennent des silicates ou d'autres substances susceptibles de se scorifier avec les oxydes de fer. Il faut éviter cette agglutination avec d'autant plus de soin que non-seulement elle s'oppose à l'oxydation des substances nuisibles, mais encore, par la compacité qu'elle donne aux minerais, elle contrarie l'action des gaz réductifs lors de la fusion au haut fourneau. Il en résulte, outre une réduction très-lente des minerais agglutinés, l'absorption, par la scorie, d'une portion du métal.

On peut conclure de ces faits qu'il faut éviter soigneusement de mêler, pour le grillage, des minerais fusibles avec ceux qui sont réfractaires, de même que des minerais contenant de la pyrite, par exemple, avec ceux qui sont

exempts de substances nuisibles, et qui, par suite, peuvent être passés rapidement au grillage. En un mot, lorsque l'on a à traiter des minerais d'espèces diverses, il faut que chacune de celles-ci soit grillée séparément dans les conditions de température qui lui conviennent. Les minerais qui ne sont pas susceptibles de se fondre aisément peuvent être soumis, pour le grillage, à la chaleur du rouge vif; ceux qui, au contraire, contiennent des silicates et sont susceptibles de se scorifier assez aisément, ne peuvent être portés qu'au rouge modéré.

Une température trop basse lors du grillage amène aussi des résultats incomplets ou même nuls, surtout lorsque le minerai est très-compacte. En effet, les fragments de la substance trop peu chauffée ne subissent pas la désagrégation moléculaire indispensable pour permettre l'accès de l'air dans la masse et amener l'oxydation des sulfures et des sulfo-arséniures qui peuvent y être mélangés.

L'élimination de l'eau d'hydratation et de l'acide carbonique de certains minerais de fer n'exige qu'une température peu élevée. Lors du grillage des minerais spathiques et des sphérosidérites, il arrive, comme nous venons de le dire, que l'acide carbonique mis en liberté réagit sur une partie des oxydes ferreux et manganoux qu'il transforme en oxydes ferroso-ferrique et manganoso-manganique en se réduisant lui-même à l'état d'oxyde carbonique qui se dégage avec le surplus de l'acide inaltéré.

Le grillage doit se faire dans d'autres conditions lorsque les minerais contiennent des substances préjudiciables à la qualité de la fonte, telles que la pyrite martiale ou magnétique, la chalkopyrite, la blende, la pyrite arsénicale, auxquelles se joignent parfois des sulfates et des phosphates. Il faut dans ce cas obtenir l'oxydation complète des sulfures et des sulfo-arséniures et leur transformation aussi parfaite que possible en oxydes métalliques libres. Ce résultat ne peut être atteint que lorsque les conditions suivantes sont remplies :

1) Les minerais doivent être de nature telle qu'ils prennent par l'action de la chaleur une certaine porosité permettant à l'air de pénétrer dans la masse minérale et d'y oxyder les sulfures et sulfo-arséniures.

2) Le chauffage de la substance doit se faire de telle sorte qu'une portion suffisante d'air inaltéré parvienne, avec les produits gazeux de la combustion, au contact des fragments à griller; en un mot, il faut que l'air n'ait pas préalablement cédé la plus grande partie de son oxygène à du carbone ou à de l'hydrogène. On peut en conclure ce principe confirmé par la pratique, que lors du grillage du minerai de fer au four à cuve, il est préférable d'employer un appareil chauffé par la flamme d'un foyer spécial, que celui où le minerai se trouve stratifié avec le combustible.

3) Il faut, pour que l'oxydation des sulfures et sulfo-arséniures soit complète jusqu'au centre des fragments, que ceux-ci restent soumis, pendant un temps suffisant, à l'action continue de la chaleur et de l'air.

Lorsque ces conditions sont remplies, la pyrite de fer, FeS_2 , contenue dans les minerais soumis à la chaleur laisse dégager environ la moitié de son soufre. Le soufre à l'état de vapeur se transforme en acide sulfureux, soit aux dépens de l'air qui pénètre dans les pores mêmes de la substance, soit aux dépens de l'oxygène de l'oxyde ferrique, lorsque celui-ci existe dans le minerai. Il reste une combinaison ayant la composition de la pyrite magnétique $5\text{FeS} + \text{Fe}^3\text{S}_2$. L'acide sulfureux produit se dégage; mais une partie se transforme en acide sulfurique par une action catalytique aux dépens de l'air qui pénètre dans les pores de la substance. L'acide sulfurique réagit enfin pour suroxyder l'oxyde ferroso-ferrique formé par les réactions précédentes. La chalkopyrite, Cu^2S , Fe^2S_3 , perd également une partie de son soufre à l'état de vapeur, qui se transforme également, dans les pores du minerai, en acide sulfureux et en acide sulfurique, tandis qu'il reste Cu^2 , FeS .

La pyrite arsénicale, $\text{FeS}^2 + \text{FeAs}$, perd son arsenic qui se dégage à l'état de vapeur, mais qui, comme le soufre, est oxydé dans les pores du minerai et se transforme en acide arsénieux et en acide arsénique. Ces acides se volatilisent, et la pyrite arsénicale reste à l'état de sulfure ferreux, FeS . Il peut cependant se produire, en même temps, une petite quantité d'arséniate ferrique basique (voir p. 163).

La portion d'oxyde ferrique qui a concouru avec l'oxygène de l'air à oxyder l'arsenic et le soufre, reste à l'état d'oxyde ferroso-ferrique. Les sulfures à un faible degré de sulfuration, qui se sont formés par les réactions précédentes, sont postérieurement oxydés, tant par l'influence de l'oxygène de l'air que par celle de l'acide sulfurique, et se transforment d'abord en oxydes libres et en sulfates. Ceux-ci, lorsque la température s'élève, sont décomposés, et il reste simplement des oxydes métalliques. Le résultat est donc le même que celui du grillage des minerais sulfurés à l'état de fragments de cassage (voir page 184, etc.). Enfin, l'oxyde ferrique qui, par l'oxydation du soufre, était passé à l'état d'oxyde ferroso-ferrique, est de nouveau ramené à son premier degré d'oxydation.

Les sulfates d'oxydes métalliques contenus dans le minerai, lorsqu'ils sont décomposables par la chaleur, se transforment, par le grillage, en oxydes libres. Les sulfates barytique et calcique, ainsi que les phosphates et arséniates, ne subissent pas de modification par le grillage, si ce n'est que ceux qui sont hydratés passent à l'état de sels anhydres.

Les carbonates terreux, tels que ceux de chaux ou de magnésie, perdent leur acide carbonique et sont transformés en sulfates, soit par l'action directe de l'acide sulfurique, soit au contact de l'acide sulfureux, produits l'un et l'autre pendant le grillage.

Si l'une des trois conditions essentielles que nous avons spécifiées ci-dessus ne peut être remplie, les résultats sont tout autres que ceux que nous venons de décrire.

Lorsque, par exemple, le minerai est compacte au point de ne présenter aucune trace de porosité qui permette à l'air de l'imprégner, les sulfures métalliques mélangés passeront peu à peu, sous l'impression de la chaleur, à un état inférieur de sulfuration, mais sans subir d'oxydation.

Si même le minerai est susceptible d'augmenter de volume et de devenir poreux sous l'impression de la chaleur, mais si l'air ne parvient jusqu'à lui qu'après avoir été dépouillé de son oxygène par du carbone ou de l'hydrogène, les sulfures métalliques ne s'oxyderont que lentement; on obtiendra dans ce cas non-seulement des oxydes libres et des sulfates métalliques basiques, mais encore une portion plus ou moins sensible de sulfures inattaqués.

Ce dernier résultat se produit particulièrement lors du grillage des sphérosidérites des houillères, qui, outre de la pyrite martiale, contiennent du carbone. La pyrite perd environ la moitié de son soufre qui se dégage combiné en partie au carbone, et elle se transforme en sulfure ferreux, FeS , qui ne s'oxyde que très-incomplètement en présence du dégagement d'oxyde carbonique produit par la combustion du carbone.

Lorsque, enfin, les deux premières conditions étant remplies, la troisième ne l'est pas, c'est-à-dire, lorsque le minerai, en fragments d'un certain volume, n'est pas maintenu pendant assez longtemps sous l'action de la chaleur et de l'air; le résultat est encore l'oxydation incomplète des sulfures qui sont amenés à un degré inférieur de sulfuration par la volatilisation d'une portion de leur soufre.

On voit, d'après cela, que le grillage des minerais de fer peut aisément n'être qu'incomplet, c'est-à-dire qu'il laisse exister dans ces matières premières une certaine quantité de soufre, soit à l'état de sulfate ferreux, soit à l'état de sulfure de fer. On cherche depuis quelques années, dans plusieurs usines, le moyen de rendre les résultats du grillage plus parfaits en faisant agir sur le minerai chauffé un

mélange de vapeur d'eau et d'air. Nous nous occuperons de ce procédé dans le troisième chapitre.

Lorsque, à cause des imperfections des anciens procédés de grillage ou de la teneur en carbone du minerai, on ne peut remplir les conditions essentielles de l'oxydation complète des sulfures et des sulfo-arséniures métalliques, il est utile de soumettre les minerais grillés à une exposition à l'air, suivie d'un lavage.

Dans ce cas même, il n'est pas indifférent que le grillage ait fait subir ou non aux sulfures métalliques un commencement d'oxydation.

Lorsque le minerai grillé doit être soumis à l'efflorescence et au lavage, il est toujours désirable que le grillage soit conduit de façon que les sulfures et sulfo-arséniures métalliques soient dépouillés d'une partie de leur soufre et de leur arsenic, sans pour cela qu'il se soit formé des sulfates basiques d'oxydes métalliques. Ceux-ci, en effet, restent insolubles dans l'eau, à moins que l'action subséquente de l'air et de l'humidité ne les transforme en sels neutres.

Le sulfure de fer, qui, le plus communément, souille le minerai de fer, ramené par l'influence d'une chaleur modérée à un état inférieur de sulfuration, présente une texture si peu compacte, que sous l'influence de l'atmosphère humide il se transforme aisément en sulfate ferreux. Cette action rend également oxydables les autres sulfures métalliques qui, d'eux-mêmes, ne pourraient guère s'effleurir. On obtient donc, outre du sulfate ferreux, la transformation des autres sulfures métalliques en sulfate, ainsi que la formation d'une certaine quantité de sulfates calcique et magnésique. Ces sels sont enlevés par le lavage.

Pour atteindre ce résultat, on mouille avec de l'eau les minerais grillés encore chauds, on les brise, et on les dispose en tas peu élevés, ou bien on les place dans des auges spéciales sous l'action de l'air et de l'eau.

L'efflorescence se produit rapidement, et le sulfate ferreux se forme par l'absorption de l'oxygène de l'air, surtout lors-

que celui-ci est humide. Lorsque le sulfure est de la pyrite magnétique, il se forme aussi une petite quantité d'acide sulfureux que l'on enlève en dissolution dans l'eau. Celle-ci est fournie par l'atmosphère, ou amenée sur le tas par des chenaux spéciaux. Lorsque la quantité d'eau n'est pas suffisante, il peut se faire que les solutions salines subissent une décomposition sous l'influence de l'air qui imprègne le tas. Il se forme, dans ce cas, du sulfate ferrique neutre, $\text{Fe}^2\text{O}^5, 3\text{SO}^5$, ainsi que du sulfate ferrique basique hydraté, $2\text{Fe}^2\text{O}^5, \text{SO}^5 + 6\text{HO}$. Ce dernier sel n'est pas soluble dans l'eau, et lors du lessivage, il se sépare en une masse boueuse jaune-brunâtre. On voit qu'une des conditions essentielles de l'enlèvement complet du soufre contenu dans le minerai est l'exécution soigneuse du lavage.

Lorsque les minerais n'ont été grillés qu'à un feu modéré, l'efflorescence s'achève assez rapidement; parfois le temps nécessaire à cette opération ne s'élève qu'à une année et même moins. Dans ces conditions, l'oxyde ferreux contenu se transforme plus rapidement en oxyde ferrique que lorsque l'exposition à l'air n'est pas précédée d'un grillage. Le lessivage des minerais soumis à l'efflorescence peut se faire, soit par l'action spontanée des pluies, soit par de l'eau aussi pure que possible de solution sulfatée, que l'on amène sur les tas, où on la répartit bien uniformément. Quand les eaux de lavage, traitées par le cyano-ferrate potassique ou le chlorure barytique n'indiquent, plus de réaction, le lessivage peut être considéré comme terminé. L'analyse chimique peut seule décèler la présence dans le produit, des sulfates basiques, des arsénates ou des phosphates d'oxydes métalliques, ainsi que celle des sulfates ou arsénates d'oxydes terreux insolubles dans l'eau.

Les minerais lessivés doivent être séchés avant de passer à la réduction.

Il n'est guère possible, même par le procédé combiné de grillage et d'efflorescence spontanée, d'enlever complètement le soufre contenu dans les minerais de fer; mais la

proportion de ce métalloïde peut être réduite au point où elle cesse d'être préjudiciable lorsque l'on réduit les minerais au haut-fourneau avec une addition de chaux. Cependant les minerais carbonifères qui contiennent généralement une forte proportion de pyrite, ne peuvent guère être améliorés, ainsi que M. Fr. Grundmann (1) l'a fait voir.

8) *Calamine*. Employée pour la fabrication du zinc, elle consiste essentiellement en carbonate zincique, ZnO, CO^2 ; cependant, dans la plupart des minerais, une portion de l'oxyde zincique est remplacée par d'autres oxydes métalliques ou des terres, tels que, FeO, MnO, CdO, PbO, CaO et MgO . Cette combinaison est souvent aussi mêlée avec de la zinconise, $ZnO, CO^2 + HO$, plus rarement avec de la zincite, ZnO : elle contient généralement de la calamine des minéralogistes ou silicate zincique hydraté, et parfois de la willémitte, $3 ZnO, SiO^2$, ainsi que d'autres carbonates, de l'argile et de l'ocre. Ces mélanges rendent sa teneur en zinc très-variable.

On procède pour le traitement de la calamine de la même façon que pour les minerais de fer. On la laisse pendant un certain temps exposée aux influences atmosphériques, de façon que les gangues terreuses se délitent et deviennent par cela faciles à éliminer. Quand cette action est assez complète, il arrive souvent que lorsqu'on retourne les tas de minerais, les matières stériles se séparent d'elles-mêmes, et la calamine reste pure. Si cependant le minerai zincifère a pour gangue de la dolomie compacte, il est nécessaire d'employer le marteau pour la séparer. Enfin, généralement la calamine subit une préparation mécanique et un lavage qui la fait obtenir à l'état de fragments très-divisés.

(1) Vortraege : 1. *Ueber die Entschwefelung der Eisenerze der Grafschaft Mark*, etc, Hagen, 1855.

Le procédé d'extraction du zinc contenu dans ces minerais consiste essentiellement, comme on le sait, en une réduction et une distillation simultanées. Dans ces conditions, on comprend qu'il soit utile de faire précéder le traitement pour zinc, d'une calcination qui enlève l'acide carbonique contenu dans les minerais. En effet, cet acide pourrait, lors de la réduction, entraîner avec lui, au moment de son dégagement, une certaine portion du minerai; de plus, en présence de l'addition réductrice de houille ou de coke, l'acide carbonique pourrait se transformer en oxyde carbonique aux dépens du carbone destiné à la réduction de l'oxyde zincique. L'élimination de l'acide carbonique combiné à l'oxyde zincique n'exigeant que la seule action de la chaleur, l'opération préliminaire que les minerais doivent subir, est donc essentiellement une calcination et non un grillage proprement dit.

La calcination de la calamine en gros fragments peut se faire, comme l'indique Karsten (1), dans des tas à l'air libre; mais, dans ce cas, il faut éviter de mettre le minerai en contact avec le combustible, car il en résulterait la réduction d'une portion de l'oxyde zincique et la volatilisation du métal. Pour la même raison, on ne peut employer les fourneaux à cuve, dans lesquels le minerai se trouverait stratifié avec le combustible, mais bien ceux qui sont chauffés par la flamme d'un foyer spécial. On peut aussi employer pour la calcination des calamines fines, un fourneau à réverbère, ordinaire à voûte surbaissée, et, dans ce cas, le chauffage de ce fourneau se fait généralement à l'aide de la chaleur perdue du fourneau de réduction.

Nous n'avons pas à nous étendre davantage sur les considérations théoriques que peut suggérer la calcination de la calamine. Cette opération se réduit à la vaporisation

(1) *System der metallurgie*, tome IV, page 435.

de l'eau d'hydratation et au dégagement de l'acide carbonique uni à l'oxyde zincique. Cette action n'est pas accompagnée de modification de la nature de l'oxyde métallique, comme il arrive lors de la calcination ou le grillage de FeO , CO^2 et MnO , CO^2 , contenus dans le minerai de fer spathique. (Voir page 232.)

9) *Minerais d'étain*. Ils se composent ordinairement d'un mélange intime de cassitérite, SnO^2 , et de divers autres minéraux, notamment la pyrite arsénicale et martiale, la chalkopyrite, la stibine, la bismuthine, la molybdenite, l'oligiste et le wolfram, ainsi que de quartz, de hornstein et de lithomarge. Quelquefois ces substances forment toutes ensemble un mélange intime; mais parfois la cassitérite n'est associée qu'à quelques-unes d'entre elles. Dans tous les cas, une de ces gangues prédomine. La cassitérite, même lorsqu'elle est pure, contient presque toujours des oxydes de fer et de manganèse.

Les matières stannifères exploitées à Altenberg, en Saxe, contiennent comme gangue principale du quartz plus ou moins mélangé de hornstein très-divisé, et elles présentent de la lithomarge dans les fissures de la masse. Les minerais métallifères mélangés sont: la pyrite arsénicale, la chalkopyrite, la molybdenite, la bismuthine, l'oligiste et le wolfram. Les minerais, avant d'être portés au bocard pour y subir le lavage, sont soumis à un grillage ou calcination, dont le but est de détruire la cohérence des substances mélangées à l'oxyde d'étain et de faciliter le broyage des fragments. On dispose, pour cette opération, les choses de la façon suivante :

L'aire de grillage est enceinte de murs sur trois côtés; on dispose d'abord un lit de bois de 14 à 16 pouces de hauteur et l'on jette par-dessus, sur 2 1/2 à 3 pieds de hauteur, le minerai d'étain. Enfin, pour obtenir une température suffisante dans la partie supérieure du tas, on recouvre celui-ci d'une couche de menu charbon, sur 4 à 5 pouces de hauteur.

Dans ces derniers temps, pour économiser le bois, on a employé du lignite comme combustible (1). Dans ce cas, l'aire de grillage est d'abord recouverte, sur 10 à 11 pouces de hauteur, avec des minerais dans lesquels on ménage des carreaux perpendiculaires entre eux, de 12 à 14 pouces de large et espacés de 2 aunes. On remplit ces ouvertures de déchets de bois ou de vieux bois de mine dont on recouvre également les carrés formés par le minerai. On superpose ensuite en couches alternatives le lignite et la matière stannifère. On termine en établissant autour du tas des murs formés de gros fragments de minerai soigneusement établis, de façon à soutenir la meule, dont la chute serait à craindre lors de la formation des vides par la destruction du bois. L'opération dure aussi longtemps que le tas renferme du combustible. Il ne se produit pas de véritable grillage des sulfures métalliques et de la pyrite arsénicale contenue dans le minerai, parce que les gangues terreuses, et particulièrement le quartz et la hornstein, sont trop compactes pour permettre à l'air de pénétrer dans l'intérieur des fragments et d'y oxyder les sulfures disséminés.

L'opération consiste donc en une simple calcination ayant pour but de détruire la cohérence de certaines gangues terreuses (2).

La calcination étant finie et les fragments refroidis, on les passe au bocard avec de l'eau. Les schlamms sont lavés sur des tables à secousses. On enlève ainsi la plupart des matières terreuses, et on recueille le minerai stannifère mélangé aux substances de pesanteur spécifique sensiblement égale, telles que les divers sulfures métalliques, la pyrite arsénicale, le wolfram et l'oligiste.

(1) *Berg-und hüttenmännische Zeitung*, 1855, page 93.

(2) Il est évident que cette opération pourrait se faire dans un fourneau à cuve, muni d'un foyer alimenté avec un combustible flambant, dont la température serait suffisante pour porter les minerais à la chaleur rouge.

Les schlichs plus ou moins fins et plus ou moins purs obtenus par le lavage sont alors à l'état convenable pour subir le grillage proprement dit. Celui-ci s'effectue dans un fourneau à réverbère. On pousse d'abord l'oxydation en remuant fréquemment la substance jusqu'à ce que le dégagement de gaz et de vapeurs ait complètement cessé ; puis, s'il est besoin, on procède à une période de réduction. Le rôle que jouent dans cette opération les sulfures et arséniures métalliques associés, a été établi plus haut lorsque nous avons parlé de l'oxydation, par le grillage au four à réverbère, des minerais pulvérisés. Quant aux effets du travail de réduction, nous les étudierons au quatrième chapitre de cet ouvrage.

Lorsque le minerai grillé renferme encore une proportion de matières étrangères trop forte pour que la cassitérite puisse subir la réduction, on soumet le mélange grillé à un nouveau lavage sur les tables, et l'on obtient alors la concentration complète de l'oxyde d'étain réparti à l'état de particules fines dans le minerai.

B. — DE LA FORMATION ET DE L'ACTION DES ACIDES ARSÉNIQUE ET ANTIMONIQUE, AINSI QUE DES ARSÉNIATES ET ANTIMONIATES D'OXYDES MÉTALLIQUES LORS DU GRILLAGE DES MINÉRAIS OU PRODUITS BRUTS A L'ÉTAT DE FRAGMENTS DE CASSAGE. — PERTE EN ARGENT.

Les arséniures métalliques qui ne contiennent pas de sulfure, ou même qui n'en contiennent qu'une faible proportion, ne peuvent être grillés complètement, à l'état de fragments de cassage, en tas ou en stalle. En effet, lorsque la matière consiste essentiellement en arséniure de nickel ou de cobalt, ou en une combinaison de ces deux arséniures, les fragments soumis au grillage s'oxydent superficiellement au contact de l'air (voir page 161) et des arséniates basiques d'oxydes métalliques se forment. Ceux-ci étant

pulvérulents remplissent les interstices entre les fragments et interceptent le courant d'air. L'oxydation se trouve, par cela même, arrêtée, et si la substance renferme une proportion notable d'arséniure de cuivre, elle entre facilement en fusion.

Les circonstances sont différentes lorsqu'on a à griller des sulfures métalliques contenant, à l'état de mélange, des arséniures métalliques ou du sulfure d'arsenic, ou bien encore lorsqu'on grille une matière qui, comme beaucoup de speis, par exemple, contient, outre des sulfures métalliques, des arséniures de fer, de nickel et de cobalt. Lors du grillage de ces combinaisons, tandis que les sulfures se transforment en sulfates, on obtient également des arsénates basiques d'oxydes métalliques. En effet, l'acide sulfurique qui se produit par le grillage des sulfures, agit comme oxydant non-seulement sur les métaux, mais encore sur l'arsenic qui donne des arsénates basiques d'après les réactions exposées plus haut (voir page 159). Les arsénates basiques de nickel et de cobalt, qui se forment dans ce cas, sont en proportion trop faible, comparativement à celle des autres composés métalliques, pour pouvoir déterminer la désagrégation des fragments de la substance. Lorsque la teneur en arsenic est considérable, ou lorsque les oxydes métalliques formés n'ont pas la propriété de s'unir à l'acide arsénique à une température élevée, une partie de l'arsenic se dégage à l'état de sous-oxyde arsénique ou d'acide arsénieux. Souvent on recueille une fraction de ce dernier qui se condense à la partie supérieure du tas ; parfois l'acide arsénieux recueilli est coloré en jaune ou en rouge par du sulfure d'arsenic.

Lorsque le minerai ou produit brut à griller, composé essentiellement de sulfures métalliques, contient de la stibine ou du sulfure d'antimoine, ce métal est, de même que l'arsenic, oxydé par l'action de l'acide sulfurique qui résulte des réactions exposées page 172. Il se dégage de l'acide antimonieux dont une portion est transformée en

acide antimonique. Ce dernier se combine non-seulement à l'acide antimonieux, mais encore aux oxydes métalliques au contact desquels il se trouve, pour autant que leurs propriétés chimiques ne s'y opposent pas. L'acide antimonieux, qui a échappé à la sur-oxydation, se dégage et recouvre le tas d'un dépôt blanc dans lequel cependant une portion de l'acide antimonieux est ordinairement combiné à de l'acide antimonique.

Lorsque les substances riches en arsenic et en antimoine sont argentifères, leur grillage détermine une perte en argent. Cette perte peut résulter, surtout lorsque l'oxydation se fait rapidement, de l'entraînement mécanique d'une portion de l'argent par les vapeurs des combinaisons oxydées de l'antimoine et de l'arsenic. Le déchet peut aussi provenir de la volatilisation d'une portion d'oxyde argentique, lorsque la substance est susceptible de devenir poreuse par l'action du grillage, et qu'en outre l'opération s'effectue à une température élevée et sous un courant d'air rapide. (V. page 131.)

Tantscher (1) a constaté que, lors du traitement du cuivre gris argentifère de Camsdorf, effectué conjointement avec celui de l'azurite, de la malachite, de la nickeline et du speis cobaltique, la perte en argent s'élève à 31 % de la teneur, et que la plus grande partie de la perte résulte du grillage des speis et des mattes obtenues par la fonte crue des minerais. Cette perte est surtout sensible lorsque les produits bruts contiennent du nickel, et elle est d'autant plus considérable que les substances sont plus complexes et le grillage plus fort et plus prolongé.

(1) *Bergwerksfreund*, tome II, page 241.

CHAPITRE TROISIÈME.

DE L'ACTION CHIMIQUE DE LA VAPEUR D'EAU SUR LES SULFURES MÉTALLIQUES SOUMIS A UNE TEMPÉRATURE ÉLEVÉE.

Des expériences de laboratoire ont été faites par plusieurs chimistes et métallurgistes sur l'application de la vapeur d'eau à la décomposition des sulfates métalliques portés à la chaleur rouge. Le résultat de ces essais permet de croire que le grillage industriel des sulfures métalliques, c'est-à-dire l'élimination complète du soufre, pourrait s'effectuer très-simplement et très-complètement par la vapeur d'eau ; cependant, jusqu'ici, cet agent n'a été employé que rarement dans le grillage métallurgique ; car l'ancien procédé fondé sur l'action de l'oxygène de l'air est d'une application plus aisée.

Avant de nous occuper de l'emploi de la vapeur d'eau pour le grillage des minerais ou produits bruts, nous allons exposer les actions qui se produisent lorsqu'on traite à la chaleur rouge des sulfures métalliques par la vapeur d'eau. Pour cela, nous rapporterons d'abord succinctement les expériences faites et leurs résultats.

1) Les expériences faites par Pattinson (1) touchant l'ac-

(1) *Erdmann's Journal für tech. u. ökon. Chemie*, tome V, page 216. Extrait du *Phil. Magaz. u. Annals March*, 1829.

tion de la vapeur d'eau sur la galène portée à une température élevée, ont fait voir que la première est décomposée par la galène rouge de feu ; l'hydrogène s'unit à une fraction du soufre pour former du sulfide hydrique, tandis que l'oxygène s'unit à une autre portion de sulfure pour former du sulfate plombique. La galène serait donc probablement réduite à l'état de sous-sulfure.

2) Les recherches faites par Jordan (1) touchant l'action de la vapeur d'eau sur la galène, soit pure, soit mélangée de charbon, ont fait voir que le sulfure plombique est très-difficilement décomposé par la vapeur d'eau, à une température élevée. Il se forme du sulfide hydrique et de l'acide sulfureux, ainsi qu'un peu d'oxyde plombique jaune. Une partie du sulfure est entraînée par la vapeur d'eau.

La galène mêlée à du charbon en poudre et traitée par la vapeur d'eau ne subit également qu'une décomposition lente. Il se dégage beaucoup de sulfide hydrique et peu d'acide sulfureux, tandis qu'une portion de sulfure se sublimise en cristaux bleus. Ces cristaux forment par leur agglomération des cubes très-petits. Enfin, on trouve dans la galène inattaquée des grains de plomb.

3) Regnault a également fait des recherches sur l'action de la vapeur d'eau sur les métaux et sulfures métalliques, à une température élevée. Dans l'introduction de son excellent travail, l'auteur résume comme suit les réactions qui accompagnent la décomposition de la vapeur d'eau par les sulfures métalliques :

En présence d'un sulfure métallique, l'hydrogène de la vapeur d'eau s'unit au soufre pour former du sulfide hydrique, tandis que l'oxygène se combine avec le métal, si

(1) *Erdmann's journal für tech. u. Ökon. Chemie.* — Tome XI, page 348.

l'affinité entre ces deux corps existe à la température où se fait l'expérience. L'oxyde ainsi formé peut réagir sur le sulfure encore inattaqué, de façon à donner naissance à de l'acide sulfureux qui se dégage et à mettre le métal en liberté. L'acide sulfureux et le sulfide hydrique se trouvant en présence à une température élevée, se décomposent réciproquement pour former de l'eau et du soufre. En définitive, on obtient donc un métal, de l'eau, du soufre et un excès de sulfide hydrique; toutefois, si le métal a la propriété de décomposer l'eau, il passera à l'état d'oxyde. En somme, si le sulfure métallique peut décomposer la vapeur d'eau, celle-ci est un désulfurant énergique, puisque chacun de ses éléments, l'hydrogène et l'oxygène, contribue à l'élimination du soufre.

L'action diffère lorsque le sulfure est mêlé à du charbon; dans ce cas, l'eau est décomposée par le carbone, et il se forme de l'oxyde carbonique et de l'hydrogène. Le premier est sans action sur le sulfure; quant à l'hydrogène, il enlève le soufre de quelques combinaisons sulfurées, mais difficilement et avec beaucoup plus de lenteur que l'oxygène de l'air. L'excès de vapeur d'eau qui a échappé à l'action du carbone peut réagir sur le sulfure et former du sulfide hydrique; mais en présence du carbone, l'oxyde métallique ne peut se produire: par suite, l'élimination d'une portion du soufre par la réaction de l'oxyde sur le sulfure ne peut s'effectuer. En résumé, si la désulfuration ne peut se faire à l'aide de la vapeur d'eau seule, une addition de charbon ne pourra la rendre praticable. La présence du carbone ne peut être utile que lorsqu'il s'agit de réduire l'oxyde métallique que l'on obtient, parfois, comme résultat du grillage.

L'air et la vapeur d'eau étant sans action réciproque, si l'on fait agir, à une température élevée, un mélange de ces corps sur un sulfure métallique, chacun des éléments du mélange exercera l'action qui lui est propre individuellement.

L'air agira comme d'ordinaire par son oxygène, et la vapeur d'eau réagira comme nous venons de le dire. Il se formera encore dans ce cas de l'acide sulfureux et du sulfide hydrique qui, par une double décomposition, donneront du soufre et de l'eau; quant au métal, il sera transformé en oxyde.

Regnault a étendu ses recherches à l'action de la vapeur d'eau sur un très-grand nombre de métaux et de sulfures métalliques. Nous indiquerons ci-dessous le résultat de ses essais concernant les sulfures qui se rencontrent principalement dans les minerais ou produits bruts donnant lieu à un traitement industriel.

Sulfure de cuivre. Chauffé au rouge dans un tube de verre et soumis à l'action de la vapeur d'eau, il donne lieu au dégagement d'une certaine quantité de sulfide hydrique, mais il ne subit que faiblement la décomposition.

Chauffé dans un tube de porcelaine jusqu'à la chaleur blanche, il subit profondément l'action de la vapeur d'eau; beaucoup d'hydrogène se forme, le soufre se sépare en gouttelettes, et le cuivre se réduit à l'état métallique. La formation de l'hydrogène libre ne peut provenir que de la décomposition du sulfide hydrique par la chaleur; décomposition qui se fait sans doute plus aisément lorsque la substance est à l'état naissant que lorsqu'elle a déjà pris l'état gazeux. On sait que le sulfide hydrique amené dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, se décompose en soufre et en hydrogène (1).

Sulfure de fer. Il décompose la vapeur d'eau avec beaucoup plus d'énergie que le sulfure de cuivre. Quand l'expérience est faite dans un tube de verre, il se dégage une grande quantité d'hydrogène et il se forme de l'oxyde magnétique. Il se produit un mélange d'hydrogène et de sul-

(1) Cluzel. Ann. chim. 84, 166.

fide hydrique. L'hydrogène provient de la décomposition de l'eau par l'oxyde ferreux qui s'est formé dans la première période de la réaction.

Sulfure de zinc, blende. Chauffé dans un tube de verre sous un courant de vapeur d'eau, il détermine la formation d'une faible quantité de sulfide hydrique, mais ne subit pas d'autre transformation.

Dans un tube de porcelaine, à une chaleur plus intense, la décomposition se fait beaucoup plus aisément.

On trouve dans la partie antérieure du tube de petites aigrettes soyeuses d'oxyde zincique, et la blende est presque complètement décomposée.

Sulfure de plomb, galène. Soumis dans un tube de verre à l'action de la chaleur et de la vapeur d'eau, il ne subit à la chaleur rouge qu'une décomposition presque insensible. A une chaleur plus intense, du sulfide hydrique se dégage et l'eau condensée paraît laiteuse.

Il se forme à la surface de la galène, non encore fondue, du plomb métallique. La partie antérieure du tube est complètement garnie de petits cristaux cubiques et brillants de galène. Celle-ci s'est volatilisée et a été entraînée par le courant de vapeur d'eau. L'hydrogène de la vapeur d'eau se combine donc avec le soufre pour former du sulfide hydrique, et l'oxygène se combine avec le plomb. L'oxyde plombique formé réagit sur la masse de sulfure encore inattaqué, il se forme du plomb métallique et de l'acide sulfureux. Celui-ci réagit à son tour sur le sulfide hydrique et produit le précipité de soufre qui rend laiteuse l'eau condensée.

Sulfure de mercure, cinabre. Volatilisé au milieu d'un courant de vapeur d'eau, il décompose celle-ci avec assez d'énergie : une forte quantité de sulfide hydrique se dégage ; la substance volatilisée devient noire et contient des grains de mercure métallique. Les produits sont donc analogues à ceux formés par la réaction de la galène.

Sulfure d'argent. Il décompose la vapeur d'eau avec pres-

que la même énergie que la galène et avec les mêmes circonstances. Le dégagement du sulfure hydrique est très-sensible à la fin de l'opération; le sulfure fondu dans le tube présente à la surface une pellicule d'argent métallique,

Sulfure d'antimoine. Chauffé dans un courant de vapeur d'eau, il détermine le dégagement abondant de sulfure hydrique en même temps que se condense, à la partie antérieure de l'appareil, une grande quantité d'une substance jaune-orangée, très-semblable au sulfure d'antimoine que l'on obtient par la voie humide, mais qui se compose de sulfure d'antimoine et d'acide antimonieux. Les bords du sulfure fondu dans le tube sont recouverts de la même substance.

Le sulfure d'antimoine décompose donc l'eau avec assez d'énergie; du sulfure hydrique se dégage, et il se forme un oxy-sulfure $SbO^2 + 2SbS^2$ qui se volatilise en même temps. Toutefois, la production de cet oxy-sulfure n'a lieu que lorsque le sulfure d'antimoine est en excès; car à la chaleur rouge, il décompose lui-même la vapeur d'eau, et il serait sans doute transformé complètement en acide antimonieux.

Sulfure d'arsenic. Il se comporte comme le sulfure d'antimoine; à la chaleur rouge il décompose facilement la vapeur d'eau et forme également, dans ces circonstances, un oxy-sulfure qui, par suite de la tendance à se volatiliser du sulfure d'arsenic, est toujours mélangé d'une forte proportion de ce dernier.

Regnault conclut de ces essais, qu'ainsi qu'on pouvait le prévoir à priori, la vapeur d'eau est un désulfurant bien moins énergique que l'oxygène de l'air, et que son emploi dans le grillage métallurgique ne paraît pas devoir présenter d'avantage.

4) Bischof (1) a fait, dans un but scientifique et particulièrement pour déterminer l'origine des phénomènes observés dans les gisements minéraux, des expériences d'où il ressort que les sulfures de plomb et d'argent soumis à

(1) Poggendorff's. *Annal.* Tome LX, page 287,

une température élevée sont décomposés par la vapeur d'eau. Il se forme du sulfide hydrique et de l'acide sulfureux qui se dégagent, et les métaux restent à l'état métallique. L'argent affecte dans ce cas la forme de dentrites, de filaments ou de mousse.

5) Des expériences de laboratoire, faites par nous-même en 1844, nous ont permis de démontrer que les sulfures, sulfo-arséniures et arséniures métalliques soumis à une haute température, et à l'abri du contact de l'air, à l'action de la vapeur d'eau, se décomposent extraordinairement lentement. La décomposition marche plus rapidement lorsqu'on donne accès à une certaine quantité d'air; mais elle n'est jamais plus complète que lorsqu'on fait réagir seul ce dernier. Les essais ont été faits sur les pyrites martiale et arsénicale, la chalkopyrite, la galène, la blende noire, et divers mélanges de minerais traités aux usines de fusion de Freiberg ou passés à l'amalgamation.

Pour faire l'expérience avec la vapeur d'eau sans la présence de l'air, on se servit d'un tube de verre peu fusible, dont l'extrémité était un peu recourbée. Pour le grillage avec la vapeur d'eau et un faible courant d'air, ainsi que pour celui fait sans vapeur d'eau, avec un libre accès de l'air, on employa un tube de porcelaine de 2 pieds de long et de 2 pouces de diamètre intérieur. On fit chaque fois l'essai sur 20 grammes de la substance. Lors de l'expérience avec la vapeur d'eau et un faible courant d'air, le tube ne fut pas placé tout à fait horizontalement, mais on lui donna, dans le fourneau, une légère pente vers l'extrémité par laquelle pénétrait la vapeur. Cette extrémité était en outre suffisamment bouchée par un tampon d'argile pour que l'air ne pût pénétrer qu'en faible quantité. La vapeur d'eau était amenée par l'extrémité effilée d'un tube de verre. L'orifice opposé du tube de porcelaine était également bouché par un tampon d'argile faiblement cuite; un tube de verre traversait le bouchon; de cette façon, il était facile de l'ouvrir pour remuer de temps en temps la substance à l'aide d'une raclette en fer,

Les essais avec la vapeur d'eau seule furent faits à la température du rouge vif, telle que le tube de verre pouvait la supporter. Les résultats obtenus furent identiques à ceux mentionnés par Regnault (voir page 248). Ceux résultant de l'emploi simultané de la vapeur et de l'air ne furent pas meilleurs que ceux obtenus par l'action de l'air seul. La décomposition des sulfures et arséniures était d'autant plus lente que la venue d'air était moindre. Cet effet était surtout sensible lorsque la température était maintenue au rouge modéré.

6) L'utilité de l'emploi , dans les arts, de la vapeur d'eau pour la décomposition des minerais sulfurés ainsi que pour la production du soufre et de l'acide sulfurique, a été avancée d'abord par Rodgers (1) et par Rousseau (2).

L'un et l'autre ont essayé de démontrer que l'action de la vapeur d'eau pouvait être très-utilement appliquée dans la pratique pour produire, d'une part, l'oxydation des sulfures métalliques d'une façon plus complète qu'on ne peut l'obtenir par le grillage sous l'action de l'air , et, d'autre part, pour transformer l'acide sulfureux en acide sulfurique dans les chambres de plomb, ainsi que pour recueillir le soufre résultant de la formation et de la décomposition du sulfide hydrique.

7) Cumenge (3) a fait des expériences , surtout au point de vue technologique , sur l'emploi de la vapeur d'eau , principalement pour l'élimination de l'arsenic et de l'antimoine contenu dans les minerais à traiter dans les opérations métallurgiques. D'après cet auteur , ces expériences auraient donné des résultats favorables.

8) Patera (4) a également exécuté avec beaucoup de soins

(1) *Lond. Journal of Arts.* Août 1843, page 7.

(2) *Bergwerksfreund*, tome VII, page 109. (L'institut.)

(3) *Annales des Mines.* Série 5, tome I, page 425.

(4) *Jahrbuch der K. K. geolog. Reichsanstalt.* 5^e année, n^o 3, p. 611.
— *Berg-und hüttenm. Zeitung* 1855. Page 131. — *Bergwerksfreund.*
Tome XVIII, page 295.

le grillage des riches minerais d'argent de Joachimsthal à l'aide de la vapeur d'eau.

L'appareil dont il se servit d'abord consistait en un moufle sans ouverture de tirage, fermé à sa face antérieure. La vapeur était amenée, d'un appareil distillatoire, sur le minerai à l'aide d'un tube; un autre tube établi à la voûte la conduisait dans un appareil de Wolff, où elle se condensait avec les produits gazeux du grillage. Ceux-ci se composaient d'arsenic, d'acide arsénieux et d'un peu de soufre mêlé à des particules de minerai entraînées mécaniquement. On avait ménagé dans l'obturateur de la face antérieure du moufle une petite ouverture circulaire fermée ordinairement par un bouchon d'argile, et par laquelle on pouvait observer la marche de l'opération et remuer la substance à l'aide d'un crochet.

L'argent rouge (Rothgiltigerz) était rapidement transformé en argent métallique. Un minerai contenant environ 8.5 p. % était complètement purgé d'arsenic après 5 heures de grillage, et l'on pouvait distinguer à l'œil nu l'argent réduit.

Pour séparer l'argent des autres métaux transformés pour la plupart à l'état d'oxyde, Patera employait le procédé suivant : l'argent et les oxydes de nickel, de cobalt, de cuivre, de bismuth et d'arsenic étaient mis en solution dans un mélange d'acide sulfurique et azotique. L'argent était ensuite précipité à l'état de chlorure argentique, puis réduit à l'aide d'un appareil galvanique, et fondu. Le résidu bien lavé ne contient plus que 4.2 à 4.4 p. % de la teneur primitive en argent, et il forme environ 50 p. % de la quantité du minerai soumis au grillage. Son traitement pour nickel, cobalt, cuivre et bismuth est, du reste, aisé.

Les essais faits sur une plus grande échelle, également dans un fourneau à moufle muni d'appareils plus simples pour la condensation de la vapeur d'eau et des produits volatils du grillage, ont fait voir que ce procédé pouvait être avantageusement employé pour la désargention des minerais de Joachimsthal, riches en argent et contenant en outre d'autres métaux d'une valeur élevée.

Nous pouvons conclure des résultats expérimentaux mentionnés ci-dessus, les principes suivants :

Les sulfures métalliques qui ne donnent pas de sublimé de soufre à une température élevée, soumis à l'action de la vapeur d'eau, à la chaleur rouge et à l'abri du contact de l'air ainsi que des produits volatils de la combustion de la matière de chauffage, se décomposent lentement. Le soufre du sulfure s'unit à une portion de l'hydrogène de l'eau, et le métal s'unit à l'oxygène mis en liberté, pour autant que cette combinaison soit possible à la température ambiante. Les oxydes métalliques, ainsi formés, lorsqu'ils sont à un degré supérieur d'oxydation, ou lorsqu'ils sont facilement réductibles, cèdent leur oxygène à une portion du soufre encore inattaqué, et donnent lieu à la formation d'acide sulfureux. Celui-ci s'échappe à l'état de vapeur avec le sulfide hydrique sur lequel il réagit pour former de l'eau en laissant le soufre à l'état de corps simple. Suivant que les sulfures métalliques sont à un degré plus ou moins élevé de sulfuration et que les métaux ont plus ou moins de tendance à s'oxyder à une température élevée, il se produira, outre du sulfide hydrique, une quantité plus ou moins forte d'hydrogène libre et d'acide sulfureux; enfin, du soufre sera mis en liberté.

Lorsque l'opération s'exécute sur des sulfures qui, chauffés à l'abri de l'air, donnent un sublimé de soufre, la portion de ce métalloïde qui se vaporise, ne subit pas de modification.

Lorsque le métal du sulfure est un de ceux qui ont la propriété de décomposer l'eau, ou lorsque son oxyde cède aisément une portion de son oxygène au soufre, tels que les oxydes ferrique et cuivrique, on l'obtient à un degré inférieur d'oxydation, à l'état d'oxyde ferroso-ferrique ou d'oxyde cuivreux, par exemple. Enfin, si le métal n'a que peu ou point d'affinité pour l'oxygène à la température rouge, il reste à l'état métallique. Ce dernier cas est celui de l'argent, qui, s'il se combine dans certaines circonstances à l'oxygène, s'en sépare cependant aisément.

Lorsque les sulfures métalliques, de même que les oxydes, sont volatils, on obtient des oxy-sulfures qui se dégagent. C'est le cas lorsque l'on traite des sulfures d'antimoine ou d'arsenic.

Les résultats sont tout autres lorsque l'action de la vapeur d'eau s'exerce en présence de l'air et des produits gazeux de la combustion, qui contiennent souvent de l'oxygène libre. La vapeur d'eau agit comme dans le cas précédent; mais, en outre, l'oxygène de l'air exerce simultanément son action, et plus celle-ci est active, plus l'oxydation des sulfures est facile. En même temps, le sulfure hydrique et le soufre libre, produit par la réaction de la vapeur d'eau et la sublimation, brûlent. Il se forme de l'acide sulfureux qui se transforme en partie en acide sulfurique par un effet catalytique. Par là, non-seulement les oxydes métalliques sont amenés à un degré supérieur d'oxydation, mais encore il peut se former des sulfates d'oxydes métalliques. Ceux-ci, s'ils ne sont que peu ou point décomposables par une chaleur plus intense, restent inattaqués en tout ou en partie. Par conséquent, plus la quantité d'air agissant avec la vapeur d'eau sur le sulfure métallique sera considérable, plus les résultats du grillage se rapprocheront de ceux que l'on obtient par le procédé ordinaire de grillage sans emploi de la vapeur d'eau, et moins on se rapprochera d'une élimination du soufre aussi complète que possible.

Les essais en petit ont encore fait voir que la décomposition des sulfates métalliques par la vapeur d'eau exige une température élevée et plus intense que celle qui est nécessaire pour le grillage ordinaire par l'action de l'air. Cette circonstance est digne d'attention au point de vue de la consommation de combustible. Celle-ci est encore augmentée par la prolongation du grillage, qui s'exécute beaucoup plus lentement avec l'emploi de la vapeur d'eau seule qu'avec l'action de l'air.

La main d'œuvre, par unité de minéral passé au grillage,

serait aussi augmentée par l'emploi de la vapeur d'eau. Celui-ci ne sera donc avantageux que dans certains cas particuliers : ainsi, par exemple, lorsque l'on veut éliminer autant que possible le soufre, l'arsenic et l'antimoine associés aux métaux, ou lorsque l'on veut éviter la perte de l'argent par volatilisation, qui résulterait du grillage d'un minerai argentifère riche.

De l'emploi de la vapeur d'eau pour le grillage métallurgique des minerais et produits bruts.

L'application industrielle de la vapeur d'eau pour le grillage n'a été, à notre connaissance, reconnue avantageuse que pour le traitement des minerais de fer souillés de pyrite martiale et arsénicale ou d'autres sulfures métalliques, et pour les minerais sulfurés et mattes de cuivre grillés au fourneau à cuve. Enfin, Patera (voyez page 252) a décomposé les minerais riches d'argent par la vapeur d'eau, et cette opération s'est faite dans des conditions avantageuses.

Ainsi que nous l'avons déjà dit (page 70), les premiers essais de grillage des minerais de fer avec addition de vapeur d'eau ont été faits en 1843 dans la Finlande russe, à l'usine de Dals-Bruch, sur les indications de M. de Nordenskjöld. Les résultats obtenus furent si satisfaisants que, non-seulement ce procédé fut appliqué aux usines de la Finlande, mais il fut encore introduit dans l'Oural; enfin, il est usité actuellement en plusieurs endroits, et partout avec succès.

Les minerais en fragments d'un volume modéré sont placés dans un fourneau à cuve (voyez page 71 et fig. 28) et soumis à l'action de la vapeur d'eau en même temps que chauffés par la flamme d'un feu de bois, qu'on laisse pénétrer dans le fourneau avec aussi peu que possible d'air indécomposé. Les minerais doivent être de nature telle, que par l'effet seul de la chaleur rouge, ils possèdent une porosité suffisante pour permettre au mélange des produits gazeux de la combustion et de la vapeur d'eau de pénétrer

les fragments. Dans ces conditions, les minerais restant soumis pendant un temps suffisant à la température rouge, la décomposition des sulfures et des sulfo-arséniures métalliques mélangés au minerai de fer, et la transformation en oxydes des métaux unis au soufre et à l'arsenic sont plus complètes, que par l'emploi des procédés ordinaires du grillage sans l'intervention de la vapeur d'eau. Si, par contre, les minerais sont trop compactes et ne deviennent pas poreux sous l'influence de la chaleur, comme l'oxyde de fer magnétique et l'oligiste, par exemple, ou bien si les fragments sont d'un volume trop fort, le grillage par ce procédé ne donnera que des résultats peu satisfaisants.

Les gaz, amenés soit d'un haut-fourneau soit d'un générateur spécial, et le bois, sont les combustibles les plus convenables pour le procédé de grillage qui nous occupe, car ces substances donnent une flamme non fuligineuse; cependant, on peut aussi employer une houille flambante de bonne qualité.

Dans les usines sidérurgiques, où les hauts fourneaux marchent au charbon de bois, on utilise ordinairement pour le grillage les poussières qui se recueillent en quantité considérable, et l'on stratifie ce combustible avec le minerai (voyez page 64). Lorsque l'on se sert de la vapeur d'eau pour le grillage, on emploie également cette poussière mêlée avec le combustible flambant pour le chauffage des fourneaux à cuve munis de foyers. Toutefois, il faut non seulement tenir compte de la nécessité de porter les minerais à une température élevée, mais encore des circonstances suivantes: le menu charbon remplit les interstices entre les fragments de la substance; par suite, le tirage du fourneau est diminué, et une partie de la vapeur d'eau est décomposée par le charbon: il se forme, outre une petite quantité d'acide carbonique, de l'oxyde carbonique en quantité notable et une proportion encore plus sensible d'hydrogène. Le premier de ces gaz n'agit que très-faiblement sur les sulfures métalliques, et les deux derniers sont sans aucune

action. La vapeur d'eau , déjà mêlée aux produits gazeux de la combustion dans le foyer , et étendue encore de ces produits de sa décomposition par le carbone , n'agit plus que faiblement pour décomposer les sulfures dans l'intérieur des fragments.

Le même résultat se produirait si l'on grillait avec addition de vapeur d'eau des sphérosidérites du terrain houiller, qui contiennent parfois jusqu'à 13 p. c. de carbone.

Dans les montagnes de l'Altai (1), on grille également avec addition de vapeur d'eau des minerais de cuivre sulfurés et des mattes cuivreuses qui contiennent environ 45 % de cuivre. Ce mode de grillage présente une économie de temps et de combustible sur le procédé de grillage ordinaire en stalle et à plusieurs feux. Enfin , le cuivre brut obtenu par la réduction des minerais grillés par le nouveau procédé est plus pur, particulièrement d'antimoine , que celui obtenu par l'ancien mode de traitement.

(1) Mémoire cité (page 70), *Journal des mines de Russie*, 1845, t. IV.

CHAPITRE QUATRIÈME.

DU RÔLE QUE JOUENT LES SUBSTANCES SOLIDES ET LES GAZ
RICHES EN CARBONE ET EN HYDROGÈNE LORS DU GRILLAGE DES
SULFURES, SULFO-ARSÉNIURES ET ARSÉNIURES MÉTALLIQUES.

Lors du grillage des sulfures, sulfo-arséniures ou arséniures métalliques, ainsi que des minerais qui contiennent de ces substances mélangées, il faut parfois éviter la formation des sulfates ou des arséniates d'oxydes métalliques, ou bien il faut, si ces sels se sont formés, opérer leur décomposition de façon à obtenir des oxydes métalliques libres.

C'est le cas, par exemple, lors du grillage de certains schlichs stannifères qui contiennent de la pyrite martiale ou arsénicale. Si l'on n'évitait pas la formation de l'arséniate ferrique basique, ou si l'on ne décomposait pas la portion de ce sel qui a pu se former, l'étain que l'on obtiendrait par la réduction du minerai grillé serait souillé par de l'arsenic.

On sait, en chimie, que si l'on chauffe au rouge, à l'abri du contact de l'air, dans un petit matras de verre par exemple, un sulfate d'oxyde métallique susceptible d'être décomposé par la chaleur, mêlé à de la poussière de charbon; de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux se dégagent, et l'oxyde métallique, s'il est à un degré supérieur d'oxydation, se trouve réduit plus ou moins complètement

à un degré inférieur. Les oxydes ferrique et cuivrique, par exemple, passent, dans ce cas, à l'état d'oxydes ferreux et cuivreux. On peut admettre, d'après cela, que la combustion du carbone se fait aux dépens de l'acide sulfurique et des oxydes métalliques, lorsque ceux-ci ont la propriété de céder leur oxygène au carbone, à la température rouge.

La décomposition des sulfates d'oxydes métalliques peut aussi s'effectuer à la température rouge par l'action des gaz riches en carbone et en hydrogène, tels que particulièrement l'oxyde carbonique et les carbures hydriques. L'action de ces gaz sur les sulfures est la même que celle du carbone : l'oxyde carbonique se transforme en acide carbonique, de même que le carbone des carbures hydriques ; enfin, l'hydrogène de ces derniers forme de l'eau, tandis que l'acide sulfurique se réduit à l'état de soufre. On obtient également, soit des oxydes métalliques libres, s'ils sont difficilement réductibles, soit, dans le cas contraire, une certaine proportion des métaux réduits à l'état de corps simples. Le soufre résultant de la réduction de l'acide sulfurique se dégage à l'état de corps simple s'il ne peut réduire les oxydes métalliques en présence, ou bien il se combine avec les métaux réduits et forme de nouveaux sulfures.

Comme dans la pratique des opérations industrielles on ne peut se placer à l'abri du contact de l'air d'une façon absolue, on obtient les métaux à l'état d'oxydes, et l'acide sulfurique, lors même qu'une partie est réduite en soufre, ne donne lieu finalement qu'à un dégagement d'acide sulfureux.

L'excès de carbone qui existe après un grillage pour réduction ne peut être brûlé que par l'intervention d'une grande quantité d'air. L'introduction de cet agent amène non-seulement la combustion de l'excès de carbone, mais elle détermine la transformation des oxydes, partiellement réduits, en un état plus complet d'oxydation.

Les arsénates d'oxydes métalliques peuvent, de même

que les sulfates, être transformés plus ou moins complètement en oxydes libres par ce procédé, suivant l'affinité plus ou moins faible des bases pour l'acide arsénique. Celui-ci est éliminé, en partie à l'état d'acide arsénieux, et en partie à l'état de sous-oxyde arsénique. L'arséniate ferrique se décompose aisément, mais l'arséniate cuivrique ne subit que difficilement la décomposition et forme ordinairement une certaine proportion d'arséniure de cuivre. Les arséniates nickелеux et cobalteux sont les plus difficiles à détruire. A la chaleur rouge, tant que dure l'action du carbone et de l'hydrogène, ils se transforment en laissant dégager de l'acide arsénieux et du sous-oxyde arsénique; lorsque ensuite on donne accès à l'air, ils s'oxydent de nouveau et passent à l'état d'arséniates basiques.

Si l'on traite, par exemple, des schlichs stannifères souillés par une forte proportion de pyrite arsénicale, le grillage effectué à la température rouge faible est poursuivi jusqu'à ce qu'on ne puisse plus observer de dégagement d'acide arsénieux, ni d'odeur d'acide sulfureux. Dans cet état, le minerai grillé contient une quantité notable de sulfate et d'arséniate ferriques basiques. Pour décomposer ces sels, on ajoute au poste à griller une substance carbonifère pulvérulente et de combustion assez aisée, que l'on fait brûler lentement dans un courant d'air aussi faible que possible. Cette addition peut être du fraisil, de la sciure de bois, des feuilles de sapin, ou du menu lignite; la houille menue n'est pas convenable, parce qu'elle amène aisément une agglutination, et la poussière de coke ou d'antracite est d'une combustion trop difficile. Le menu charbon brûle incomplètement, aux dépens de la petite quantité d'air introduite, en donnant lieu à un dégagement d'oxyde carbonique qui se transforme ensuite partiellement en acide carbonique aux dépens des sulfates et arséniates ferriques basiques. Celui-ci se dégage avec les acides sulfureux et arsénieux et le sous-oxyde arsénique mis en liberté, tandis que l'oxyde ferrique se transforme partiellement en oxyde

ferroso-ferrique. La sciure de bois, les feuilles de sapin et les autres combustibles contenant, outre le carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, donnent lieu, comme lors de leur distillation, à un dégagement de gaz carburés et hydrogénés combustibles mêlés à une proportion variable de vapeur d'eau. Ces gaz se transforment en acide carbonique et en eau, en partie aux dépens de la petite quantité d'air admis dans l'appareil, en partie aux dépens des sulfates et arséniates ferriques. Enfin, plus tard, on fait brûler l'excès de combustible. Dans ces circonstances, comme avec l'emploi du menu charbon de bois, l'acide sulfurique est réduit à l'état d'acide sulfureux, et l'acide arsénique transformé en acide arsénieux, en sous-oxyde arsénique, et même partiellement en arsenic métallique. Les deux acides, en perdant une partie de leur oxygène, se séparent de l'oxyde ferrique, et les nouveaux oxydes gazeux formés se dégagent. En même temps que les gaz réductifs agissent sur les acides, ils réduisent une fraction de l'oxyde ferrique à l'état d'oxyde ferroso-ferrique.

Lorsque le traitement des minerais, chauffés au rouge, par les substances riches en carbone, se fait complètement à l'abri du contact de l'air, l'acide arsénique combiné à l'oxyde ferrique se réduit, en partie en sous-oxyde arsénique, et en partie en arsenic métallique. Ces produits se dégagent presque totalement à l'état de vapeur. Une partie de l'acide sulfurique se réduit également en acide sulfureux ou en soufre. Enfin, la réduction détermine simultanément la formation d'une certaine quantité de sulfure et d'arséniure de fer. Ces produits s'oxydent postérieurement lors de l'introduction subséquente d'une quantité d'air considérable. Celui-ci transforme aussi plus ou moins complètement l'oxyde ferroso-ferrique en oxyde ferrique.

Si l'on grille des arséniures métalliques, consistant essentiellement en arséniures de nickel ou de cobalt, tels que, par exemple, le speis cobaltique, il se forme (voir page 161) des arséniates à 9 équivalents de base, $9(\text{NiO}, \text{CoO}), \text{AsO}_5$

qui contiennent 25,4 % d'acide arsénique. Une quantité pesée de ces sels, mélangée d'une des substances carbonifères mentionnées ci-dessus, étant soumise au grillage sous un courant d'air modéré, ou, en un mot, soumise au grillage réducteur, laisse dégager d'abord du sous-oxyde arsénique facile à reconnaître à son odeur. On brûle ensuite complètement l'excès de substances carbonifères et l'on pèse, après refroidissement, le produit du grillage, en tenant compte des cendres laissées par la combustion de l'addition réductrice, dont on détermine le poids par un essai spécial. On trouve que la perte en poids n'est que de quelques centièmes et que, par suite, l'élimination, par un grillage réducteur, de l'acide arsénique combiné aux oxydes du nickel et du cobalt, est beaucoup moins complète que lorsque cet acide est uni à l'oxyde ferrique. La raison de ce fait est que, dans l'opération que nous venons de décrire, la plus forte portion de l'acide arsénique se transforme en acide arsénieux qui forme des arsénites à 9 équivalents de base, $9(\text{NiO}, \text{CoO})\text{AsO}_2$, qui sont fixes, tandis qu'une faible proportion seulement d'acide arsénique se réduit en sous-oxyde arsénique. Lorsque ensuite, on fait réagir l'air pour brûler l'excès d'addition réductrice, les arsénites se transforment de nouveau en arséniates aux dépens de l'air. Cet essai démontre que si l'on peut, par des grillages réducteurs répétés, diminuer la proportion d'acide arsénique contenu dans les arséniates des oxydes de nickel et de cobalt, il est cependant impossible d'obtenir par ce procédé des oxydes métalliques libres.

CHAPITRE CINQUIÈME.

DE LA FORMATION ET DE L'ACTION DU CHLORE GAZEUX, ET
DES DIVERSES COMBINAISONS CHLORURÉES LORS DU GRILLAGE
DES SULFURES ET DES ARSÉNIURES MÉTALLIQUES.

Le réactif le plus généralement employé dans les procédés métallurgiques de grillage est l'oxygène de l'air. C'est lui qui joue le rôle le plus important dans toutes les opérations ayant pour but d'amener un minerai ou produit brut à un état d'oxydation convenable au traitement subséquent, soit par un procédé de fusion, soit par un procédé par voie humide. Dans certains cas, cependant, on fait réagir sur les substances, outre l'oxygène, un autre corps, le chlore. On fait emploi de cet agent, soit qu'on veuille transformer certains métaux en chlorures fixes, tels que le chlorure d'argent destiné à passer au traitement par solution dans le chlorure sodique ou par amalgamation; soit qu'on veuille éliminer, autant que possible, par volatilisation, certains corps, tels que l'arsenic, l'antimoine et le zinc qui se trouvent mêlés à d'autres métaux ou oxydes métalliques.

Le grillage s'exécute dans un fourneau à réverbère où l'air a accès. On n'introduit pas dans le récipient de grillage le chlore à l'état de gaz, mais en combinaison avec un corps susceptible de s'unir à l'une des substances formées par le

grillage même, ou introduite comme addition. On emploie généralement le chlorure sodique, NaCl , ou sel de cuisine, que l'on peut se procurer en grande quantité à un prix modéré, et qui se laisse aisément décomposer, soit par l'acide sulfurique anhydre provenant de la décomposition de certains sulfates d'oxydes métalliques, soit par les sulfates mêmes qui se forment lors du grillage des minerais et produits bruts sulfurés. On introduit dans la substance pulvérisée et mélangée de sel marin, du sulfate ferreux anhydre, FeO , SO_5 , c'est-à-dire du vitriol calciné, ou bien, si la matière à traiter contient une proportion notable de sulfure de fer, on détermine par un grillage conduit avec soin la formation préalable des sulfates. Dans l'un et l'autre cas, la décomposition des chlorures sodiques se produit lorsque la température a atteint le degré nécessaire.

Les produits de cette décomposition sont différents lorsqu'elle est due à l'action des vapeurs d'acide sulfurique anhydre, ou lorsqu'elle résulte de la réaction des sulfates d'oxydes métalliques mis en contact intime avec le chlorure. Dans le premier cas, le chlore est mis en liberté à l'état gazeux, parce qu'une partie de l'acide sulfurique cède son oxygène au sodium, tandis qu'une autre fraction s'unit à la soude produite pour former du sulfate sodique. L'acide sulfurique provenant de la réduction partielle de l'acide sulfurique se dégage avec le chlore gazeux. Dans le second cas, les sulfates d'oxydes métalliques et le chlorure sodique se décomposent réciproquement, de telle sorte que l'oxygène des oxydes métalliques et l'acide sulfurique se portent sur le sodium pour former du sulfate sodique, tandis que les métaux se transforment en chlorures plus ou moins volatils sans qu'une quantité sensible de chlore soit mise en liberté.

Le chlore gazeux mis en liberté par la réaction de l'acide sulfurique anhydre sur le sel marin, agissant sur le minerai, ou produit brut, détermine, lorsque la substance contient divers métaux combinés au soufre, la formation de chlorure de soufre et plus souvent aussi de chlorures métalliques

volatils. Ceux-ci ont la propriété, lorsqu'ils sont en présence d'autres métaux ou de sulfures métalliques, de leur céder leur chlore et de les transformer en chlorures, qui sont également plus ou moins volatils, ou qui, par l'action de l'oxygène de l'air, se transforment en oxydes. Les chlorures volatils produits par la double décomposition du chlorure sodique et des sulfates métalliques se comportent de même. Il résulte de cela que l'argent contenu dans un minerai à l'état de particules métalliques ou de sulfure, sera transformé en chlorure argentique, pourvu que la substance à traiter ait été amenée à un état de division mécanique suffisant.

Les produits de la combustion et l'air qui contient de la vapeur d'eau, venant dans le récipient de grillage en contact avec du chlore gazeux et certains chlorures métalliques, donnent aisément lieu à la formation de chlorure hydrique; celui-ci réagit sur les oxydes métalliques déjà formés, ainsi que sur les sulfates, arséniate et antimoniate d'oxydes métalliques, et forme des chlorures plus ou moins volatils. Il faut aussi observer que si le minerai à griller contient beaucoup de quartz, et que celui-ci se trouve au contact du chlorure sodique, ces deux corps, en présence de la vapeur d'eau, réagiront pour former du silicate sodique et du chlorure hydrique; celui-ci réagissant sur les oxydes métalliques ou leurs sels formera des chlorures. Si donc, pendant le dégagement du chlore et la formation et la volatilisation des chlorures métalliques, il se forme des sels d'oxyde argentique, tels que des sulfate, arséniate, antimoniate et silicate argentiques, ils seront décomposés par le chlorure hydrique, et l'argent passera à l'état de chlorure.

Lors du grillage d'un minerai ou produit brut, dont certaines parties constituantes exigent, pour leur préparation au traitement subséquent, l'emploi simultané de l'oxygène et du chlore, c'est-à-dire nécessitent un grillage chlorurant, on doit veiller non-seulement à ce que l'oxydation des sulfures et arséniures métalliques se fasse lentement

et à la température strictement nécessaire, mais encore à ce que le dégagement du chlore libre et la formation des chlorures volatils et du chlorure hydrique gazeux interviennent pour produire les combinaisons désirées.

Avant de pouvoir établir la théorie du grillage chlorurant d'un minerai ou produit brut composé de plusieurs sulfures et arséniures métalliques, il faut d'abord déterminer les conditions nécessaires à la production du chlore gazeux, du chlorure hydrique et des chlorures métalliques, ainsi que le rôle que jouent ces divers gaz et chlorures volatils, à une température élevée, en présence des métaux et des sulfures, arséniures, oxydes et sels métalliques.

I. — De la production du chlore, du chlorure hydrique gazeux et de divers chlorures métalliques volatils dans les opérations métallurgiques du grillage.

A. — DE LA PRODUCTION DU CHLORE GAZEUX DANS LES OPÉRATIONS MÉTALLURGIQUES DE GRILLAGE.

Quoique le chlore fût depuis longtemps déjà utilisé dans plusieurs procédés de grillage, ce n'est que récemment que l'on a déterminé avec exactitude les propriétés de ce corps et les réactions qu'il détermine. Avant même que l'on eût reconnu l'existence du chlore comme corps simple, on connaissait l'acide muriatique que plus tard seulement on a établi être une combinaison de chlore et d'hydrogène, auquel on donna le nom de chlorure hydrique. De Born (1), dans son ouvrage sur l'amalgamation, en citant

(1) *Ueber das Anwickeln der gold- und silberhaltigen Erze, Rohsteine, Schwarzkupfer und Hüttenspeise*, page 30. Vienne, 1786.

un extrait d'un mémoire d'Alonso Barba sur le traitement des minerais d'argent à l'aide du mercure, etc., observe que le vitriol restant après la destruction des parties combustibles du soufre, semble nécessaire pour la décomposition du sel marin et le dégagement de l'acide muriatique, et qu'ensuite il n'est pas nuisible à l'amalgamation. Il en conclut que le sel marin rend propres à l'amalgamation les particules d'argent ou d'or contenues dans le minerai à l'état métallique. Les connaissances se sont bornées là jusqu'au commencement de ce siècle, époque où Lampadius (1) démontra par des essais de minerais grillés traités par le procédé d'amalgamation européen que ces substances renfermaient presque exclusivement de la kërargyre Ag Cl ; d'où il conclut que c'était au sel marin qu'était due la transformation à cet état de l'argent contenu dans le minerai.

En 1810, H. Davy donna au chlore le nom qu'il porte actuellement, et établit avec certitude que cette substance était un corps simple que l'on pouvait extraire du sel de cuisine aussi aisément que l'acide muriatique. A partir de cette époque, on reconnut que les combinaisons que l'on croyait être des sels d'oxyde métallique et d'acide muriatique étaient des chlorures.

Revenons au sujet qui nous occupe, c'est-à-dire à la formation du chlore gazeux. Nous avons déjà vu qu'on emploie, dans le grillage chlorurant, une addition de chlorure sodique qui est décomposé par l'action de l'acide sulfurique anhydre provenant de la destruction, à une température élevée, de certains sulfates. Pour que la réaction s'opère, il faut qu'il y ait en présence un équivalent de Na et deux équivalents de SO^5 , parce qu'un équivalent d'acide sulfurique cède $\frac{1}{3}$ de son oxygène au sodium pour former de la soude en passant lui-même à l'état d'acide sulfureux.

(1) WINKLER. *Die Europäischen Amalgamation der Silbererze und silberhaltigen Hüttenproducte.* — Freiberg, 2^me édition, 1848, page 27.

Tandis que ce phénomène s'accomplit, le second équivalent d'acide sulfurique s'unit à la soude, et le chlore reste libre, mélangé à l'acide sulfureux. Dans la pratique, on ne peut faire que le sel marin soit décomposé exclusivement par l'acide sulfurique anhydre, parce qu'on ne peut éviter que certaines portions de ce sel ne se trouvent en contact avec des sulfates d'oxydes métalliques, et, dans ce cas, il se produit une double décomposition entre les sulfates et le chlorure. On ne peut donc obtenir que tout le chlore contenu dans le chlorure se dégage à l'état libre, car, lors de la décomposition du sel marin, soit par l'acide sulfurique libre, soit par la double réaction des sulfates, une certaine partie de chlore reste combinée au métal dont l'oxyde formait le sulfate servant à la décomposition. Si le chlorure métallique formé dans cette circonstance est volatil, il se transforme en vapeur.

Si nous admettons que la double décomposition des sulfates métalliques et du chlorure sodique ne puisse avoir lieu, c'est-à-dire que les deux additions soient réparties dans la charge, de façon à ne pas se trouver en contact immédiat, il sera facile de déterminer, par le calcul, quel poids d'acide sulfurique anhydre, c'est-à-dire d'un sulfate métallique déterminé, facilement décomposable, il faudra employer pour obtenir la décomposition d'une proportion donnée de chlorure sodique.

La substance qui, dans les opérations industrielles du grillage chlorurant, fournit l'acide sulfurique anhydre aux meilleures conditions est le sulfate ferrique, $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{SO}^3$. Si donc, la matière à traiter manque de sulfure de fer, on l'additionne de sulfate ferreux anhydre, FeO, SO^3 , ou vitriol calciné; si, au contraire, le minerai ou produit brut est riche en sulfure de fer, ou si l'on peut l'additionner de ce sulfure, on forme par le grillage même (voir page 138) le sulfate nécessaire à la réaction sur le chlorure. Le sulfate ferreux se décompose à une température quelque peu plus élevée que celle nécessaire au grillage du sulfure de fer, et donne un équivalent de sulfate ferrique

simple et un équivalent d'acide sulfureux, par suite de la transformation de l'oxyde ferreux en oxyde ferrique aux dépens de l'acide sulfurique. L'acide sulfureux se dégage, et une fraction seulement de l'acide sulfurique combiné à l'oxyde ferreux sert réellement à la décomposition du sel marin; donc

$$\begin{array}{l}
 2(\text{FeO}, \text{SO}^5) \\
 1902 \text{ parties} \\
 \text{ou} \\
 100 \text{ parties}
 \end{array}
 \left. \begin{array}{l}
 \text{se décomposent} \\
 \text{en}
 \end{array} \right\}
 \begin{array}{l}
 \text{Fe}^2\text{O}^3, \text{SO}^5 + \text{SO}^2 \\
 1052 \text{ parties} + 400 \text{ parties} \\
 \text{ou} \\
 78,9 \text{ parties} + 21,1 \text{ parties.}
 \end{array}$$

Pour décomposer par l'acide sulfurique anhydre 100 parties de chlorure sodique, de façon à mettre tout le chlore en liberté et à transformer le sodium en sulfate sodique, NaO, SO^5 ; il faut employer les poids suivants d'acide sulfurique anhydre ou de sulfate anhydre.

100 NaCl contiennent 39.53 Na et 60.47 Cl .

39.53 Na exigent 13.64 d'oxygène ou 68.2 de SO^5 pour se transformer en NaO , deux équivalents d'oxygène restant unis au soufre pour former SO^2 qui se dégage. 39,53 $\text{Na} + 13,64\text{O}$ forment 53.17 NaO qui exigent également 68,2 SO^5 pour se transformer en NaO, SO^5 . La quantité de SO^5 nécessaire est donc ensemble de $2 \times 68.2 = 136.4$.

$\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{SO}^5$ est composé de 1001 Fe^2O^3 et 501 SO^5 , ou sur 100 parties 66.64 Fe^2O^3 et 33.36 SO^5 . Donc, pour obtenir les 136.4 parties de SO^5 nécessaires, il faut employer une quantité de $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{SO}^5$ déterminée par l'équivalence suivante :

$$\begin{aligned}
 501 : 1001 + 501 &= 136.4 : x \\
 x &= \frac{1502 \times 136.4}{501} = 408.9 \text{ parties.}
 \end{aligned}$$

Nous avons vu plus haut que 100 parties de FeO, SO^5 se décomposaient par une chaleur rouge faible en 78.9 parties $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{SO}^5$ et 21.1 parties SO^2 ; il faut donc, pour former 408.9 parties de $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{SO}^5$, employer un poids de FeO, SO^5 déterminé par cette proportion :

$$78.9 : 100 = 408.9 : x$$

$$x = \frac{100 \times 408.9}{78.9} = 518.12 \text{ parties.}$$

Il faut donc, pour décomposer par l'acide sulfurique anhydre 100 parties en poids de chlorure sodique et mettre tout le chlore contenu en liberté, employer 518.2 parties de FeO , SO^5 , c'est-à-dire, de vitriol de fer rendu anhydre. Le sel marin n'étant pas ordinairement tout à fait pur, on peut admettre seulement 500 parties de sulfate, ou, plus simplement, 5 parties de vitriol calciné pour 1 partie de sel marin.

Dans la pratique, cette proportion indiquée par la théorie n'est pas applicable. En effet, si l'on avait, par exemple, à griller un minerai argentifère que l'expérience a démontré exiger une addition de 5 p. c. de sel marin pour obtenir la transformation complète de l'argent en chlorure argentique, il faudrait, d'après la théorie, ajouter, d'autre part, $5 \times 5 = 25$ p. c. de vitriol calciné, c'est-à-dire une quantité très-considérable. En réalité, on intervertit souvent la proportion, et l'on ajoute beaucoup moins de vitriol que de sel marin, afin de ne pas rendre le procédé trop coûteux. La diminution de la quantité de vitriol doit amener celle de la quantité de chlore mis en liberté; néanmoins, le but du grillage chlorurant se trouve atteint: il faut donc en conclure que le chlorure sodique possède la propriété d'agir directement, comme chlorurant, dans certaines circonstances. C'est, en effet, le cas, ainsi que nous le verrons plus loin.

Lorsque l'on dispose de pyrites argentifères, que l'on peut introduire dans le mélange des minerais à traiter sans abaisser la teneur en argent, il faut régler l'assortiment de façon à ce qu'il donne à l'essai 25 à 30 p. c. de matte crue, pour une addition de 10 p. c. de sel marin, par exemple. Dans ces conditions, on peut, par le grillage, déterminer la formation du sulfate ferrique en quantité suffisante pour décomposer le sel marin. Lorsque le minerai à traiter est trop pyriteux et que l'on ne peut en diminuer la teneur

en soufre par un assortiment convenable, il faut passer une portion du poste à un grillage oxydant préalable, en choisissant pour cela la partie du mélange la plus pauvre en argent.

Lorsque l'on peut disposer d'une matte argentifère pour additionner un lit de fusion trop pauvre en pyrite, on peut considérer cette matte comme remplaçant de la pyrite pure, pour autant qu'elle soit exempte de plomb ou d'autres substances nuisibles au grillage chlorurant.

La matte crue que l'on obtient par les procédés industriels, étant, dans la plupart des cas, un composé de la forme Fe^2S , FeS , et par conséquent plus pauvre en soufre que la matte crue que l'on obtient dans l'essai des minerais, il faut par suite employer une quantité proportionnellement plus forte de la première.

Quand on a à traiter des minerais qui, ne contenant pas suffisamment de sulfure de fer, exigent qu'on les additionne à la fois de chlorure sodique et de vitriol calciné, il faut tenir compte des circonstances suivantes :

Si le minerai contient des substances terreuses susceptibles de former des bases puissantes, en présence de l'acide sulfurique fourni par la décomposition du sulfate ferrique, et, par suite, d'absorber et de fixer cet acide dans une combinaison plus stable, indécomposable par le chlorure sodique, telle que, par exemple, le sulfate de chaux ou de magnésie, dont les bases se rencontrent souvent à l'état de carbonate dans les minerais, il est alors nécessaire de transformer ces oxydes terreux en sulfates, avant le grillage; pour cela, avant de faire le mélange avec le chlorure et le vitriol, on mouille le minerai avec de l'acide sulfurique étendu d'eau, puis on le sèche. Les minerais qui contiennent la quantité de sulfure de fer suffisante pour amener la décomposition du sel, mais qui, par exemple, sont riches en calcaire, peuvent, par suite de la transformation du carbonate calcique en sulfate, ne pas donner la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour la décomposition du chlorure.

En même temps que le chlore devenu libre par l'action de l'acide sulfurique sur le chlorure, l'acide sulfureux résultant de la décomposition du premier acide par le sodium, se dégage, et, rencontrant les substances à griller, y détermine des modifications dont nous nous occuperons plus loin d'une façon spéciale.

Parfois, pendant le grillage chlorurant, il se produit indirectement une certaine quantité de chlore libre, provenant principalement, soit de la réaction du chlorure hydrique gazeux sur les oxydes du manganèse à un état d'oxydation plus élevée que l'oxyde manganéux, soit de la réaction de l'air sur certains chlorures métalliques volatils susceptibles, dans ces circonstances, d'abandonner une portion de leur chlore. Nous donnerons également plus loin les particularités relatives à ces actions.

B. — DE LA FORMATION DU CHLORURE HYDRIQUE GAZEUX
DANS LES OPÉRATIONS DU GRILLAGE.

Le chlorure hydrique se forme de lui-même lors du grillage chlorurant, et particulièrement dans les circonstances suivantes :

1) Lorsque l'acide sulfurique anhydre mis en liberté par la décomposition du sulfate ferrique trouve l'occasion de s'unir à de l'eau avant de réagir sur le chlorure sodique; ce qui arrive lorsqu'une partie des produits de la combustion riches en vapeur d'eau, mêlée à de l'air contenant déjà une certaine quantité de cette vapeur, pénètrent dans les interstices des particules de la substance à griller. Il se forme alors une petite quantité d'acide sulfurique hydraté qui, de même que l'acide anhydre, réagit directement sur le chlorure sodique. Dans ce cas, une portion du sodium se transforme en soude aux dépens de l'eau pour former du sulfate sodique, tandis que le chlore s'unit à l'hydrogène de l'eau pour donner naissance à du chlorure

hydrique gazeux. La réaction peut donc être formulée par :
 $\text{NaCl} + \text{SO}^5 \text{HO} = \text{NaO} \cdot \text{SO}^5 + \text{HCl}$.

2) Lorsque, à la température ordinaire du grillage, le chlore libre se trouve en présence d'une combinaison hydrogénée autre que le fluorure hydrique. Dans ce cas, le chlore, en vertu de son affinité pour l'hydrogène, détruit la combinaison de ce dernier pour former du chlorure hydrique, tandis que le corps précédemment uni à l'hydrogène reste à l'état libre. Ainsi, par exemple, le carbure hydrique est décomposé en chlorure hydrique et en carbone qui se sépare à l'état de particules tout à fait impalpables et brûle ensuite aux dépens de l'air en formant de l'acide carbonique. La vapeur d'eau comprise dans les produits volatils de la combustion ou dans l'air est également décomposée par le chlore gazeux en chlorure hydrique et en oxygène libre. Si, dans ce cas, outre le chlore et l'eau, il y a en présence un corps doué d'une certaine affinité pour l'oxygène, tels que l'acide sulfureux, certains métaux, etc., il en résulte aisément, par l'oxydation de ces substances, la décomposition de l'eau, la formation du chlorure hydrique et, en outre, celle de l'acide sulfurique ou de divers oxydes métalliques.

3) Le chlorure hydrique se produit encore lors de la formation des chlorures métalliques volatils, tels que les chlorures antimonique, zincique, plombique, cuivrique, etc.; si ces combinaisons chlorurées se trouvent en contact avec de la vapeur d'eau, il se produit entre ces deux corps une double décomposition. Il se forme du chlorure hydrique, et le métal se change complètement en oxyde ou en oxychlorure métallique basique, c'est-à-dire en une combinaison d'oxyde et de chlorure métallique.

4) La formation du chlorure hydrique peut se présenter lorsque le minerai contient une forte proportion de silice mélangée à l'état de quartz. En effet, le sel marin se décompose très-aisément lorsqu'il se trouve en contact avec l'acide silicique, à une température élevée, en présence de la

vapeur d'eau. Il se forme, dans ce cas, du silicate sodique et du chlorure hydrique, ce dernier à l'état gazeux.

Les circonstances qui déterminent, lors du grillage chlorurant, la formation du chlorure hydrique sont donc très-diverses, mais toutes exigent la condition de la présence de l'eau à l'état de gaz ou de vapeur dans les interstices que laissent entre elles les particules de la substance pulvérisée soumise au grillage.

C. — DE LA FORMATION DE CHLORURES MÉTALLIQUES
VOLATILS DANS LES OPÉRATIONS DU GRILLAGE.

Comme nous le verrons plus loin spécialement, il se forme des chlorures métalliques de diverses compositions et jouissant de diverses propriétés, sous l'influence de la chaleur, lors du grillage des minerais ou produits bruts. La formation de ces chlorures résulte de l'action du chlore gazeux sur les métaux ou les sulfures et arséniures métalliques, de celle du chlorure hydrique gazeux sur les oxydes métalliques libres ou sur les sulfates et arséniate d'oxydes métalliques déjà produits par le grillage, enfin, de la réaction du chlorure sodique sur certains sels d'oxydes métalliques. Plusieurs des chlorures ainsi formés sont volatilissables, tandis que d'autres sont fixes. Quelques-uns abandonnent aisément tout leur chlore à une température élevée, tandis que d'autres ne subissent, dans cette circonstance, qu'une décomposition très-faible ou tout à fait nulle. Quelques-uns des chlorures métalliques volatils subissent aisément une décomposition partielle lorsqu'ils arrivent en présence de l'air ou d'un corps possédant la propriété de s'unir au chlore. Par contre, d'autres chlorures volatils se dégagent sans subir aucune modification dans les mêmes circonstances. En résumé, il peut se faire que, dans un grillage chlorurant, non-seulement le chlore et le chlorure hydrique, mais encore les chlorures volatils interviennent activement.

II. — De l'action du chlore gazeux sur les métaux, ainsi que sur les sulfures, sulfo-arséniures et arséniures métalliques lors du grillage chlorurant.

On sait, en chimie, que la plupart des métaux qui font l'objet d'un traitement métallurgique industriel sont susceptibles de se combiner avec le chlore, soit lorsqu'ils sont à l'état de corps simples, soit lorsqu'ils sont combinés avec le soufre. Quelques-uns de ces métaux réduits à un état très-complet de division, et placés dans le chlore gazeux, se combinent avec ce métalloïde à la température ordinaire et se transforment en chlorure en donnant lieu à un dégagement de chaleur et de lumière. D'autres, au contraire, ne s'unissent au chlore que sous l'influence d'une certaine température. Quelques-uns des chlorures ainsi formés sont volatils, et plusieurs de ceux-ci ont la propriété de se décomposer en présence de la vapeur d'eau, en donnant naissance à du chlorure hydrique.

Le chlore agit également sur le soufre aussi bien à la température ordinaire que sous l'influence de la chaleur, et forme un chlorure très-aisément volatilisable.

Les métaux qui se rencontrent le plus souvent à l'état de corps simples, d'oxydes ou de sulfures dans les minerais ou produits bruts qui doivent, par exemple, subir la désargenta-tion, soit par amalgamation, soit par l'extraction par voie humide; en un mot, les métaux les plus généralement soumis, dans la pratique, au grillage chlorurant, sont les suivants :

- | | | | |
|--------------|------------|------------|----------------|
| 1) Fer | 5) Zinc | 9) Bismuth | 13) Arsenic |
| 2) Manganèse | 6) Cadmium | 10) Cuivre | 14) Antimoine |
| 3) Cobalt | 7) Étain | 11) Argent | 15) Tellure |
| 4) Nickel | 8) Plomb | 12) Or | 16) Molybdène. |

Ces divers métaux peuvent être contenus dans le minerai ou produit brut aux divers états suivants :

α) A L'ÉTAT MÉTALLIQUE OU DE CORPS SIMPLES :

L'argent et l'or, ce dernier souvent argentifère, et parfois aussi le cuivre dans quelques mattes (voy. page 215).

β) COMBINÉS A L'ARSENIC :

Le fer, le cobalt, le nickel, l'argent et l'or.

γ) COMBINÉS A L'ANTIMOINE :

Le nickel, l'argent et l'or.

δ) COMBINÉS AU SOUFRE :

Le fer, le manganèse, le cobalt, le nickel, le zinc, le cadmium, l'étain, le plomb, le bismuth, le cuivre, l'argent, l'arsenic, l'antimoine et le molybdène.

ε) COMBINÉS A L'OXYGÈNE, A L'ÉTAT D'OXYDES OU D'ACIDES LIBRES :

Le fer, le manganèse, le zinc, l'étain, le plomb, le bismuth, le cuivre et l'antimoine.

ξ) A L'ÉTAT D'OXYDES OU D'ACIDES COMBINÉS COMME ÉLÉMENTS DE SELS :

Le fer, le manganèse, le plomb, le bismuth, le cuivre et l'argent, à l'état d'oxydes combinés à des acides; l'arsenic, l'antimoine, le tellure, à l'état d'acides combinés à des bases.

Plusieurs des sulfures et des arséniures métalliques se trouvent dans les minerais, non-seulement à l'état libre, mais plus souvent unis à d'autres combinaisons sulfurées ou arséniées et formant certains minéraux déterminés. Il en est de même pour les combinaisons oxydées des métaux. Les observations relatives aux opérations métallurgiques devront donc porter surtout sur le mélange des divers sulfures et arséniures métalliques dans lesquels l'une ou l'autre de ces combinaisons peut prédominer.

Lorsque l'on a à traiter des sulfures métalliques riches en cuivre ou des arséniures riches en cobalt ou en nickel, il est parfois nécessaire de soumettre les substances à un grillage oxydant avant la chloruration; dans ce cas, cette

dernière opération s'effectue principalement sur des oxydes métalliques libres ou sur des sulfates, des arséniates et parfois des antimoniates d'oxydes métalliques.

Le chlore agissant à une température élevée sur des minerais ou produits bruts pulvérisés qui contiendraient tous les métaux énumérés ci-dessus; l'argent réparti dans la masse à l'état de particules métalliques, ainsi que les antimoniures, arséniures et sulfures métalliques sont transformés en chlorures dont plusieurs sont volatils. En même temps le soufre s'unit au chlore et se dégage à l'état de vapeur, et la plupart des métaux qui sont combinés avec l'oxygène restent inattaqués. L'or natif se transforme aisément en chlorure par l'action du chlore gazeux, et particulièrement en chlorure aurique, lorsque la température est peu élevée; mais, à la température rouge, ce corps perd un équivalent de chlore et passe à l'état de chlorure aureux. Ce dernier, soumis lui-même à une chaleur plus intense, se réduit à l'état métallique. On ne peut donc admettre avec certitude que l'or contenu dans un minerai ou produit brut soit complètement transformé en chlorure après le grillage, lors même que celui-ci a été conduit à une température ne dépassant pas le rouge naissant.

Le rôle des métaux précédemment énumérés, en présence du chlore gazeux, est connu par la chimie; quant à celui qu'ils jouent lorsqu'ils sont à l'état d'arséniures, d'antimoniures ou de sulfures, en présence du chlore à la température ordinaire du grillage chlorurant, nous l'indiquons ci-dessous :

1) *Fer* en combinaison avec l'arsenic ou le soufre. Lorsqu'il est réparti dans une masse considérable de matières, il se transforme ordinairement en chlorure ferreux, FeCl ; plus rarement en chlorure ferrique, Fe^2Cl^2 . Lorsque le premier vient au contact de l'air, la moitié de son contenu en fer s'unit à l'oxygène pour former de l'oxyde ferrique, et il reste du chlorure ferrique volatilisable, à l'état de vapeur. Lorsque ce dernier peut se condenser, il se dépose en

lamelles douées de l'éclat métallique, noires de fer et irisées, qui, à une température peu supérieure à 100° centigrades, se volatilisent. Lorsque la vapeur de ce chlorure se trouve en présence de la vapeur d'eau contenue, soit dans les produits gazeux de la combustion, soit dans l'air, il subit une double décomposition et donne lieu à la formation de chlorure hydrique et d'oxyde ferrique.

2) *Manganèse*. Combiné avec le soufre, il se transforme en chlorure manganoux, $MnCl$, qui, à une température élevée, fond sans se volatiliser. Sous l'action de produits gazeux de la combustion ou de l'air contenant de la vapeur d'eau, il se transforme peu à peu en oxyde manganique et en chlorure hydrique gazeux.

3) *Cobalt*. Combiné avec le soufre ou l'arsenic, il se transforme en chlorure cobaltique, $CoCl$, qui, en présence du chlore gazeux, est volatilisable et se condense en paillettes soyeuses bleu-verdâtre.

Le chlorure cobaltique n'étant pas complètement fixe lorsqu'il est chauffé sous l'action d'un courant d'air, il en résulte une perte en cobalt lors du grillage chlorurant. Le chlorure cobaltique, en présence de l'air humide ou des produits gazeux de la combustion, se transforme en oxyde CoO , Co^2O^3 et en chlorure hydrique.

4) *Nickel*. Combiné avec l'arsenic, l'antimoine et le soufre, il se transforme en chlorure nickeliqne, $NiCl$, qui est, un peu moins que le chlorure cobaltique, volatilisable sous l'action soutenue du chlore gazeux. Le chlorure nickeliqne volatilisé se condense en houppes cristallines soyeuses, brillantes, d'un jaune d'or; sous l'action d'un courant d'air, il a peu de tendance à se sublimer; mais chauffé longtemps au rouge en présence de l'air humide ou des produits gazeux de la combustion, il se décompose et donne de l'oxyde nicleux, sous forme d'une poudre gris-verdâtre. Il faut observer que lorsque le chlorure nickeliqne se forme, une partie du nickel se perd par volatilisation.

5) *Zinc*. Combiné avec le soufre, il se transforme en chlo-

rure zincique, $ZnCl$, fusible en dessous de la chaleur rouge et volatilisable au delà de ce point. Ce chlorure se condense en aiguilles blanches. En présence des gaz contenant de la vapeur d'eau, il subit facilement, pendant sa sublimation, une décomposition partielle et se transforme en oxyde zincique et en chlorure hydrique.

6) *Cadmium*. Combiné avec le soufre, il se transforme en chlorure cadmique, $CdCl$, facilement fusible et volatilisable à une température moins élevée que le chlorure zincique. Le sublimé de chlorure cadmique se présente en lamelles micacées translucides, possédant l'éclat métallique ou perlé; au contact de l'air, les paillettes perdent leur translucidité et leur éclat, et tombent en poussière.

7) *Étain*. Combiné avec le soufre, il se transforme en chlorure stannique, $SnCl^2$, qui se dégage à l'état de vapeur en se décomposant partiellement au contact de l'air; une partie de l'étain passe, dans ce cas, à l'état d'oxyde.

8) *Plomb*. Combiné avec le soufre, il se transforme très-lentement en chlorure plombique, $PbCl$, qui se fond assez aisément. A la chaleur rouge, en présence de l'air, ce chlorure se volatilise en partie, tandis qu'une autre portion, perdant une partie de son chlore, se change en un oxy-chlorure, $PbCl.PbO$, qui est fixe à la température rouge.

9) *Bismuth*. Combiné avec le soufre, il se transforme en chlorure bismuthique, Bi^3Cl^3 , très-aisément fusible et volatilisable à une chaleur modérée. Sous l'action de l'air, ce chlorure se décompose en chlore libre et en oxy-chlorure de bismuth, Bi^3Cl^3 , Bi^3O^3 . Quand, en se volatilissant, le chlorure se trouve en présence de l'air humide ou des produits gazeux de la combustion, il se décompose en oxy-chlorure de bismuth et en chlorure hydrique.

10) *Cuivre*. Combiné avec le soufre, il se transforme en partie en chlorure cuivreux, Cu^2Cl , et en partie en chlorure cuivrique, $CuCl$, suivant que le chlore est moins ou plus abondant et qu'il agit à une température plus ou moins

basse. Les deux combinaisons chlorurées sont fusibles à une chaleur inférieure au rouge et volatilisables en présence de l'air. Le chlorure cuivreux se condense sous forme d'une poudre blanche, et le chlorure cuivrique en une poudre brune. A la chaleur rouge, le chlorure se transforme aisément en chlorure en perdant la moitié de son chlore. En présence de la vapeur d'eau, il se produit une double décomposition. Il se forme du chlorure hydrique, tandis que le cuivre s'unit à l'oxygène pour transformer le chlorure cuivreux en oxyde cuivreux et le chlorure cuivrique en oxyde cuivrique. L'action simultanée de l'air fait passer l'oxyde cuivreux à l'état d'oxyde cuivrique.

11) *Argent*. A l'état métallique ou combiné avec le soufre, il se transforme lentement en chlorure argentique, AgCl . Le chlorure argentique fond à 260° centig. en un flux transparent, jaune orangé; il ne se volatilise qu'à une température élevée, sans subir de décomposition; mais, même à une température assez faible, lorsqu'il se trouve en présence de certains chlorures volatils, il présente une tendance à se volatiliser. Il résulte de cette propriété que, dans certaines circonstances, il peut se faire, lors du grillage chlorurant, une perte sensible d'argent, par volatilisation.

12) *Or*. A l'état natif ou uni à d'autres métaux, il ne se transforme en chlorure aurique, AuCl^3 , que pour autant qu'il soit dans un état de division très-complet et chauffé. Comme nous l'avons vu plus haut, le chlorure aurique perd, à une température inférieure à la chaleur rouge, deux équivalents de chlore pour se transformer en chlorure aureux, et celui-ci, à une température plus élevée, se réduit à l'état d'or métallique. Lors donc du grillage chlorurant d'une substance aurifère, le chlorure d'or, formé peut-être au début de l'opération, sera détruit facilement. Lorsque l'on veut transformer en chlorure aurique l'or contenu dans un minerai, afin de l'extraire en solution dans l'eau, il faut d'abord transformer complètement en oxydes les métaux qui lui sont associés (voir page 141). L'or métallique, très-

divisé, peut ensuite être transformé en chlorure par l'addition au minerai d'une solution saturée de chlore, fraîchement préparée, ainsi que par l'introduction de chlore gazeux dans le minerai humide (1).

Le premier procédé a été proposé par nous, dès l'année 1848, pour l'épuisement des résidus aurifères du traitement pour arsenic à Reichenstein, où il est pratiqué depuis plusieurs années à l'atelier d'extraction de l'or de M. Güttler, M. le chef d'usine Lange a publié des recherches très-intéressantes à ce sujet (2).

13) *Arsenic*, Combiné avec d'autres métaux ou le soufre, il se transforme en chlorure $AsCl^3$, très-volatil.

14) *Antimoine*, Combiné avec d'autres métaux ou le soufre, il se transforme en chlorure $SbCl^3$, qui, en vertu de sa grande volatilité, se dégage à l'état de vapeur.

15) *Molybdène*, Combiné avec le soufre, il se transforme en chlorure $MoCl^2$, qui se dégage en vapeur rouge foncé,

III. — De l'action du chlorure hydrique gazeux sur les métaux, les sulfures et les arséniures métalliques, ainsi que sur les oxydes métalliques libres, les sulfates, arséniates et antimoniates d'oxydes métalliques, lors du grillage chlorurant.

Un excès d'hydrogène agit sur le chlorure argentique fondu pour former du chlorure hydrique et réduire l'argent à l'état métallique; néanmoins, la réaction contraire se présente lorsqu'on fait agir, à une température élevée, le

(1) PLATTNER, *Löthrohr-Probirkunst*, 3^e édition. Leipzig, 1853, page 571.

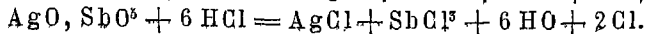
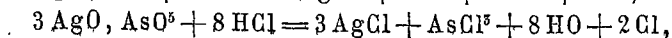
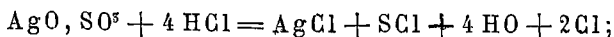
(2) Karsten's, *archiv.* tome XXIV, page 396, etc., et *Berg-und Hüttenmännische Zeitung*. 1852, page 169, etc.

chlorure hydrique gazeux sur l'argent métallique. Dans ce cas, le chlore s'unit à l'argent et l'hydrogène est mis en liberté,

Le chlorure hydrique agit également sur les sulfures et arséniures métalliques. La plupart de ceux-ci sont décomposés; des chlorures métalliques se forment, tandis que l'hydrogène de l'acide s'unit, soit au soufre pour former du sulfure hydrique, soit à l'arsenic pour former de l'arséniure hydrique. Ces deux gaz, en présence de l'air, se décomposent de nouveau; le soufre passe à l'état d'acide sulfureux et l'arsenic à celui d'acide arsénieux.

La réaction du chlorure hydrique sur les sulfures et arséniures métalliques ne joue, en réalité, qu'un rôle peu important dans le grillage chlorurant, parce que généralement les minerais ou produits bruts soumis à cette opération ont subi préalablement un grillage oxydant, et que, d'autre part, le chlorure sodique ajouté à la substance ne subit, lui-même, de décomposition que lorsque les sulfates d'oxydes métalliques sont déjà formés. Mais le chlorure hydrique agit activement sur l'argent métallique et sur les sulfates, arséniate et antimoniate argentiques, et son action est des plus utiles pour la chloruration soit du métal natif ou provenant de la décomposition du sulfure argentique, soit des oxydes énumérés ci-dessus, quand ils ont pu se former avant la décomposition du chlorure sodique,

Les modifications que subissent les sulfates, arséniate et antimoniate argentiques en présence du chlorure hydrique gazeux sont les suivantes :



Dans les trois cas, deux équivalents de chlore sont mis en liberté et réagissent plus ou moins complètement sur l'eau, qui se forme simultanément, pour donner naissance à une nouvelle quantité de chlorure hydrique en mettant de l'oxygène en liberté.

Le chlorure hydrique n'agit pas seulement sur les oxydes à bases d'oxyde argentinique, mais aussi très-énergiquement sur les autres oxydes et sels métalliques qu'il transforme en chlorures fixes ou volatils. Cette action est particulièrement sensible sur les oxydes, les sulfates et les arsénates de manganèse, cobalt, nickel, zinc, plomb, bismuth et cuivre, dont la formation est parfois très-abondante lors du grillage des minerais ou produits bruts.

Les oxydes métalliques à un équivalent d'oxygène, et le chlorure hydrique gazeux se décomposent réciproquement en chlorure et en eau; par exemple : $ZnO + HCl = ZnCl + HO$ ou $Cu^2O + HCl = Cu^2Cl + HO$. Si la substance à traiter contient de l'oxyde manganique ou de l'oxyde manganoux, l'un et l'autre se transforment, sous l'influence de l'air et de la chaleur rouge, en oxyde manganoso-manganique. Si ce dernier n'est pas transformé en sulfate manganoux, il exigera, pour la formation de l'eau par son oxygène, l'hydrogène de quatre équivalents de chlorure hydrique dont le chlore se combinera avec le manganèse et se dégagera en partie : $MnO, Mn^2O^5 + 4 HCl = 3 MnCl + 4 HO + Cl$; le chlore libre produit par cette décomposition se transforme de nouveau en chlorure hydrique aux dépens de l'eau qui s'était formée, et en mettant de l'oxygène en liberté.

La décomposition par le chlorure hydrique des autres oxydes métalliques, dont nous aurons à nous occuper ci-dessous, se produit par des réactions identiques à celles que nous avons exposées au sujet de la décomposition des sels argentiniques.

IV. — De l'action du chlorure sodique et des autres chlorures métalliques volatils sur les métaux, les sulfures et antimoniures métalliques, ainsi que sur les oxydes libres, les sulfates, arsénates et antimonates d'oxydes métalliques, lors du grillage chlorurant.

Lorsque le grillage d'un minerai ou produit brut, effectué sous l'action du chlore ou du chlorure hydrique gazeux,

est parvenu à un certain point, les chlorures métalliques en partie volatils se sont déjà formés en quantité sensible, tandis qu'une portion du sel marin est encore indécomposée. Ce sel, qui est susceptible de se vaporiser peu à peu au contact de l'air à la chaleur du rouge faible, agit, ainsi que la plupart des chlorures volatils qui se vaporisent dès l'instant de leur formation, pour former une nouvelle quantité de chlorures métalliques. En effet, lorsque les vapeurs du sel marin, ainsi que les chlorures volatilisés, viennent en contact avec les sulfures et arséniures métalliques encore indécomposés, ou avec des oxydes, des sulfates, arséniates et antimoniates métalliques, ils cèdent à ceux-ci leur chlore. On peut s'assurer de ce fait par des expériences de laboratoire. Ainsi, lorsque l'on mêle ces chlorures avec divers sulfures ou arséniures métalliques, ainsi qu'avec des sulfates, arséniates, antimoniates et oxydes métalliques, et que l'on place le mélange dans un tube de verre ouvert, chauffé jusqu'au rouge sur la lampe à alcool à double courant, et qu'enfin on amène dans un tube un courant d'air très-faible, plusieurs des métaux sulfurés ou arséniés, ainsi que ceux des oxydes engagés dans les combinaisons salines, sont transformés en chlorures métalliques. Cette transformation s'effectue à l'aide du sel marin, d'autant plus rapidement et complètement que la substance possède la propriété de se fondre à une température rouge modérée avec son addition de chlorure, c'est-à-dire que le contact de la substance et du chlorure sodique est plus intime.

Les chlorures métalliques qui, lors du grillage chlorurant, jouent un rôle particulièrement digne d'attention, sont, outre le chlorure sodique, le chlorure ferrique et le chlorure cuivrique. Lorsque la substance à griller renferme une proportion considérable de cobalt, nickel, zinc, plomb ou bismuth, les chlorures de ces métaux ont une action sensible, par suite de la propriété de céder leur chlore lorsqu'ils se trouvent en présence de l'air et des sulfures, des arséniures ou des oxysels, dont les métaux ont pour le

chlore une affinité supérieure à celle que possède leur propre élément électro-positif.

A. — DE L'ACTION DU CHLORURE SODIQUE SUR LES MÉTAUX, LES SULFURES ET ARSÉNIURES MÉTALLIQUES, AINSI QUE SUR LES SULFATES, ARSÉNIATES, ANTIMONIATES ET OXYDES LIBRES MÉTALLIQUES A LA TEMPÉRATURE DU GRILLAGE ET AU CONTACT DE L'AIR.

Les essais en petit, faits à ce sujet, ont donné les résultats suivants :

1) *Argent métallique.* Très-divisé, chauffé au rouge avec du sel marin, il se transforme partiellement en chlorure argentique, ainsi que Winckler (1) l'avait déjà démontré par diverses expériences. La formation du chlorure argentique résulte sans doute de ce que, tandis que l'argent et le sel marin sont en contact à la chaleur rouge, l'argent se substitue au sodium qui s'oxyde aux dépens de l'air. Celui-ci, mêlé aux produits gazeux de la combustion, est très-chargé d'acide carbonique qui s'unit à la soude produite pour former du carbonate sodique. La masse incandescente traitée par un peu d'eau fournit une solution fortement alcaline, qui, lorsqu'elle est étendue, donne un précipité de chlorure argentique.

2) *Sulfures métalliques.* Mêlés à du sel marin et chauffés au rouge, au contact de l'air, ils se transforment plus ou moins complètement en chlorures métalliques. Cette transformation ne se fait pas directement, mais par la série des réactions suivantes ; au début de l'opération, l'oxydation produit de l'acide sulfureux qui, par un effet catalytique, se transforme, aux dépens de l'air, en acide sulfurique. Celui-ci réagit sur le sodium du sel marin et met en liberté

1) Ouvrage cité, page 268.

le chlore. Ce dernier enfin agit sur les sulfures métalliques encore inattaqués pour former des chlorures.

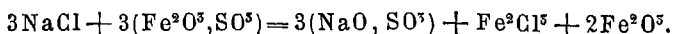
3) *Arséniures métalliques*. Ils ne subissent aucune modification par l'action directe du sel marin ; ils s'oxydent aux dépens de l'air, et en dégageant de l'acide arsénieux, ils se transforment en arséniates basiques. Ceux-ci et le chlorure sodique ne réagissent que très-faiblement les uns sur les autres, et leur action réciproque semble ne s'exercer que lorsque les substances sont immédiatement en contact.

4) *Oxydes métalliques libres*. A l'exception de l'oxyde argentique, ils ne subissent qu'une modification très-faible ou nulle en présence du sel marin. L'oxyde argentique, qui abandonne aisément son oxygène, se transforme complètement en chlorure, pour autant que la quantité de sel marin soit suffisante. Cette réaction est déterminée par la grande affinité de l'argent pour le chlore. L'oxyde cuivrique que l'on produit en grande masse par le grillage complet de la matte cuivreuse, chauffé au rouge en présence de l'air et du sel marin, subit une modification partielle. Le chlorure de sodium, placé au contact immédiat de l'oxyde, se transforme, aux dépens de celui-ci, en soude qui s'unit à l'acide carbonique de l'air pour former un carbonate sodique ; celui-ci se combine avec la portion d'oxyde cuivrique inattaquée, avec laquelle il se trouve en contact, tandis que le chlore s'unit au cuivre mis en liberté. Lorsque ensuite on traite par l'eau la masse encore chaude, on obtient une faible solution de chlorure cuivrique ne présentant pas la réaction alcaline qu'on pourrait lui supposer.

L'oxyde plombique chauffé au rouge avec du sel marin subit également une décomposition partielle. Le chlorure plombique qui se forme s'unit à une portion de l'oxyde plombique inattaqué pour former de l'oxy-chlorure plombique, insoluble dans l'eau. La soude formée se combine avec l'acide carbonique de l'air et produit une réaction alcaline dans la solution que donne le traitement par l'eau de la masse chaude.

L'oxyde zincique chauffé au contact du sel marin ne subit aucune modification.

5) *Sulfate ferrique*. Obtenu en chauffant au rouge le sulfate ferreux ou vitriol calciné, mêlé à la proportion de sel marin nécessaire à sa décomposition, il fond en une masse brun foncé et fournit du chlorure ferrique qui se volatilise, ainsi que de l'oxyde ferrique libre.



6) *Sulfate manganoux*. Il se fond avec le sel marin en un flux limpide et incolore. Une double décomposition se produit, et sous l'influence d'une chaleur rouge et d'un dégagement de chlore soutenus, une certaine quantité d'oxyde manganoso-manganique est mise en liberté. La double décomposition peut se formuler comme suit :



7) *Sulfate cobalteux et sulfate nickeleux*. Ils se fondent l'un et l'autre très-incomplètement avec le sel marin ; néanmoins, aux points de contact, ils se transforment en sulfate sodique et en chlorures de nickel ou de cobalt. Ces derniers, dont une petite quantité se sublimise, maintenus à une température élevée au contact de l'air humide, se transforment peu à peu en oxydes, en donnant lieu à un dégagement de chlorure hydrique.

8) *Sulfate zincique*. Mêlé à la quantité de sel marin nécessaire pour sa décomposition, il fond déjà à la température du rouge obscur en un flux limpide. En même temps, une double décomposition se produit et donne naissance à des vapeurs de chlorure zincique qui, au contact de l'air, se transforme en oxyde, tandis que du chlore libre ou du chlorure hydrique se dégage.

9) *Sulfate plombique*. Mêlé à du sel marin, il fond au rouge obscur en un flux limpide, et par suite d'une double décomposition, des vapeurs de chlorure plombique se dégagent. Ce dégagement augmente d'intensité en raison de l'élévation de la température et de l'énergie du courant

d'air. Au contact de l'air, le chlorure volatil abandonne une partie de son chlore et se transforme en oxy-chlorure fixe.

10) *Sulfate cuivrique*. Mêlé à la proportion de sel marin nécessaire à sa décomposition, il fond, au rouge obscur, en une masse presque complètement opaque, qui devient brune par le refroidissement. En même temps, une double décomposition se produit, et le sulfate sodique et le chlorure cuivrique (chlorure) se forment. Ce dernier corps, chauffé au contact de l'air, se vaporise peu à peu et abandonne une partie de son chlore. A la température rouge obscur, il se transforme presque complètement en chlorure cuivreux, moins volatil que le chlorure cuivrique.

11) *Sulfate argentique*. Il fond avec le sel marin en un flux limpide faiblement coloré en jaune, qui, par le refroidissement, forme une masse blanche et opaque composée de sulfate sodique et de chlorure argentique.

12) *Arséniate cobalteux et arséniate nickeleux*, l'un et l'autre à neuf équivalents de base. Tels que les sels basiques qui se forment par le grillage des arséniures de cobalt et de nickel (voir page 161), à la chaleur rouge, ils éprouvent, aux points de contact avec le sel marin, une décomposition. Il se forme une petite quantité de chlorure, de nickel et de cobalt, qui, par l'eau, donne une solution contenant également une proportion sensible d'acide arsénique.

13) *Arséniate argentique*. Il fond avec le sel marin en un flux jaune pâle qui, par le refroidissement, se prend en une masse blanche et opaque, composée d'arséniate sodique et de chlorure argentique.

14) *Antimoniate argentique*. Mêlé au sel marin, il s'agglutine en une masse blanche qui renferme l'argent à l'état de chlorure.

15) *Combinaison d'acide antimonieux et d'acide antimonique*. Chauffée au rouge faible avec du sel marin, elle donne des vapeurs de chlorure antimonique, mais en faible quantité, même sous un courant d'air fort vif.

Ces essais ont aussi permis d'observer que lorsque l'on

chauffe au rouge, sous un courant d'air, une des substances ci-dessus, additionnée de chlorure sodique, une portion de ce dernier passe à l'état de vapeur, et la proportion de chlorure sodique volatilisé est d'autant plus forte que le mélange reste plus poreux, c'est-à-dire qu'il offre moins de tendance à se fondre.

B. — DE L'ACTION, A LA TEMPÉRATURE DU GRILLAGE ET AU CONTACT D'UN COURANT D'AIR, DES CHLORURES MÉTALLIQUES VOLATILS QUI SE FORMENT PENDANT LE GRILLAGE CHLORURANT, SUR LES MÉTAUX, LES SULFURES ET ARSÉNIURES MÉTALLIQUES, AINSI QUE SUR LES SULFATES, ARSÉNIATES, ANTIMONIATES ET OXYDES LIBRES MÉTALLIQUES.

Nous avons énuméré ci-dessus (page 285) les chlorures métalliques volatils qui jouent le rôle le plus important dans les opérations industrielles; ce sont le chlorure ferrique, les chlorures zincique, plombique, bismuthique, cuivreux et cuivrique (chlorure cuivrique). Les chlorures ferrique et cuivrique, lorsqu'ils sont à l'état de vapeur, cèdent à l'argent, ainsi qu'aux sulfures et arséniures métalliques, une portion de leur chlore et se transforment en chlorures ferreux et cuivreux. Leur action sur les oxydes métalliques est moins prononcée; cependant ils réagissent, ainsi que les autres chlorures volatils, pour décomposer les sulfates, arséniates et antimonates d'oxydes métalliques dont les bases contiennent des métaux ayant plus d'affinité pour le chlore que leur propre élément électro-positif, ou formant des chlorures fixes. A cette catégorie appartiennent particulièrement les sels à base d'oxyde argentique, tels que le sulfate, l'arséniate et l'antimoniate argentiques. Ceux-ci se transforment, d'une part, en chlorure argentique, et forment, de l'autre, des sulfates, arséniates et antimonates, ou des oxydes libres du métal du chlorure volatil.

V. — Exemples de la série des réactions chimiques qui se manifestent lors du grillage chlorurant.

Le but principal du grillage chlorurant d'un minerai ou produit brut est ordinairement de transformer l'argent contenu en chlorure, c'est-à-dire d'amener ce métal précieux à un état convenable pour effectuer son extraction, soit par la voie humide, soit par l'amalgamation.

Dans certains cas, on cherche, en outre, par cette opération, à produire l'élimination d'une substance nuisible à l'extraction de l'argent et susceptible, comme l'arsenic et l'antimoine, de former des chlorures volatils facilement volatilissables.

La marche du grillage chlorurant variera donc suivant la nature de la substance sur laquelle il s'exécute. Parfois on soumet le minerai ou produit brut pulvérisé à un grillage oxydant préalable que l'on exécute au four à reverbère, et que l'on poursuit jusqu'à ce qu'on ait atteint un degré déterminé d'oxydation, avant d'introduire le chlorure sodique. Parfois aussi on additionne immédiatement le minerai cru ou partiellement grillé, du sel marin nécessaire à la chloruration des métaux. (Voir page 272.)

Le grillage oxydant qui précède la chloruration, dans l'opération du grillage chlorurant, a pour but de déterminer les effets suivants :

1) Volatiliser une forte proportion des parties constituantes susceptibles de se combiner aisément avec le chlore, et qui par cela nécessitent l'emploi d'un excès de sel marin.

2) Amener autant que possible un métal que l'on veut recueillir après la séparation de l'argent, soit à l'état d'oxyde, comme le cuivre, soit à l'état d'arséniates basiques, comme le nickel et le cobalt, afin d'éviter la volatilisation de ces métaux à l'état de chlorures.

L'addition de chlorure sodique dans le minerai cru ou

imparfaitement oxydé ne peut se faire que lorsque la substance ne contient d'autres métaux utiles que l'argent, et lorsqu'elle renferme une proportion de sulfure de fer suffisante pour donner, dès le début du grillage, la quantité de sulfate ferrique nécessaire pour la décomposition du sel marin.

On doit en outre observer que la transformation complète en chlorure de l'argent disséminé dans la substance à griller, exige la production d'un excès considérable de vapeur de chlore, de chlorure hydrique ou de chlorures métalliques, et qu'enfin une condition essentielle de la chloruration complète de l'argent est que tout ce métal se trouve, à un état tel que sa combinaison avec le chlore soit possible.

Nous reviendrons sur ce sujet d'une façon spéciale dans la suite de cet ouvrage.

A. — DU GRILLAGE, AVEC ADDITION DE SEL MARIN, D'UNE MATTE CUIVREUSE ARGENTIFÈRE EN VUE DE FORMER DU CHLORURE ARGENTIQUE POUR L'EXTRACTION DE L'ARGENT PAR UNE SOLUTION DE CHLORURE SODIQUE.

La matte cuivreuse argentifère, traitée par le procédé d'extraction d'Augustin, doit d'abord être réduite à un état de division très-complet par une pulvérisation et un criblage. Elle est ensuite soumise à un grillage oxydant, puis à un grillage chlorurant destiné à transformer l'argent qu'elle contient en chlorure argentique soluble dans une solution concentrée de sel marin (1). Le procédé d'Augustin permet d'enlever par des opérations faciles à exécuter et sans perte sensible en métal, l'argent contenu à l'état de sulfure dans une matte cuivreuse consistant exclusivement en un mélange

(1) Grützner. *Die Augustin'sche Silberextraction in ihrer Anwendung auf Hütten producte und Erze*. Brunswick 1851.

de sulfure cuivreux et de sulfure ferreux dans les proportions que nous avons indiquées ci-dessus (voir p. 144 et 211). Au point de vue économique, il est avantageux de soumettre à la désargentation une matte qui ne soit pas trop pauvre en cuivre ; si donc la composition le permet, on l'enrichit d'abord par une fonte de concentration précédée d'un grillage en stalle à 2, 3 ou 4 feux. Cette fusion s'effectue de préférence dans un fourneau à réverbère avec une addition siliceuse destinée à scorifier les oxydes du fer et les autres substances salifiables. On emploie pour cet usage des scories cuivreuses, des minerais de cuivre quartzeux ou même du quartz. On obtient, par cette opération, une matte cuivreuse, enrichie, à la teneur de 60 à 70 p. o/o de cuivre, que l'on coule dans de petits moules en fonte enduits d'argile, afin d'éviter, par un refroidissement rapide de la matte, la réduction à l'état métallique de particules de cuivre (voir page 215).

Lorsque la matte cuivreuse est impure, c'est-à-dire, lorsque, en outre des sulfures de cuivre, de fer et d'argent, elle contient d'autres sulfures, tels que, par exemple, ceux de plomb, de zinc, et d'antimoine, et lorsque l'on ne peut éliminer les derniers par une fonte de concentration, alors la méthode d'Augustin présente dans la pratique des difficultés que nous exposerons en détail en nous occupant des procédés de grillage propres aux méthodes d'extraction de l'argent.

Le grillage d'une matte cuivreuse à désargenter à l'aide d'une solution de sel marin peut se diviser comme suit :

1) Un grillage oxydant comprenant :

a) La première période d'oxydation proprement dite ;

b) La seconde période de décomposition des sulfates ou grillage à fond.

2) Un grillage chlorurant.

Nous avons déjà exposé (voir page 145) la marche du grillage oxydant préalable, et les modifications qui en résultent dans la composition de la matte cuivreuse. Nous

n'avons donc plus à revenir sur ce sujet, et nous nous bornerons à faire quelques observations.

Le grillage préalable de la matte cuivreuse très-finement pulvérisée, se pratique, en général, dans un fourneau à réverbère à double sole (voir page 27 et fig. 5 et 6). On place d'abord un poste de 3 à 4 quintaux sur la sole supérieure que l'on chauffe jusqu'au degré nécessaire pour déterminer l'affinité du soufre pour l'oxygène.

Au début de l'opération, il se forme facilement, à cause de l'humidité contenue dans le minerai, des grumeaux, qu'il faut prendre soin de briser à l'aide d'un marteau muni d'un long manche (fig. 13), ou d'un ringard en fer.

Pendant l'oxydation ou désulfuration, la matte rouge obscure doit être remuée avec les rables et avec les spadelles, pour que toutes les particules de la masse subissent les modifications désirées, et l'on doit veiller à ce que l'air ait accès en quantité suffisante. La température sur la sole supérieure ne peut être assez intense pour terminer le grillage, et après 5 h. de travail, on amène la matte sur la sole inférieure. Là, la substance est portée au rouge modéré et fréquemment remuée, pendant environ 2 heures, qui terminent la première période du grillage oxydant. On procède ensuite à la seconde période du grillage oxydant; pour cela, on soutient la température au rouge vif pendant 2 à 3 heures et jusqu'à ce que la décomposition des sulfates d'oxydes métalliques, formés pendant la première période du travail, soit aussi complète qu'il est nécessaire. On détermine le point d'arrêt de cette seconde période à l'aide d'un essai (v. p. 146) consistant à traiter par l'eau un échantillon de la substance grillée; la solution obtenue doit être sensiblement bleue et donner par un grain de sel marin un précipité caséux de chlorure argentique.

Lorsque le grillage oxydant est terminé, on procède au grillage chlorurant en mêlant à la matte du sel marin dans la proportion de 1 à 5 p. o/o, suivant le plus ou moins de pureté de la substance. La chloruration s'effectue parfois

immédiatement après l'oxydation sur la substance encore chaude; mais dans le cas où des grumeaux se sont formés, la charge oxydée doit être passée au crible, et les refus du criblage doivent être pulvérisés et repassés au grillage oxydant.

Lorsque le grillage chlorurant suit immédiatement l'oxydation, on retire du fourneau la moitié de la charge, que l'on dépose sur une plaque en fonte; on mêle cette portion avec la quantité de sel marin nécessaire pour la charge entière; on introduit le mélange dans le fourneau, et on le répartit uniformément dans la matière qui n'a pas été défournée. Parfois aussi, on mêle 2 quintaux de matte oxydée et refroidie avec la quantité de sel marin nécessaire pour toute la charge, et l'on introduit le mélange dans le fourneau, où on le répartit uniformément. La chloruration doit se faire à une température rouge tout à fait sombre: lorsque la matte est pure, cette opération est terminée en une demi-heure, pendant laquelle on remue attentivement la charge. Lorsque la matte oxydée contient des grumeaux que l'on doit extraire par un criblage pour les soumettre à une pulvérisation et à un nouveau grillage oxydant, la portion restée pulvérulente est chauffée jusqu'au rouge, puis ensuite mélangée au sel marin. Pour répartir celui-ci aussi rapidement et uniformément que possible, on se sert, comme dans le cas précédent, d'un mélange fait à froid d'une autre portion de matte oxydée et du sel marin nécessaire à la chloruration de toute la charge.

La marche chimique du grillage chlorurant, c'est-à-dire la suite des réactions chimiques qui se manifestent pendant cette opération, peut s'établir comme suit:

La matte oxydée consiste, lorsque le grillage préalable a été exécuté dans de bonnes conditions (voir page 145), en des oxydes libres de cuivre et de fer, qui, lorsque la matte est pure de substances étrangères, ne contiennent qu'une très-faible proportion de sulfate cuivrique et des traces de sulfate ferrique basique. L'argent est presque com-

plètement transformé en sulfate argentique et n'existe plus qu'en faible quantité à l'état métallique.

Le sel marin additionné à cette substance, et bien mélangé avec elle, se volatilise en partie sous l'action de la chaleur et du courant d'air, et imprègne la masse à traiter, tandis qu'une autre portion est en contact immédiat avec la substance grillée. Dans ces conditions, le chlorure sodique réagit sur les sulfates d'oxyde métallique, ainsi que sur l'oxyde cuivrique libre (voir page 287), et forme des chlorures de cuivre, de fer et d'argent : les deux premiers sont volatils, et lorsque leurs vapeurs viennent en contact avec le sulfate argentique ou l'argent métallique, ils transforment ce métal en chlorure. En même temps, le chlorure sodique se transforme en sulfate sodique et peut-être aussi, pour une certaine part, en carbonate sodique. Le sel marin en grains cristallisés manifeste la plus forte tendance à se volatiliser lorsqu'il se trouve à une température un peu inférieure à celle de son point de fusion, c'est-à-dire à la chaleur rouge ; on pourrait donc supposer que cette température est la plus convenable pour effectuer le grillage chlorurant. Cependant on n'élève la température que jusqu'au rouge très-faible, parce que, à une chaleur plus intense, le chlorure argentique, qui fond à 260° centig., s'agglutinerait en empâtant les particules d'oxyde métallique, dont il serait ensuite difficile de le séparer par la solution de chlorure sodique. On craint, en outre, avec raison, qu'une portion du chlorure argentique, en se volatilisant, ne soit entraînée avec les vapeurs du sel marin.

Lorsque la seconde période du grillage oxydant n'a pas été poussée jusqu'à la décomposition complète du sulfate cuivrique, et qu'il existe encore une proportion notable de ce sel dans la matre soumise à la chloruration, il se forme dans ce cas, sous l'action de la chaleur, une très-forte quantité de chlorure de cuivre qui se volatilise partiellement en dégageant une odeur piquante caractéristique et en donnant à la flamme du combustible une coloration bleue violette intense.

Dans ces conditions, la transformation de l'argent en chlorure argentique peut être complète, mais il se présente d'autres circonstances préjudiciables. Ainsi, une portion du chlorure cuivrique volatilisé s'ajoute aux poussières recueillies dans le condensateur ; une autre portion échappe à la condensation et se perd dans l'atmosphère ; enfin, une troisième portion reste à l'état de chlorure cuivreux qui se dissout lors du traitement de la matte grillée par la solution du sel marin. Ce chlorure dissous entrave le traitement de la solution argentifère, en ce qu'une portion du cuivre s'oxyde aux dépens de l'air pendant le trajet des cuves de solution aux cuves de précipitation, et que l'oxychlorure de cuivre ainsi produit forme un dépôt spongieux vert clair dans les chéneaux et les cuves. En outre de ces inconvénients, il en existe encore un autre très-important : c'est que la perte en argent croît proportionnellement à la quantité de chlorure cuivrique volatilisé, car celui-ci entraîne avec lui du chlorure argentique. Nous nous occuperons, du reste, spécialement de ce phénomène.

Lorsque la matte à désargenter par le procédé d'Augustin est pure de substances étrangères susceptibles de se transformer aisément en chlorures volatils pendant le grillage, cette méthode donne, par des opérations très-simples, des résultats très-satisfaisants, pour autant, bien entendu, que le grillage ait été exécuté d'une façon convenable. La perte en argent, y compris le métal, laissé dans les résidus, s'élève au maximum à 6 p. o/o de la teneur en métal précieux.

Il en est autrement lorsque la matte contient en proportion sensible des sulfures de plomb, de zinc, ou d'antimoine. Si dans ce cas on peut, en conduisant l'opération avec beaucoup de précaution, obtenir un résultat convenable et n'abandonner qu'un résidu pauvre en argent, la présence de ces sulfures ne laisse pas cependant que de créer beaucoup de difficultés, que nous exposerons ci-dessous.

Le travail de la matte cuivreuse qui ne contient qu'une faible quantité de plomb ne présente pas de difficulté

dans la première partie du grillage oxydant; mais, dans la seconde période, il est souvent difficile d'éviter une agglutination. L'oxyde et le sulfate plombiques empâtent en se fondant les particules réfractaires de la substance et entravent l'action de l'acide sulfurique, rendu libre par la décomposition du sulfate cuivrique, sur l'argent disséminé à l'état métallique. Celui-ci ne peut se sulfatiser qu'après la transformation complète de l'oxyde plombique en sulfate, et il arrive aisément qu'une forte proportion de l'argent reste à l'état de corps simple après le grillage oxydant. Cette circonstance préjudiciable est surtout sensible lorsque la matte contient des particules de cuivre métallique plombifère et généralement riche en argent. Dans ce cas, l'oxyde et le sulfate plombiques empâtent le cuivre, contraient son oxydation, et, par suite, la transformation de l'argent en chlorure argentique, lors du grillage chlorurant, est très-incomplète.

Le sulfure zincique mélangé dans la matte n'est guère préjudiciable à la marche du grillage oxydant. Le mélange d'oxyde et de sulfate zincique formé dans la première période du grillage oxydant absorbe, il est vrai, une certaine portion de l'acide sulfurique fourni par le sulfate cuivrique dans la seconde période du travail; parce que le sulfate zincique exige, pour sa décomposition, une température plus élevée que le sulfate cuivrique; cependant ce n'est que lors de la chloruration que les sels de zinc exercent une action nuisible.

Les circonstances sont les mêmes lorsque le sulfure d'antimoine existe en proportion sensible dans la substance à griller. Une portion se volatilise à l'état d'acide antimonieux dans la première période du travail oxydant; mais la plus grande partie reste à l'état d'acide antimonieux et d'acide antimonique combinés, ou à l'état d'antimoniate cuivrique.

Lorsque, après avoir subi le grillage oxydant, la matte cuivreuse contenant des sulfates plombique et zincique, et des

antimoniates d'oxydes métalliques, est soumise à la chloruration par le sel marin, non-seulement les chlorures de plomb, de zinc et d'antimoine se forment et se volatilisent, mais ils entraînent avec eux des quantités notables de chlorures de cuivre et d'argent. Si nous rappelons ce qui a été dit (voir page 289) à propos de l'action du sel marin sur le sulfate plombique, nous savons que le chlorure sodique au contact du sulfate plombique, à une température élevée, détermine une double décomposition d'où résultent du sulfate sodique et du chlorure plombique qui possède une forte tendance à se volatiliser sur l'action d'un courant d'air. En retournant constamment la charge à griller, on amène à chaque instant une nouvelle portion de la matte et du sel marin à la surface du tas, c'est-à-dire au contact de l'air et des produits gazeux de la combustion; une partie du chlorure plombique se dégage à l'état de vapeur, tandis qu'une autre portion, abandonnant une certaine quantité de chlore, se transforme en oxy-chlorure qui reste dans la charge. Le chlore mis en liberté se transforme immédiatement en chlorure hydrique aux dépens de la vapeur d'eau contenue dans les produits gazeux de la combustion. Le travail des rables continuant, amène à la surface de la couche de nouvelles particules d'oxyde cuivrique sur lesquelles le chlorure hydrique réagit à son tour pour former du chlorure de cuivre. Celui-ci, en présence du chlorure plombique qui se volatilise, se dégage également à l'état de vapeurs dont une faible portion seulement, parvenue près du rampant du fourneau, subit une décomposition au contact de la vapeur d'eau contenue dans les produits de la combustion, et repasse à l'état d'oxyde cuivrique qui se dépose parfois sous forme de cristaux.

Le sulfate zincique contenu dans la matte cuivreuse oxydée, en présence du sel marin, donne également lieu à une double décomposition d'où résultent du chlorure zincique et du sulfate sodique (voir page 289). Le chlorure zincique est volatil et possède la propriété de se décomposer, au con-

tact de la vapeur d'eau, en oxyde zincique et en chlorure hydrique. Si donc le chlorure zincique se trouve à l'état de vapeur au contact des produits gazeux de la combustion de l'air, il pourra en résulter la formation de chlorures de cuivre volatils.

La présence dans la matte oxydée des antimoniates d'oxydes métalliques qui n'ont pas été décomposés par les vapeurs d'acide sulfurique dans la seconde période du grillage oxydant, n'a guère d'influence lors de la chloruration du cuivre: une certaine portion de chlorure d'antimoine peut se former lorsque la décomposition des chlorures métalliques volatils, au contact de la vapeur d'eau, a donné naissance à du chlorure hydrique; mais le chlorure d'antimoine est trop volatil et se dégage trop rapidement pour pouvoir subir une décomposition et, par suite, donner lieu à la formation de chlorures de cuivre. Néanmoins, la présence dans la matte cuivreuse d'une proportion de sulfure d'antimoine est toujours préjudiciable, car il en résulte aisément la formation, lors du grillage oxydant, d'une certaine quantité d'antimoniate argentique qui, lorsqu'il n'est pas décomposé par les vapeurs d'acide sulfurique dans la seconde période de cette opération préliminaire, ne se transforme que très-difficilement en chlorure argentique.

La plupart des chlorures métalliques volatils sont recueillis dans un appareil de condensation, et si les produits volatils du grillage oxydant, c'est-à-dire les acides du soufre, sont amenés simultanément dans le même condensateur, ils transforment en sulfates une partie des chlorures recueillis. Les produits condensés possèdent parfois une teneur sensible d'argent; on peut en conclure qu'une partie du chlorure argentique formé par le grillage a été entraînée avec les autres chlorures volatils. Dans ce cas, si l'appareil de condensation n'a que des dimensions insuffisantes, si sa température devient trop élevée, ou si le courant de gaz qui le traverse est trop vif, une portion des vapeurs échappera de la condensation et se perdra dans l'atmosphère.

Pour plus de précision, nous mentionnerons ici les résultats des essais en petit que nous avons faits à ce sujet, quoique nous les ayons déjà fait connaître dans un Mémoire sur le procédé d'Augustin (1).

On fit un mélange composé de :

10,0 gram. d'oxyde de cuivrique pur ;
3,0 » de chlorure plombique pur ;
0,6 » de chlorure argentique fondu et très-
divisé ;

Ensemble 13,6 »

On plaça ce mélange dans un tube de porcelaine de 2 pieds de long et d'un diamètre intérieur de 3/4 pouce, où il formait une couche de 1/8 à 1/4 pouce d'épaisseur vers le milieu de la longueur. Ce tube fut placé horizontalement dans un fourneau ; une de ses extrémités fut mise en communication avec un gazomètre rempli d'air et communiquant avec un petit récipient plein d'eau. On obtint ainsi la condition identique à celle du grillage au four à réverbère, c'est-à-dire qu'on introduisit sur la substance un courant d'air contenant assez d'humidité pour représenter celle que les produits gazeux de la combustion entraînent avec eux, dans un fourneau de grillage. L'autre extrémité du tube fut mise en communication immédiate avec le col d'un ballon de verre, de 6 pouces de diamètre, à deux tubulures. L'autre col fut muni d'un tube de verre de 10 pieds de long sur 3/4 pouce de diamètre, placé verticalement. L'extrémité ouverte supérieure de ce tube fut recouverte par une large cornue de verre. De cette façon, l'air traversait le tube contenant le mélange, passait ensuite successivement par le ballon et le tube de verre, pénétrait dans la cornue, et s'échappait enfin dans l'atmosphère par l'interstice laissé libre entre le col de la cornue et le tube.

Au point où le mélange se trouvait déposé, le tube de

(1) *Berg-und hüttenmännische Zeitung*, 1854, p. 125 et suiv.

porcelaine fut chauffé peu à peu, à l'aide de charbons incandescents, jusqu'à ce qu'il eût acquis une chaleur rouge naissant. On fit alors arriver un faible courant d'air humide, et l'on observa dans le ballon la formation d'un sublimé brun clair qui se déposait principalement dans la partie inférieure du matras et prenait immédiatement, par le refroidissement, une couleur blanche grisâtre. On n'observait en même temps aucun dégagement de gaz dans le tube vertical. La substance d'essai s'agglutina et ne put être remuée; cependant, par la prolongation de la chaleur rouge faible, la formation du sublimé dans la partie inférieure du ballon continua. Après une heure d'expérience, il fournit, près de la tubulure communiquant avec le tube de porcelaine, un dépôt d'environ 1/16 pouce d'épaisseur. A mesure que la température du ballon augmentait, il s'était formé également un faible sublimé dans le tube de verre et dans la cornue. Une certaine quantité de vapeur se dégagait, même dans l'atmosphère, par l'interstice du col de la cornue. A partir de ce point, le sublimé dans le ballon n'augmentant plus de volume, on considéra l'opération comme terminée, et l'on démontra l'appareil.

Les résultats de l'expérience étaient les suivants :

1° Le sublimé déposé dans le ballon et dans la partie du tube de porcelaine qui lui était conjuguée, présentait, après le refroidissement, une couleur grise blanchâtre et pesait 0,9 gramme; il représentait donc $\frac{0,9 \times 100}{13,6} = 6,61$ p. %

du mélange employé pour l'expérience. Essayé au chalumeau, le sublimé se trouva composé principalement de chlorure de plomb et de cuivre; il contenait 2,6 p. % d'argent. Analysé par la voie humide, la composition fut trouvée comme suit :

63,8 de chlorure et d'oxyde plombiques contenant 54,8
de plomb ;
32,8 chlorure cuivreux contenant 21,0 de cuivre ;
3,4 chlorure argentique contenant 2,6 d'argent.

100.0

2° L'enduit déposé dans le tube de verre et la cornue qui le surmontait, ne put être complètement détaché, et l'on ne put, par conséquent, en déterminer le poids exact. Il consistait essentiellement en chlorure cuivrique et contenait, d'après l'essai fait au chalumeau, 1.69 p. % d'argent.

Cette simple expérience démontre que, lors du grillage chlorurant de la matte cuivreuse additionnée de sel marin, la formation du chlorure plombique amène la transformation de l'oxyde cuivrique en chlorure; qu'en outre, le chlorure argentique est susceptible de se volatiliser simultanément avec le chlorure de plomb et de cuivre, et de se disperser en partie dans l'atmosphère, lors même qu'on le place dans des conditions favorables à sa condensation. On doit aussi admettre que la présence d'une teneur notable en plomb est préjudiciable au traitement de la matte cuivreuse par la méthode d'Augustin, en ce que les vapeurs de chlorure métallique qui passent du récipient de grillage dans le condensateur, mêlées aux produits gazeux et chauds de la combustion, ou entraînées par un courant d'air trop actif, ne peuvent se condenser et s'échappent dans l'atmosphère.

Lorsque par le grillage chlorurant on n'a pas détruit tout le sulfate plombique qui existait dans la matte oxydée, une grande partie de ce sel indécomposé se dissout en même temps que le chlorure argentique, lors du traitement de la substance grillée par la solution chaude de sel marin. Cet fait est dû à la double décomposition qui se produit entre le sulfate plombique et une proportion convenable de chlorure sodique; il présente l'inconvénient que non-seulement l'opération du lessivage dure plus longtemps, mais encore que la température étant moins élevée dans les cuves à précipitation, le chlorure plombique y cristallise et salit l'argent de ciment.

On peut donc poser en principe que le procédé d'Augustin pour l'extraction de l'argent est avantageux dans les conditions suivantes: lorsque la matte cuivreuse à désargenter

est aussi pure que possible de plomb, ou, en général, exempte de sulfures métalliques qui, par le grillage oxydant, passent à l'état de sulfates non susceptibles de se transformer complètement à l'état d'oxyde libre, mais qui, lors du grillage chlorurant avec le sel marin, fournissent des chlorures volatils. Lorsque ces conditions de pureté ne peuvent être remplies, il faut munir le fourneau de grillage d'un condensateur assez vaste pour que les chlorures volatils puissent s'y déposer complètement.

M. Franz Markus (1) a publié des résultats très-intéressants obtenus par l'essai en grand de la méthode d'Augustin, pour la désargentation de divers produits d'usine, pratiquée à Tajowa. L'extraction de l'argent se faisait sur des mattes cuivreuses crues ou provenant d'une fonte de concentration, ainsi que sur des speis. L'ensemble des essais a fait voir que ce procédé de désargentation pouvait s'employer avantageusement, non-seulement pour le traitement des mattes, mais encore pour celui des speis, tant au point de vue du bon marché des additions employées, qu'à celui des conditions économiques des manipulations. Le résidu du travail des speis ne contenait pas une proportion d'argent plus forte que ceux du traitement des mattes.

B. — DU GRILLAGE D'UN SPEIS COBALTIQUE ARGENTIFÈRE AVEC
ADDITION DE SEL MARIN ET DE VITRIOL DE FER, EN VUE
DE LA DÉARGENTATION PAR AMALGAMATION.

On emploie parfois directement pour la fabrication du smalt, des minerais de cobalt nickelifères grillés, et lorsque ceux-ci sont argentifères, on obtient un speis dans lequel

(1) *Jahrbuch der K. K. geologischen Reichsanstalt*, 1854, n° 2, p. 406.
— *Berg-und hüttenmännische Zeitung*, 1855, p. 64. — *Bergwerksfreund*, tome XVIII, p. 229.

le métal précieux s'est concentré. Ces speis consistent essentiellement, comme nous l'avons dit plus haut (voir p. 165), en arséniure de nickel et de cobalt, et contiennent parfois un peu de bismuth métallique auquel la plus grande partie de l'argent est unie, à moins qu'elle ne soit répartie dans la substance à l'état d'arséniure d'argent.

Le bismuth argentifère est en trop faible quantité dans le speis pour pouvoir en être séparé par une simple liquation ; aussi doit-on avoir recours à l'amalgamation européenne (1) pour extraire l'argent contenu dans ce produit. L'essai de cette méthode a été fait à l'usine saxonne d'Oberschlema, où l'on fabrique le bleu minéral en obtenant des speis riches, en moyenne, de 0,13 % d'argent. L'opération s'exécute comme suit : On soumet d'abord la substance à un grillage chlorurant, afin de transformer l'argent en chlorure.

L'opération comprend 2 périodes, savoir :

- 1) Le grillage préalable ;
- 2) Le grillage définitif avec le sel marin et le vitriol.

Le grillage préalable se pratique sur la substance pulvérisée. L'opération se fait à part dans un fourneau communiquant avec un condensateur à acide arsénieux. Le foyer du fourneau n'est pas placé latéralement par rapport à la sole, mais bien en dessous de celle-ci, de telle sorte que la flamme du fourneau pénètre de bas en haut, par un rampant, dans le récipient de grillage.

Le but du grillage préalable est de transformer les arséniures métalliques en arsénates, en éliminant autant que possible de l'arsenic à l'état d'acide arsénieux, que l'on recueille. Le grillage s'exécute à une température convenable, dans un courant d'air suffisant et avec la précaution de remuer fréquemment la substance, l'oxydation des arséniures métalliques se produit, ainsi que la formation des

(1) *Winckler*, ouvrage cité, page 268.

arséniates d'oxyde métallique, par les réactions décrites ci-dessus (voir page 161). L'acide arsénieux se dégage peu à peu et en telle proportion que 100 quintaux de speis cru donnent 23 quintaux de cet acide, recueillis dans le condensateur. Un excès de température, même très-faible, suffit pour déterminer l'agglutination ou la fusion partielle de la matière; aussi est-on contraint de contrôler très-souvent la marche du grillage par un essai, du reste, fort simple.

Voici comment on y procède: On prend un échantillon peu volumineux mais toujours égal, de la substance; on le tamise sur un crible fin, et l'on pulvérise les grumeaux refusés par le crible. S'il se trouve encore dans la poudre des fragments de speis non grillés, ils se présentent sous la forme de grenailles fondues, arrondies, recouvertes d'une croûte oxydée poreuse, que l'on peut enlever par pulvérisation, en mettant à découvert les particules métalliques. On peut donc, sur une petite prise d'essai de la substance à griller, séparer par une pulvérisation et un lavage exécutés avec précaution, les parties oxydées de celles qui sont restées crues. On prolonge le grillage oxydant jusqu'à ce que le dégagement d'acide arsénieux ait complètement cessé, et qu'une prise d'essai faite sur la substance ne donne plus qu'une faible proportion de particules métalliques. Après le grillage oxydant, on sépare par un criblage les grains de speis encore inattaqués, généralement recouverts d'une croûte d'arséniat basique, des particules plus fines complètement oxydées. Celles-ci sont moulues et tamisées en deux qualités, la farine et les grumeaux, contenant encore des fragments métalliques que l'on concentre en passant de nouveau les grains grossiers sous les meules.

Le refus du crible et les grumeaux du moulin sont repassés au grillage oxydant avec le speis cru.

On soumet ensuite la substance oxydée et moulue au grillage chlorurant avec addition de sel marin et de vitriol. Le but de cette opération est de transformer en chlorure argentique l'argent contenu presque complètement à l'état

d'arséniate argentique et en petite quantité seulement à l'état métallique. Le speis oxydé est lui-même essentiellement composé d'arséniate basique de nickel et de cobalt [$9 (\text{Ni O}, \text{Co O}) + \text{As O}^5$] et d'arséniate basique de bismuth.

L'arséniate argentique et le sel marin mis en présence à une température élevée réagissent aisément l'un sur l'autre. Les arséniates basiques de bismuth, de nickel ou de cobalt, subissent, au contact du chlorure sodique, une décomposition partielle en donnant naissance à des chlorures métalliques qui se volatilisent en partie, notamment le chlorure bismuthique. Les vapeurs de ces chlorures concourent aussi à chlorurer l'argent métallique et l'arséniate argentique; néanmoins, si l'on plaçait le speis oxydé en présence du sel marin seul, la transformation de l'argent et de l'arséniate argentique en chlorure argentique, se faisant exclusivement par la réaction des vapeurs du sel marin ou des chlorures métalliques volatils, serait très-lente. On ajoute donc à la substance, outre 8 p. c. de sel marin, 2 p. c. de vitriol de fer calciné et broyé que l'on mêle bien intimement. Le vitriol se décompose rapidement, à la température du grillage, en sulfate ferrique, et celui-ci, par la réaction subséquente des vapeurs de chlorure sodique, passe à l'état de chlorure ferrique volatil qui active énergiquement la chloruration de l'argent. Outre le chlorure ferrique, il se dégage aussi du chlore libre lorsque le sulfate ferrique, ne se trouvant pas immédiatement au contact du sel marin, se décompose en abandonnant de l'acide sulfurique libre; celui-ci, réagissant sur le chlorure sodique, détermine le dégagement du chlore qui s'unit ensuite à l'argent métallique. Le chlorure hydrique peut aussi se former par le contact de la vapeur d'eau contenue dans l'air, ou les produits gazeux de la combustion avec les chlorures volatils de fer, de nickel, etc., ou avec le chlore libre. Le chlorure hydrique réagit énergiquement sur l'arséniate argentique pour le transformer en chlorure.

L'achèvement complet du grillage chlorurant exige au

moins 6 heures par charge de 4 à 4 1/2 quintaux. Il faut que pendant ce temps la substance soit constamment remuée à l'aide des rables. La température doit être portée au point où le sel marin ne fond pas encore, mais où, sous l'influence d'un courant d'air, il se volatilise lentement. Dans ces conditions, le sulfate ferrique se trouve en présence des vapeurs de chlorure sodique, et par contre, celles-ci, en présence de l'acide sulfurique dans des proportions convenables pour former du chlore libre, et l'arséniate argentique, ainsi que l'argent métallique, se trouvent en présence d'une quantité suffisante de vapeurs de sel marin et de chlorure ferrique. Si ces conditions n'étaient pas remplies, une partie du sulfate ferrique resterait indécomposée, et tout l'argent ne serait plus transformé en chlorure, ainsi qu'on se le propose. Par la double réaction du sulfate ferrique et du sel marin, ces sels forment un composé fusible qui donne à toute la masse une certaine viscosité très-incommode, mais que l'on ne peut éviter. Il est très-difficile de maintenir la température juste au point convenable ; aussi arrive-t-il souvent, que la masse venant à se ramollir, il se forme des grumeaux. On est alors obligé de soumettre la substance chlorurée à un nouveau criblage. Le fin est passé sous des meules munies d'un blutoir. Les grumeaux très-durs et les refus du crible sont bocardés, puis grillés de nouveau avec une addition de 2 p. o/o de sel marin et 1/2 p. o/o de vitriol calciné.

Dans le grillage chlorurant, tel que nous venons de le décrire, la perte en argent par volatilisation résultant d'une action chimique, est moins à craindre que celle en bismuth, en cobalt, ou en nickel. Les chlorures de ces derniers métaux se forment en abondance, et ils présentent une forte tendance à se volatiliser sous l'action du courant d'air. Dans l'ordre de leur facilité à se vaporiser, le chlorure de bismuth occupe le premier rang ; le chlorure de nickel présente, au contraire, plus de fixité que le chlorure de cobalt. Si, contrairement aux prévisions, on observe après

le grillage complet une perte en argent sensiblement élevée, celle-ci doit s'être produite surtout pendant le grillage oxydant préalable. Elle est due à un entraînement mécanique, ou à une action chimique, et particulièrement à ce que, à une température trop élevée, une partie de l'arséniate argentique se réduit en argent métallique qui, s'oxydant partiellement, devient volatilisable. La perte en argent, pendant la chloruration, ne pourrait résulter que de ce qu'une portion de l'argent à l'état de chlorure argentique aurait été entraînée à se volatiliser par les chlorures métalliques volatils, et peut-être aussi par les vapeurs du sel marin, si la température avait été trop élevée.

C. — DU GRILLAGE AVEC ADDITION DE SEL MARIN D'UN MÉLANGE DE MINÉRAI CRU A DÉSARGENTER PAR AMALGAMATION.

Les minerais d'argent à traiter par le procédé d'amalgamation européenne (1) doivent être autant que possible exempts de plomb, bismuth, cuivre, cobalt, nickel, et or. Les trois premiers de ces métaux troublent la marche de l'amalgamation, non-seulement parce que l'amalgame d'argent est souillé par leur présence, mais souvent aussi parce qu'ils restent à l'état de résidu, riche en argent. En outre, les six métaux ci-dessus énumérés sont presque complètement perdus, à moins que l'on ne fonde le résidu amalgamé avec une addition de minerai pyriteux. Quant à l'argent, il peut indifféremment se trouver dans le minerai soit à l'état métallique en particules très-divisées, soit combiné avec le soufre, l'arsenic, l'antimoine, etc.

Pour transformer l'argent contenu dans le minerai en chlorure argentique, on procède comme suit : Lorsque la substance contient une forte proportion de pyrite martiale, on la mélange, soit à l'état cru, soit incomplètement grillée

(1) *Winckler*, ouvrage cité, page 268.

(voir page 271) avec environ 10 à 12 % de sel marin, et on la soumet au grillage chlorurant. Le fourneau le plus convenable pour cette opération est le fourneau à réverbère décrit page 24 (voir fig. 3 et 4). La charge est de 4 1/2 quintaux, non compris environ 1/2 quintal d'humidité qu'elle contient.

A l'usine d'amalgamation de Freiberg, on compose de la façon suivante la charge du minerai à griller, avec laquelle on mêle une certaine proportion de grumeaux, à repasser après broyage, provenant des opérations précédentes :

4,0	quintaux	minerai ;
0,4	»	eau engagée mécaniquement ;
0,2	»	grumeaux à regriller ;
0,4	»	sel marin ;
<hr/>		
5,0	»	ensemble.

Le grillage de cette charge dure en moyenne 4,8 heures. L'opération se divise en trois périodes, savoir :

- 1) Le chauffage ;
- 2) La désulfuration ;
- 3) La chloruration.

Les substances subissent pendant ces trois périodes des modifications chimiques complexes dont la plus importante est la transformation de l'argent en chlorure argentique.

Nous prendrons pour exemple le traitement des minerais travaillés à l'usine d'amalgamation de Freiberg, où l'on désargente chaque jour environ 280 quintaux de minerai. Ceux-ci sont formés des éléments suivants :

1) *Minerais d'argent proprement dits*. Ils sont répartis dans la masse à l'état de particules extrêmement ténues ; à cette catégorie appartiennent l'argent natif, l'argyrose, la polybasite, la proustite, l'argyritrose, la myargyrite et le fahlerz argentifère.

2) *Minerais argentifères*. Ils forment en moyenne environ le tiers de la masse. Ce sont principalement la pyrite martiale, parfois plus ou moins arsénicale, contenant souvent aussi un peu de chalkopyrite ou de galène ; la blende noire,

souvent mélangée de matières pyriteuses et de galène ; la bournonite , la stibine , la panabase , la berthierite , la nickeline et la smaltine.

3) *Substances terreuses et à bases d'oxydes métalliques* , à l'état de mélange. Elles forment environ 2/3 de la masse, et consistent principalement en quartz , silicates terreux , calcaire, fluorine, diallogite, dolomie et barytine.

La teneur en argent des minerais préparés soumis à l'amalgamation est très-diverse ; elle varie de 0,05 à 0,80 %
Plusieurs de ces minerais, particulièrement ceux qui sont pyriteux , contiennent de l'or qui paraît s'y trouver, non pas engagé mécaniquement à l'état natif, mais bien à l'état de combinaison chimique.

La teneur en or croît avec la proportion des minerais sulfurés contenant des minerais d'argent antimonieux. Les plus riches contiennent, suivant la plus ou moins forte proportion de gangues terreuses mélangées , de 0,08 à 0,56 % d'argent, et le marc d'argent renferme de 0,5 à 0,8 grains d'or. Les plus pauvres n'ont qu'une faible teneur en argent, et ce métal ne contient que 0,15 à 0,18 grains d'or par marc.

L'argent contenu dans un mélange à amalgamer formé des minerais énumérés ci-dessus, se trouve surtout à l'état de sulfure métallique ; une faible proportion seulement existe dans ces substances à l'état d'argent natif. Les sulfures et arséniures métalliques qui jouent un rôle actif dans le traitement, sont les sulfures de fer, de manganèse, de cuivre, de plomb, de zinc, d'antimoine et d'arsenic ; les arséniures de fer, de nickel et de cobalt. Parmi les gangues terreuses ou à bases d'oxydes métalliques, celles dont le rôle est digne d'attention sont le calcaire, la fluorine, la diallogite et la dolomie. Ces corps exercent, en effet, pendant le grillage, certaines actions, et diffèrent en cela des autres gangues terreuses énumérées ci-dessus, telles que le quartz, les silicates terreux et la barytine dont le rôle est tout-à-fait passif.

Les substances minérales assorties sont, avant le grillage,

soumises à une pulvérisation ; condition essentielle pour que l'opération ne traîne pas en longueur et pour que la transformation de l'argent en chlorure argentique soit complète.

Souvent, par exemple, des particules de minerais d'argent sont empâtées dans le quartz, et la transformation du métal en chlorure serait impossible, si la division mécanique des matières à griller n'était parfaite. Les minerais qui, lors de leur préparation mécanique, ont été réduits en poudre, sont d'abord passés au crible (v. p. 45 et fig. 16 et 17) et débarrassés par là des fragments trop gros qu'ils pourraient contenir. Ces derniers sont amenés ensuite sous des meules où on les broye à la dimension convenable.

Lorsque la proportion des minerais pyriteux est trop considérable, on en soumet une portion à un grillage oxydant préalable, de façon à ce que le lit d'amalgamation formé donne à l'essai pour matte 22 à 26 p. % de ce produit sulfuré (voir page 271).

Le sel marin est ajouté dans la proportion de 10 à 12 p. % du minerai. On le passe préalablement à un tamisage pour en séparer les grumeaux.

Les minerais étant de nature très-variable, on cherche à donner de l'uniformité au mélange à traiter en formant les tas assortis dans des proportions aussi considérables que possible. L'aire où se fait le mélange est placée au-dessus des fourneaux. On forme les charges mêlées à l'addition de sel marin de la façon suivante : on place d'abord un lit de minerai bocardé à sec, ou parfois de minerai oxydé par un grillage préalable, puis un autre de minerai lavé, enfin le sel marin. L'ensemble de ces trois substances, pesant environ 150 quintaux, forme une couche ; on en superpose quatre, et parfois huit semblables, pour former un tas assorti.

Le mélange ainsi formé est bien mêlé à l'aide d'une pelle, ensuite passé à travers un crible à bascule, qui sépare les fragments trop volumineux. Ceux-ci sont concassés de nouveau, de façon à pouvoir traverser le tamis. La masse est ensuite débitée par quantités formant une charge.

Depuis quelque temps, on fait deux assortiments distincts de minerais : un riche et un pauvre. Le premier contient 0,24 à 0,26 p. $\%$ d'argent et donne à l'essai 22 à 24 p. $\%$ de matte crue ; le second contient 0,09 à 0,10 p. $\%$ d'argent et 24 à 26 p. $\%$ de matte crue.

Les observations faites à l'usine d'amalgamation de Freiberg ont fait voir que le grillage était l'opération la plus importante. Lorsqu'il est défectueux, il en résulte, lors de l'amalgamation, des pertes très-sensibles en argent ou en mercure, ou bien il arrive surtout que le résidu amalgamé retient encore une forte proportion de métal précieux.

La charge est amenée directement, de l'aire où se fait le mélange, sur la sole du fourneau de grillage par une ouverture ménagée dans la voûte de celui-ci (voir fig. 3). L'ouverture est ensuite fermée par une plaque de granit sur laquelle on dépose la charge suivante, afin d'obstruer les joints par lesquels les gaz du fourneau pourraient s'échapper. Cela fait, on étend uniformément à l'aide du rable la nouvelle charge sur la sole, encore chaude de l'opération précédente. La température du fourneau ne doit pas dépasser le rouge foncé, et l'on doit remuer la substance sans interruption pour diminuer autant que possible l'agglutination de la charge humide et empêcher le minerai de s'attacher à la sole. La décrépitation du sel dure quelques minutes, et la charge paraît ensuite tout à fait sèche ; toutefois, malgré le soin que l'on a pu mettre à remuer la substance, l'humidité contenue dans le minerai lavé et dans le sel a déterminé la formation de grumeaux qui renferment encore de l'eau et qui ont une tendance à se durcir par l'action de la chaleur. Pour pulvériser les grumeaux, on procède comme suit : on les amène à l'aide du rable sur un des côtés de la sole, où on les rassemble sur une ligne s'étendant de l'autel au rampant du fourneau. L'ouvrier attire à lui une portion de ces fragments, qu'il pulvérise à l'aide d'un marteau, muni d'un long manche en fer, pesant 22 à 24 livres (voir page 43 et fig. 13) ; il repousse ensuite la portion ainsi

pulvérisée et amène successivement les autres masses agglutinées, jusqu'à ce qu'elles soient toutes réduites en poussière.

La charge est de nouveau étendue uniformément sur la sole, et l'on procède ensuite à la première période du grillage, c'est-à-dire au chauffage de la charge.

Jadis, à l'usine d'amalgamation de Freiberg, tous les fourneaux de grillage avaient une sole spéciale de séchage (voir page 22 et fig. 12). On faisait tomber la charge de l'aire de mélange sur cette sole par une ouverture ménagée dans la voûte; on l'étendait uniformément, et on la laissait sécher pendant que se faisait le grillage d'une autre charge sur la sole principale. Cette dernière opération terminée, on défournait les matières grillées et on les remplaçait par celles qui avaient été séchées sur la seconde sole, en pulvérisant les parties agglutinées. On a depuis abandonné ce mode de travail. En effet, pendant le séchage, le mélange humide, soumis à une température assez élevée sans être suffisamment remué, s'agglutinait avec tant de force, qu'on ne pouvait, à l'aide du marteau, lui faire reprendre son état primitif de désagrégation; condition indispensable cependant à la réussite du grillage.

On fit aussi l'essai de placer le minerai seul sur la sole de séchage et de n'ajouter le sel marin que sur celle du grillage, mais le procédé n'a pas donné de résultat satisfaisant. Par suite, on a supprimé la sole de séchage de la plupart des fourneaux.

M. Müller, chef du service d'amalgamation, estime que le travail le plus convenable pour le séchage des matières à traiter et la pulvérisation des grumeaux consisterait à sécher les minerais mélangés au sel marin dans des récipients spéciaux, et à passer ensuite les matières séchées sous des meules. Ce procédé exigerait une extension des constructions de l'usine et entraînerait, en outre, à un excès de dépense. Ces considérations ont empêché jusqu'aujourd'hui la réalisation de ce mode de traitement, et le travail simple que nous avons décrit en premier lieu est actuellement le seul en usage.

Après le séchage de la charge, on procède au chauffage proprement dit. Le feu, qui, depuis le défournement de la charge précédente, n'a plus été activé, est alimenté de nouveau; on le pousse peu à peu, en même temps que l'on remue vivement la masse à griller, jusqu'à ce que, par suite de l'oxydation des sulfures, l'incandescence des matières soit devenue assez vive. La température étant plus élevée près du pont que vers le rampant, les substances déposées au premier point s'échauffent plus fortement que celles placées à l'extrémité de la sole. On maintient une chaleur uniforme dans toute la masse en retournant celle-ci fréquemment, de façon à ce que chacune de ses portions occupe successivement tous les points de la sole. Après environ 2 heures, comptées du moment où la charge a été introduite dans le fourneau, la substance a pris une teinte rouge assez brillante. Au début, avant même que la fusion se produise, il se dégage des vapeurs blanches formées principalement d'eau, de soufre, d'acide arsénieux et d'acide antimonieux. Les sulfures métalliques, facilement oxydables, particulièrement la pyrite, commencent à s'oxyder vers le foyer en dégageant de l'acide sulfureux. L'incandescence ne tarde pas à gagner toutes les parties de la sole, surtout lorsque l'on remue activement la charge. La chaleur résultant de l'oxydation des sulfures métalliques est assez intense pour que l'oxydation se continue, sans qu'il soit nécessaire d'élever la température par la chaleur du foyer. On diminue le courant d'air en fermant en partie le registre de la cheminée, et on laisse tomber le feu de façon à ce qu'il ne reste sur la grille de charbons allumés que ce qui est nécessaire pour pouvoir plus tard ranimer rapidement la combustion. On atteint ainsi la seconde période de l'opération, c'est-à-dire la désulfuration.

Cette seconde période du travail comprend non-seulement l'oxydation des sulfures et des sulfo-arséniures métalliques, et la formation de sulfates, arséniates, antimoniates, oxydes libres métalliques, ainsi que des sulfates calciques

et magnésiques, mais encore la décomposition d'une partie du sel marin et la formation de chlorure de soufre, de divers chlorures métalliques et de sulfate sodique, ainsi que nous le verrons spécialement plus loin en parlant des réactions chimiques qui se manifestent. Le dégagement de l'acide sulfureux boursoufle les minerais; cet effet devient si sensible, que les substances surmontent et recouvrent les rables pendant qu'ils sont en mouvement. Le remuage de la charge ne peut être interrompu, car il est essentiel, à cet instant, de mettre chacune des parties de la matière en contact avec l'air. A mesure que l'oxydation s'achève, la porosité du minerai diminue, ainsi que la température. Après environ deux heures de travail à partir du commencement de la période de désulfuration, la charge prend complètement une couleur sombre; l'odeur d'acide sulfureux disparaît, et la seconde période, ou la désulfuration, peut être considérée comme terminée.

On procède enfin à la dernière partie du travail, c'est-à-dire à la chloruration. L'ouvrier ranime le feu en nettoyant les fragments de charbon, encore incandescent, restés sur la grille, en chargeant de la houille fraîche et en ouvrant le registre de la cheminée. On poursuit en même temps le remuage de la substance. Il se dégage un mélange de gaz et de vapeur de couleur grise-verdâtre, possédant une odeur piquante, et qui se compose essentiellement d'acide sulfureux, de chlorure hydrique, de chlorure de soufre et de chlorure ferrique. La matière se boursoufle de nouveau et prend une texture laineuse sous les efforts que l'ouvrier fait pour la comprimer. Le grillage chlorurant durerait plusieurs heures, si l'on voulait chasser jusqu'aux dernières traces des gaz qui se dégagent; mais on ne prolonge pas l'opération jusqu'à ce point: on sait, par expérience, que cela n'est pas nécessaire et que même, au contraire, une chloruration trop prolongée, particulièrement lorsque la température est élevée, serait préjudiciable au rendement de l'argent. En effet, la volatilisation d'une partie de chlo-

rure sodique encore indécomposé pourrait déterminer celle d'une certaine quantité de chlorure argentique. On arrête donc la dernière période du travail après environ 3/4 d'heure de durée à partir de la fin de la désulfuration. En ce moment on peut encore observer l'odeur du chlore et du chlorure hydrique qui se dégagent.

La suite des réactions chimiques qui se manifestent dans ce travail est plus compliquée que celle qui se produit dans les deux exemples de chloruration que nous avons cités ci-dessus. Si l'on cherche à déterminer la marche chimique de cette opération à l'aide de l'analyse de prises d'essai, faites à divers instants du grillage, on n'obtient aucun résultat utile. Il faut, pour résoudre cette question, observer la série des faits résultant de l'action, à une température élevée, de l'oxygène de l'air sur les parties constituantes ou mélangées du minerai, de l'action du sel marin sur les combinaisons oxygénées qui se sont formées, enfin de celle des chlorures métalliques qui se forment sur les sulfures et arséniures métalliques encore inattaqués.

C'est à l'aide de la connaissance de ces actions successives qu'on peut établir la théorie du procédé de grillage qui nous occupe. En remontant à l'énumération que nous avons donnée (page 310) des minerais et des gangues qui forment le mélange à griller, on peut voir qu'en outre de l'argent métallique et du sulfure argentique, les éléments constitutifs qui jouent dans le grillage un rôle actif peuvent se classer comme suit :

a) *Sulfures métalliques*. Le sulfure de fer (principalement la pyrite martiale Fe S^2) est celui dont le rôle est le plus important ; il est accompagné d'une petite quantité de sulfures de manganèse, de cuivre, de plomb, de zinc, d'antimoine et d'arsenic.

b) *Arséniures métalliques*. Ils comprennent les arséniures de fer, de nickel et de cobalt.

c) *Substances terreuses et à bases d'oxydes métalliques*. Elles consistent principalement en carbonates et en une propor-

tion variable de fluorure calcique ; elles entrent pour une partie notable dans le mélange à griller : ce sont le calcaire , la fluorine et la diallogite.

d) Le *chlorure sodique* mélangé à l'état d'addition,

La composition de la substance à traiter indique que le grillage doit être d'abord oxydant, puis chlorurant. L'oxygène de l'air et l'acide sulfurique produit par l'action catalytique, sont les agents oxydants. Le chlore, le chlorure hydrique et les chlorures métalliques volatils, résultant de la réaction du sel marin sur l'acide sulfurique et les sulfates métalliques, et de la transformation partielle du chlore libre au contact de la vapeur d'eau, sont les agents chlorurants.

Une température peu élevée détermine l'oxydation des sulfures métalliques aisément oxydables, tels que la pyrite martiale et arsénicale, la chalkopyrite, la stibine et les sulfures complexes riches en antimoine. A partir de ce point, la plus grande partie de la pyrite se transforme peu à peu, comme lors du grillage oxydant proprement dit (voir page 140), en oxyde ferrique et en acide sulfurique qui se dégage. L'oxyde ferrique renferme cependant une faible quantité de sulfate ferreux et de sulfate ferrique basique; quelquefois aussi, si la pyrite est manganésifère, il se forme en même temps de l'oxyde de manganoso-manganique ou du sulfate manganoux.

La pyrite arsénicale se transforme également en oxyde ferrique avec dégagement d'acide sulfureux, d'acide arsénieux et de sous-oxyde arsénique. Dans ce cas, l'oxyde ferrique contient une faible proportion, non-seulement de sulfate, mais encore d'arséniate ferrique.

La chalkopyrite donne lieu à un dégagement d'acide sulfureux et se transforme principalement en sulfate cuivrique accompagné d'un peu de sulfate ferrique basique et d'oxydes ferrique et antimonique libres.

La stibine, ainsi que les combinaisons sulfurées contenant du sulfure d'antimoine, se transforme, avec dégagement d'acide sulfureux et antimonieux, en une combinaison

d'acide antimonieux et antimonique qui est fixe à la température existante, ou bien il se forme des antimoniates d'oxyde métallique (voir page 168).

Le calcaire, la fluorine, la diallogite subissent une décomposition partielle et se transforment en sulfate sous l'action de l'acide sulfurique résultant de la suroxydation de l'acide sulfureux. L'acide carbonique des carbonates est mis en liberté, et le fluore de la fluorine se dégage à l'état de fluorure hydrique (1).

Après quelque temps, l'oxydation est arrivée au point où le dégagement d'acide sulfureux devient moins actif et où commence le grillage des sulfures et arséniures métalliques moins facilement oxydables, tels que les sulfures d'argent et de cuivre engagés dans des combinaisons sulfurées, les sulfures de plomb et de zinc, les arséniures de fer, de nickel et de cobalt. En ce moment, la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique par catalytisme devient plus active, car la substance rendue plus poreuse se laisse pénétrer par une plus grande quantité d'air. L'acide sulfurique formé réagit sur les combinaisons à bases de terres ou d'oxydes métalliques, sur les sulfures et arséniures métalliques encore inattaqués, et peut-être aussi sur les arsénates et antimoniates d'oxydes métalliques déjà produits, en même temps qu'il décompose le chlorure sodique déjà réduit en partie à l'état de vapeur. Par suite de ces actions, les carbonates de chaux et de magnésie et le fluo-

(1) La formation du fluorure hydrique résulte de la réaction sur le fluorure calcique de l'acide sulfurique qui s'est hydraté par l'humidité de l'air. L'oxygène de l'eau se porte sur le calcium; l'hydrogène s'unit au fluore, et l'acide sulfurique se combine à l'oxyde calcique formé. Si le fluorure hydrique, qui se dégage, rencontre du quartz, il se forme du fluorure silicique et de la vapeur d'eau; dans ce cas, la portion de la silice engagée dans la combinaison fluorée est éliminée par volatilisation.

rure calcique sont transformés plus ou moins complètement en sulfates, tandis que l'acide carbonique et le fluorure hydrique se dégagent. Les sulfures et arséniures métalliques passent à l'état d'oxydes libres ou de sulfates, avec dégagement d'acide sulfureux. Les arséniates et antimoniates d'oxydes métalliques se transforment en sulfates tandis que leurs acides se dégagent. Les oxydes cuivreux et cuivrique s'unissent à l'acide sulfurique. Enfin, la partie du sel marin qui se trouve attaquée par l'acide donne du sulfate sodique en même temps que de l'acide sulfureux et du chlore libre.

Le chlore mis en liberté réagit sur les sulfures et les arséniures encore inattaqués; il en résulte des chlorures de soufre, d'arsenic et d'antimoine qui sont complètement éliminés par volatilisation; des chlorures de fer, de cuivre, de plomb et de zinc dont une portion seulement se volatilise, et du chlorure argentique qui n'est pas sensiblement volatil. Une partie de chlore se transforme aussi en chlorure hydrique aux dépens de l'eau de l'atmosphère ou des produits gazeux de la combustion.

Le chlorure hydrique ainsi obtenu agit sur les sulfates et sur les arséniates et antimoniates d'oxydes métalliques, lorsque ces deux dernières espèces de sels n'ont pas été détruites par l'acide sulfurique; il attaque également les oxydes libres du cuivre, du zinc, du plomb et de l'antimoine, qu'il transforme plus ou moins complètement en chlorures métalliques.

Certaines combinaisons chlorurées sont susceptibles de se volatiliser et de céder à d'autres substances une portion de leur chlore; tels sont, par exemple, les chlorides ferrique et cuivrique, les chlorures de cobalt et de nickel, etc., qui agissent comme chlorurants sur les sulfures et arséniures métalliques. Par cette réaction, le chlorure ferrique se transforme en chlorure ferreux qui, lorsqu'il se trouve au contact de l'air, se décompose à son tour en oxyde ferrique et en chlorure ferrique. Le chlorure cuivrique passe à l'état de

chlorure cuivreux; quant aux autres chlorures métalliques, leur métal en abandonnant le chlore se transforme en oxyde aux dépens de l'air. Quelques-uns des chlorures volatils se transforment, au contact de l'air et de la vapeur d'eau que celui-ci contient, en chlorure hydrique et en oxyde métallique, ou bien en oxychlorures. Le chlorure hydrique formé réagit à son tour pour chlorurer les portions du minerai en présence desquelles il se trouve.

Les vapeurs du sel marin qui se trouvent en contact immédiat avec des sulfures ou des arséniures métalliques, ou des sulfates, arséniates ou antimoniates d'oxydes métalliques, agissent également pour transformer les métaux à l'état de chlorures (voir page 280.)

De ce qui précède on peut déduire les conclusions suivantes : Dans les derniers instants de la période d'oxydation ou de désulfuration, il se forme des sulfates et des arséniates et antimoniates d'oxydes métalliques. Ceux-ci sont presque immédiatement décomposés plus ou moins complètement par les vapeurs d'acide sulfurique et transformés en sulfates d'oxydes métalliques. En même temps, il se forme des chlorures métalliques qui possèdent eux-mêmes une action chlorurante; de telle sorte que dans cette période même du grillage, l'argent se trouve déjà dans des conditions favorables à sa transformation en chlorure, ainsi que l'expérience le démontre du reste. Pendant cette partie du grillage, la température croît en raison de l'intensité de l'oxydation, et décroît avec celle-ci; de telle sorte que, finalement, la substance ne possède plus même la température de l'incandescence. Par suite, les oxysels anhydres et les chlorures métalliques formés ne peuvent plus être décomposés que pour autant que la charge soit de nouveau portée à une température élevée. Si cependant on force la température jusqu'au point où les chlorures volatils se vaporisent, ceux-ci, en se dégageant, traversent la masse du minerai; et s'ils rencontrent des sulfures et des arséniures encore indécomposés, ils réagissent pour former des chlorures.

Lorsque ensuite une portion nouvelle de chlorure sodique passe à l'état de vapeur et vient au contact des sels et des oxydes métalliques, il se produit une double décomposition. Il se forme du sulfate sodique et parfois aussi de l'arséniat et de l'antimoniat de soude, en même temps que des chlorures métalliques qui, sous l'action de l'air et des produits gazeux de la combustion, peuvent être de nouveau décomposés en oxydes ou en oxychlorures métalliques et en chlorides hydriques. Si, à cet instant, il existe encore dans la substance de l'oxyde manganoso-manganique, le chlorure hydrique se transforme plus ou moins complètement en chlorure avec dégagement de chlore.

Lorsque la température est maintenue au point où la volatilisation des chlorures sublimables ne se fait que lentement, on observe, pendant le grillage chlorurant, une odeur de chlore et de chlorure hydrique. On peut en conclure que s'il existait encore une partie d'argent ou d'or non chloruré, le premier de ces métaux doit, dans ces circonstances, être transformé en chlorure argentique, tandis que l'or forme un chlorure aureux, et peut-être aussi une petite quantité de chlorure aurique.

La transformation complète de l'argent en chlorure argentique exige, comme nous l'avons déjà dit, que la pulvérisation du minerai soit parfaite; malheureusement, il est impossible d'éviter complètement la formation, pendant le grillage, de grumeaux agglutinés renfermant quelques particules d'argent qui échappent, par suite, aux réactions chlorurantes et restent, à la fin de l'opération, ordinairement à l'état de sulfure.

Pour séparer mécaniquement ces fragments agglutinés, on passe la substance sur une claie de fer à 4 mailles par pouce carré. Le minerai tombe dans une caisse fermée, dont les deux longs côtés convergent sous un angle de 45 degrés et communiquent avec une chambre de condensation. On élimine par cette opération les fragments les plus gros de minerai et les débris de matériaux de la sole qui pourraient

s'y être mêlés. Le menu est ensuite passé dans un tambour (voir page 45 et fig. 16) dont la toile présente 81 mailles par pouce carré.

On obtient par ces deux opérations trois catégories de grosseur, savoir : les refus du clayonnage, les refus du criblage au tambour, enfin la farine criblée. Le grillage est d'autant mieux réussi que la proportion des fragments refusés aux criblages est plus faible; mais il se présente telles circonstances où, malgré les précautions les plus parfaites, on ne peut éviter que l'agglutination du minerai ne se produise dans des proportions très-considérables, lorsque, par exemple, le mélange à griller contient beaucoup de stibine ou des sulfures antimonieux complexes.

Les refus du clayonnage sont triés à la main pour en éliminer les substances étrangères, puis mêlés au refus du criblage et broyés sous des meules. La farine qui en provient est ajoutée en petite proportion au mélange à griller, sans être additionnée d'une quantité spéciale de sel marin.

La farine criblée, que l'on considère, lorsque le grillage a été bien exécuté, comme contenant tout l'argent à l'état de chlorure, renferme cependant des particules plus ou moins fortement agglutinées dans lesquelles la chloruration de l'argent n'est pas parfaite. Avant d'être soumise à l'amalgamation, la farine passe encore une fois sous des meules de granit, puis dans des tamis cylindriques. La petite proportion d'argent qui a échappé à la chloruration reste à l'état de sulfure dans le minerai et ne subit pas l'action du mercure; c'est ce qui fait que le résidu de l'amalgamation retient toujours une certaine proportion d'argent (1).

(1) Le degré de perfection du grillage se détermine pour chaque poste par un essai très-simple. On prend environ 1/2 livre de minerai grillé dont on sépare les gros fragments par un tamisage. On place ensuite la substance sur un filtre, et on la lave avec une solution concentrée et chaude de chlorure sodique jusqu'à ce que tout le

Lorsque celle-ci est trop forte, on soumet le résidu à un nouveau grillage avec environ 2 p. % de sel marin, puis à l'amalgamation qui restitue la plus grande partie de l'argent. Il se fait cependant toujours une petite perte, due, comme précédemment, à ce qu'il est impossible d'éviter d'une façon absolue l'empatement de quelques particules de sulfure qui échappent à l'action des gaz chlorurants.

L'action du mercure ne s'exerce pas exclusivement sur l'argent; le cuivre, le plomb, une petite quantité d'antimoine et environ la moitié de l'or contenu dans les minerais subissent également l'amalgamation. Il peut donc être intéressant de déterminer à quel état de combinaison chimique ces matières existent dans le minerai chloruré. L'analyse ne suffit pas pour établir les proportions respectives de l'oxyde, du sulfate ou du chlorure d'un même métal; de plus, chaque mélange ne présente pas, après le grillage, une identité parfaite. La détermination exacte de la composition d'un minerai chloruré est donc impossible; cependant, si l'on observe la série des modifications que chacun des éléments constituants subit lors du grillage, on peut établir comme suit, pour chacun d'eux, la forme qu'il affecte après avoir été soumis à la chloruration.

a. — DES SUBSTANCES TERREUSES OU A BASES D'OXYDES MÉTALLIQUES.

1) *Quartz*. Il n'a pas subi de modifications; une petite portion seulement s'est volatilisée à l'état de fluorure silicique.

2) *Silicates terreux*. Ils n'ont pas subi de modifications.

3) *Calcaire, dolomie, fluorine*. Ils ont passé à l'état de

chlorure d'argent soit dissous; ce dont on s'assure en essayant la liqueur qui filtre par une lame de cuivre bien décapée. On lave ensuite la substance à l'eau pure, on sèche le résidu et on l'essaie.

sulfate calcique contenant du sulfate magnésique et peut-être un peu de chaux caustique.

4) *Diallogite*. Elle est transformée en chlorure de manganèse avec peut-être un peu de sulfate manganeux.

b. — SULFURES, SULFO-ARSÉNIURES ET ARSÉNIURES MÉTALLIQUES,
ET ARGENT NATIF.

1) *Pyrite martiale et pyrite arsénicale*, y compris le *sulfure de manganèse*. Ils forment de l'oxyde ferrique avec un peu de chlorure ferrique, de chlorure manganique, de sulfate et d'arséniate ferriques basiques, et de sulfate manganeux.

2) *Sulfure de cuivre* combiné à d'autres sulfures métalliques. Il donne de l'oxyde cuivrique mêlé peut-être d'un peu d'antimoniate cuivrique, de chlorure cuivrique et d'une faible proportion de chlorure cuivrique.

3) *Sulfure plombique*. Il passe à l'état de sulfate et peut-être d'antimoniate plombique et d'oxychlorure de plomb. Une partie du métal est volatilisée à l'état de chlorure plombique.

4) *Sulfure zincique*. Il donne de l'oxyde zincique et un peu de chlorure zincique; la plus grande partie de ce dernier se volatilise.

5) *Sulfure d'antimoine*. Il passe principalement à l'état d'acides antimonique et antimonieux libres ou combinés à des oxydes métalliques, et en petite proportion à l'état de chlorure. La plus grande partie du métal se volatilise à l'état d'acide antimonieux ou de chlorure.

6) *Sulfure argentique et argent natif*. Ils se trouvent à l'état de chlorure argentique mélangé d'un peu de sulfure indécomposé, et peut-être d'une petite proportion d'arséniate et d'antimoniate argentiques.

7) *Or*. Il reste en partie à l'état métallique et de chlorure aureux; une petite quantité forme peut-être du chlorure aurique.

8) *Arséniure de fer*. Il donne de l'oxyde ferrique libre avec un peu d'arséniat basique et de chlorure ferrique.

9) *Arséniures de nickel et de cobalt*. Ils forment des arséniates cobalteux et nickeleux basiques, ainsi que des chlorures et des oxydes libres de cobalt et de nickel.

c. — RÉACTIF CHLORURANT.

Sel marin. Il passe à l'état de sulfate sodique mêlé à une proportion notable de chlorure sodique indécomposé.

La plupart des chlorures métalliques se dissolvent dans une solution concentrée de chlorure sodique, et si l'on élève la température, les sulfates cuivrique et plombique sont décomposés par cette solution et donnent des chlorures métalliques. On peut donc admettre que lorsque le sel marin existe encore en proportion notable dans le minerai chloruré, il se dissout, ainsi que les sulfures solubles, dans l'eau d'un des tonneaux d'amalgamation, et donne une solution dans laquelle non-seulement le chlorure argentique, mais encore les chlorures de plomb, de cuivre, d'antimoine et d'or passent peu à peu. Ce fait est d'autant plus vraisemblable que l'on peut observer dans les tonneaux d'amalgamation une élévation de température de plusieurs degrés, due aux réactions qui se produisent entre les chlorures et les sulfures dissous et le fer, que l'on ajoute au minerai, ou le mercure. Dans ces conditions, les sulfates de plomb et de cuivre sont également transformés en chlorures solubles. D'autre part, le fer métallique qui se trouve dans les tonneaux et le mercure lui-même, dans certains cas, ayant la propriété de réagir sur les chlorures dissous et de précipiter leurs métaux, l'amalgame obtenu sera souillé de substances étrangères, d'autant plus que le minerai grillé contiendra des chlorures ou des sulfates métalliques solubles.

S'il se trouve dans la substance des chlorures de nickel et de cobalt, ils se dissolvent également, mais ne sont réduits ni par le fer, ni par le mercure. Ils restent dans la solution, où ils seraient perdus si l'on n'avait soin de les précipiter à l'état d'oxydes par la chaux caustique.

Pendant le grillage à la fois oxydant et chlorurant, tel que celui que nous venons de décrire, certaines particules ténues sont entraînées et doivent être recueillies dans un condensateur; mais nous nous occuperons spécialement de ce qui touche à la condensation dans le chapitre suivant.

D. — DU GRILLAGE DES MINERAIS ET DES MATTES DE CUIVRE
AVEC ADDITION DE SEL MARIN ET DE CHARBON DANS
LE BUT D'ÉLIMINER PAR VOLATILISATION L'ARSENIC ET
L'ANTIMOINE CONTENUS DANS CES SUBSTANCES.

Le grillage oxydant simple des minerais ou des mattes de cuivre contenant de notables quantités de sulfures d'arsenic ou d'antimoine ne suffit pas pour éliminer tout l'arsenic à l'état d'acide arsénieux volatil, et beaucoup moins encore l'antimoine à l'état d'acide antimonieux. En effet, nous avons vu (pages 154 et 168) que, dans ce cas, il se forme non-seulement des oxydes libres et des sulfates d'oxydes métalliques, mais encore des arsénates et des antimonates qui ne sont pas décomposables par l'action de la chaleur la plus intense. Si, dans cet état, on soumettait le minerai ou le produit brut grillé à la fonte pour cuivre noir, les sels étrangers se réduiraient en même temps que l'oxyde cuivrique, et l'arsenic et l'antimoine s'alliant au cuivre brut le rendraient très-difficile à raffiner. Si enfin le grillage oxydant n'était qu'incomplet, il se formerait, lors de la fusion de la substance, une matte très-impure, difficile à purger des corps étrangers, par un nouveau grillage.

Pour éviter ces circonstances fâcheuses, Parkes emploie,

d'après ce que rapporte Gurlt (1), outre le grillage oxydant ordinaire, un grillage chlorurant. La substance à traiter est d'abord soumise à l'oxydation, sous une faible température, dans un fourneau à réverbère de grillage. L'opération est poussée jusqu'à l'oxydation complète des sulfures métalliques, puis on donne un coup de feu pour décomposer les sulfates. Dès que cette décomposition est opérée jusqu'à un certain point, on modifie l'opération en passant au grillage chlorurant. Pour cela, on mêle la charge avec environ 5 p. % de sel marin et un peu de poussière de charbon de bois, et l'on continue le grillage jusqu'à ce que la décomposition des sulfates soit assez complète pour que la substance traitée par l'eau donne une solution incolore. En ce moment, la matière grillée doit être purgée de l'arsenic et de l'antimoine qu'elle contenait, et elle peut donner, à la fusion, un cuivre noir très-pur.

Si l'on étudie la théorie de ce procédé métallurgique, on peut y reconnaître l'intervention de diverses réactions chimiques. Le grillage oxydant ne présente rien que nous ne sachions déjà par l'étude que nous en avons faite dans les chapitres précédents; mais il n'en est pas de même des opérations subséquentes, c'est-à-dire de la réduction et de la chloruration. Le minerai ou produit brut oxydé, puis soumis à une décomposition partielle par l'action d'une chaleur intense, se compose principalement d'oxydes libres de cuivre et de fer, contenant plus ou moins d'arséniate et d'antimoniate, ainsi que de sulfate cuivrique encore indécomposés. Ces substances étant mélangées de sel marin et de menu charbon, puis grillées sous l'action d'un courant d'air faible, le carbone brûle en formant de l'oxyde carbonique qui agit comme réductif, soit directement, soit in-

(1) *Bemerkungen über die neueren Fortschritte des Kupferhüttenprozesses in England.* — *Berg-und hüttenmännische Zeitung*, 1852, page 288.

directement, sur les sulfates, arséniates et antimoniates. Si donc on n'ajoutait pas de sel marin, on obtiendrait, par l'action seule du carbone, de l'oxyde cuivreux, de l'oxyde ferroso-ferrique, des acides sulfureux, arsénieux et antimonieux, et du sous-oxyde arsénique. Les acides sulfureux et arsénieux, ainsi que le sous-oxyde arsénique seraient éliminés en partie par volatilisation, mais presque tout l'acide antimonieux resterait combiné à l'oxyde cuivreux. En ce moment, le sel marin qui se trouve soit au contact immédiat de la substance, soit à l'état de vapeur, subit, en présence du sulfate cuivrique encore inattaqué, une double décomposition d'où résultent du sulfate sodique et du chlorure cuivrique. Ce dernier, à la température existante, se décompose en chlorure libre qui, comme nous l'avons déjà vu (page 274), passe à l'état de chlorure hydrique; et lorsque les circonstances s'y présentent, tout le chlorure cuivrique peut être transformé en chlorure hydrique et en oxyde cuivrique ou cuivreux. Cette réaction fournit le moyen de séparer les acides arsénieux et antimonieux de l'oxyde cuivrique, et particulièrement de l'oxyde cuivreux; le chlorure hydrique gazeux réagit sur les acides et les transforme en chlorures. Le premier donne du chlorure arsénique AsCl_3 , et le second du chlorure antimonique SbCl_3 ; en même temps, il se forme de l'eau. Ces chlorures, en se volatilissant, se trouvent à une température élevée au contact de l'air; ils se décomposent partiellement et donnent de nouveau une certaine quantité d'acides arsénieux et antimonieux. Il est difficile de déterminer si, dans les circonstances qui nous occupent, il se forme du gaz de la formule CO.Cl , qui, avant d'être transformé par la vapeur d'eau en chlorure hydrique et en acide carbonique, pourrait agir comme chlorurant sur les acides arsénieux et antimonieux. Si par le grillage oxydant le minerai ou produit brut n'avait pas été purgé complètement des sulfures métalliques, ceux-ci seraient également décomposés pendant la chloruration.

De la théorie que nous venons de donner du grillage simultanément réduisant et chlorurant d'un minerai de cuivre ou d'une matte cuivreuse, on peut conclure que plus la teneur de ces substances en arsenic et surtout en antimoine est élevée, moins on doit prolonger la période de la décomposition par la chaleur du sulfate cuivrique formé par l'oxydation. Il faut, en effet, que ce sel existe en quantité suffisante pour déterminer la décomposition d'une quantité convenable de sel marin, de façon à amener la formation du chlorure cuivrique qui fournit ensuite le chlorure hydrique à l'aide duquel s'effectue la décomposition des acides arsénieux et antimonieux.

On ne peut éviter, lors de ce grillage, la volatilisation d'une certaine portion de chlorure de cuivre, car le chlorure cuivreux lui-même est volatil en présence de l'air, et les vapeurs des chlorures ne rencontrent pas toujours la quantité de vapeur d'eau nécessaire pour leur décomposition complète. Il est donc indispensable d'adjoindre au fourneau de grillage un appareil propre à effectuer la condensation des vapeurs des chlorures de cuivre, en même temps que leur transformation en oxyde cuivrique ou en oxyde cuivreux.

CHAPITRE SIXIÈME.

DE LA CONDENSATION DES GAZ ET DES VAPEURS QUI SE DÉGAGENT PENDANT LES OPÉRATIONS DU GRILLAGE, AINSI QUE DES PARTICULES DES MINÉRAIS OU DES PRODUITS BRUTS QUI SONT ENTRAÎNÉES MÉCANIQUEMENT.

Les produits volatils qui se dégagent dans le cours des opérations du grillage diffèrent beaucoup d'espèce et de quantité, suivant la nature du minerai ou du produit brut traité, ou suivant que l'opération a pour but l'oxydation, la réduction ou la chloruration de ces substances.

Lorsque la matière à griller consiste essentiellement en sulfures métalliques, le grillage effectué en présence d'un courant d'air abondant donnera lieu principalement à la formation de gaz acide sulfureux et de vapeurs d'acide sulfurique, et la quantité produite de ces deux acides sera proportionnelle à la teneur en soufre des sulfures. Si, au contraire, le grillage se fait dans un courant d'air peu actif, comme, par exemple, lorsqu'il s'exécute en tas ou en stalle, une partie du soufre peut se dégager à l'état de corps simple, surtout lorsque les sulfures sont à un degré élevé de sulfuration, ou lorsqu'une partie de l'acide sulfureux produit se décompose en acide sulfurique et en soufre.

Les minerais ou produits bruts contenant non-seulement des sulfures, mais des sulfo-arséniures, ou des arséniures

métalliques, fournissent pendant le grillage, outre les acides du soufre, de l'acide arsénieux et du sous-oxyde arsénique.

Lorsque cependant la venue d'air est trop faible, il se forme aisément des vapeurs de sulfure d'arsenic faciles à condenser.

Les minerais sulfurés et arséniés contenant du sulfure d'antimoine laissent dégager une partie de ce métal à l'état d'acide antimonieux. Dans la description des exemples de grillage en tas ou en stalle (page 184, etc.), nous avons vu que certains métaux et sulfures métalliques étaient susceptibles de se vaporiser dans diverses circonstances. Nous avons cité, par exemple, le mercure, dont le sulfure se décompose, sous l'action d'un fort courant d'air, en acide sulfureux et en métal qui se vaporise; le zinc provenant de la réduction de l'oxyde zincique par l'action de certains gaz, à une température élevée; les sulfures de plomb, d'antimoine et de mercure, lorsque le grillage s'effectue en présence d'un courant d'air insuffisant. Enfin, lors du grillage oxydant, une portion d'argent peut se volatiliser à l'état d'oxyde argentique, lorsque la température est élevée, le courant d'air actif et la substance argentifère peu compacte.

Des vapeurs d'arsenic et de sous-oxyde arsénique peuvent se dégager, pendant la période de réduction du grillage des arséniures. Enfin, lors du grillage chlorurant, des produits notables de l'opération peuvent être les acides sulfureux et arsénieux, le sous-oxyde arsénique, le chlore, le chlorure hydrique, le chlorure de soufre et divers chlorures métalliques. Ces derniers sont notamment des chlorures de fer, cobalt, nickel, zinc, cadmium, plomb, bismuth, cuivre, argent, arsenic et antimoine. Outre ces substances qui sont volatilisables par elles-mêmes, ou par l'action d'autres corps volatils, le courant d'air entraîne mécaniquement des particules solides.

Les produits volatils du grillage peuvent se diviser comme

suffit, au point de vue de leurs propriétés physiques et chimiques :

1) *Corps gazeux*, principalement l'acide sulfureux, le chlore et le chlorure hydrique, plus les produits gazeux de la combustion dans le foyer, tels que l'acide carbonique et quelquefois l'oxyde carbonique, l'eau et l'azote de l'air.

2) *Les corps à l'état de vapeurs*. Ceux-ci peuvent encore se diviser en :

a) *Corps simples*, tels que le soufre, l'arsenic, le mercure, le zinc. Tous, à l'exception du mercure, lorsqu'ils sont soumis à une température élevée au contact de l'air, absorbent de l'oxygène et rentrent dans la catégorie suivante :

b) *Corps composés*, savoir :

α) *Les sulfures métalliques*, tels que le sulfure plombique qui rarement passe à l'état de sulfate et de carbonate plombiques par l'action de l'air ; le sulfure d'antimoine qui se transforme aisément en acide sulfureux et antimonieux ; le sulfure de mercure qui d'ordinaire subit également une oxydation et donne de l'acide sulfureux et du mercure.

β) *Les chlorures de soufre et les chlorures métalliques* ; savoir : le chlorure ferrique, le chlorure de cobalt, nickel, zinc, cadmium, plomb et bismuth, les chlorures cuivreux, le chlorure cuivrique, les chlorures d'argent, d'arsenic et d'antimoine.

γ) *Les oxydes métalliques*, tels que l'oxyde argentique qui, à une température inférieure, abandonne son oxygène et se réduit à l'état métallique, et le sous-oxyde arsénique.

δ) *Les acides*, tels que les acides sulfurique, arsénieux, antimonieux et molybdique.

3) *Les corps pulvérulents*, c'est-à-dire des particules très-divisées de la substance soumise au grillage dans l'état où elle existe aux divers instants de l'opération.

Les substances que nous venons d'énumérer peuvent non-seulement être classifiées suivant leurs propriétés physiques ou chimiques, mais aussi suivant leur degré de facilité à se laisser condenser. Cette propriété existe à des degrés très-

différents : aussi certains corps ne peuvent pas être condensés ; d'autres ne le sont que difficilement et en petite proportion ; d'autres doivent, pour se déposer, subir une décomposition, et d'autres enfin sont très-aisés à recueillir. Nous pouvons donc établir, en nous fondant sur cette propriété, les trois groupes suivants :

Premier groupe. Corps difficiles à condenser. Ce groupe comprend l'acide sulfureux, l'acide sulfurique, le chlore, le chlorure hydrique, les chlorures de soufre, d'arsenic et d'antimoine.

Deuxième groupe. Corps moins difficiles à condenser que les précédents. Ce sont : le soufre, l'arsenic, l'acide arsénieux, le mercure et son sulfure, le zinc, l'oxyde zincique, le sulfure, l'oxyde, le sulfate et le carbonate plombiques, le sulfure d'antimoine, l'acide antimonieux, l'acide molybdique, l'oxyde argentique, et les chlorures de fer, cobalt, nickel, zinc, cadmium, plomb, bismuth, cuivre et argent.

Troisième groupe. Corps aisés à condenser. A cette catégorie appartiennent principalement les substances pulvérulentes mécaniquement entraînées par le courant des gaz, et qui se composent de particules de la substance soumise au grillage dans l'état où elle se trouve aux divers moments de l'opération.

La condensation des produits volatils du grillage peut avoir pour but :

1° D'éviter la diffusion dans l'atmosphère de substances nuisibles à la végétation qui avoisine les usines, ou de faire subir à ces substances une transformation préalable qui assure leur innocuité.

2° D'éviter la perte des matières utiles que les produits volatils renferment.

I. — **Condensation des produits volatils du grillage difficiles à condenser.**

Les produits volatils du grillage appartenant au premier groupe sont toujours accompagnés, lors de leur dégagement, d'une forte proportion d'air indécomposé. L'acide sulfureux est le plus abondant de ces produits ; il est souvent mélangé d'une petite quantité d'acide sulfurique anhydre qui absorbe l'eau atmosphérique. Cet acide exerce une action très-nuisible sur la végétation, surtout lorsque l'air est humide, ou lorsque les végétaux sont couverts de rosée, et qu'ensuite ils sont frappés des rayons du soleil. Les autres gaz ou vapeurs appartenant au premier groupe, tels que le chlore, le chlorure hydrique, les chlorures de soufre, d'arsenic et d'antimoine, ne sont produits ordinairement qu'en petite quantité, et, dans ce cas, ils se dispersent dans l'air sans exercer d'action nuisible. Parmi les substances de la catégorie qui nous occupe, les acides sulfureux et sulfurique sont donc les seuls dont la condensation doive faire l'objet d'une étude spéciale.

Condensation de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique.

Lorsque l'on n'utilise pas l'acide sulfureux à la fabrication de l'acide sulfurique, on se borne généralement à le déverser dans l'atmosphère, ainsi que la petite proportion de vapeur d'acide sulfurique anhydre qu'il renferme. Les gaz acides sont amenés à une grande hauteur par une cheminée aussi élevée que possible ; cependant, lorsque l'air est humide, ce procédé est insuffisant pour protéger la végétation environnante ; d'autant plus que très-probablement une portion de l'acide sulfureux se transforme en acide sulfurique en présence de l'air humide. Dans certains cas, il est même impossible d'amener ces gaz acides dans

une cheminée élevée, lorsque, par exemple, le grillage se fait en stalle. Il faut donc recourir à un procédé de condensation aussi complet que possible.

On emploie, d'après Gurlt (1), à l'usine de Llanelly-copper-works, une disposition très-simple et dont cependant les résultats sont très-satisfaisants. Elle consiste à amener les produits gazeux de la houille et les gaz et vapeurs acides provenant du grillage dans un long canal de condensation terminé par une cheminée élevée, et à leur faire traverser plusieurs couches d'escarbilles humides. Ces escarbilles proviennent des foyers des fourneaux de fusion et se composent d'un mélange de coke et de cendres scorifiées.

On obtient par ce moyen un tirage suffisamment énergique, en même temps que, par la porosité du coke, on se procure une surface très-considérable pour la condensation. Celle-ci est si complète que, placée derrière les dépôts de substances condensantes, dans le carneau de tirage, on peut y respirer sans difficulté. Gurlt n'indique pas comment on se débarrasse des eaux acides provenant de la condensation, ou l'usage auquel on les utilise.

Dans la fabrique de produits chimiques de Saint-Rochellez-Amiens, on amène l'acide sulfureux et le chlorure hydrique dans une série de bonbonnes qui précèdent la cheminée, et l'on emploie la chaux comme agent d'absorption (2). Il est douteux que ce procédé puisse être appliqué avec avantage dans les usines où l'on passe quotidiennement au grillage plusieurs centaines de quintaux de minerai.

Les procédés de condensation qui reposent sur une transformation de l'acide sulfureux, soit en acide sulfurique, soit en soufre, sont fondés sur les propriétés suivantes de cet acide :

(1) *Berg-und hüttenmännische Zeitung*. 1852, page 324.

(2) *Annales des Mines*, s. 5, t. VI, p. 100.

a) L'acide sulfureux, en présence de l'oxyde ou de l'acide azotique, de l'air et de la vapeur d'eau, se transforme en acide sulfurique;

b) L'acide sulfureux, au contact d'une substance fixe incandescente et en présence de l'air, se transforme, aux dépens de ce dernier, en acide sulfurique;

c) L'acide sulfureux, en présence du sulfide hydrique, forme de l'eau et du soufre;

d) L'acide sulfureux, en présence de charbons incandescents, donne lieu à la formation d'acide carbonique et de soufre.

En outre des moyens de condensation de l'acide sulfureux que fournissent les propriétés ci-dessus énoncées, il en est d'autres, mais ils sont tous inapplicables dans les opérations industrielles.

Nous comparerons entre eux les divers moyens que nous venons d'indiquer, au point de vue de la décomposition et de la condensation de l'acide sulfureux produit par le grillage métallurgique.

a. — TRANSFORMATION DE L'ACIDE SULFUREUX EN ACIDE SULFURIQUE PAR L'OXYDE AZOTIQUE EN PRÉSENCE DE L'AIR ET DE LA VAPEUR D'EAU.

Ce procédé est employé depuis longtemps déjà pour la fabrication de l'acide sulfurique hydraté, dans les chambres en plomb, par l'acide sulfureux résultant de la combustion du soufre ou du grillage de la pyrite et de la blende.

On emploie, pour le grillage de la pyrite, soit des fourneaux à cuve, soit de petits fourneaux à réverbère. Les fourneaux à cuve présentent l'avantage que dès que l'oxydation de la pyrite s'est produite, elle se continue d'elle-même sans nécessiter l'emploi d'une substance combustible; le travail se borne, dans ce cas, au défournement des fragments grillés et au chargement des matières crues.

Dans le *Untër-Hartz*, on utilise aussi la *chalkopyrite* pour la fabrication de l'acide sulfurique. Le minerai devant subir,

après le grillage, un traitement pour cuivre et argent, on le grille dans de petits fourneaux à réverbère du modèle anglais, qui, d'après Kerl (1), donnent des résultats très-satisfaisants, tant au point de vue de l'économie du combustible, que de l'utilisation du soufre. Le grillage de la blende, en vue d'utiliser l'acide sulfureux à la fabrication de l'acide sulfurique, doit se faire dans un fourneau à récipient en forme de moufle, ou divisé en plusieurs compartiments; dans les deux cas, les récipients de grillage doivent être chauffés extérieurement (voir page 149).

L'étude des procédés pour la fabrication de l'acide sulfurique par l'oxydation de l'acide sulfureux provenant du grillage de la pyrite et de la blende, appartient à la chimie technologique, et les ouvrages spéciaux en traitent si complètement, que nous n'avons pas à nous en occuper ici. Cependant, à notre point de vue, il est intéressant d'examiner si ce procédé peut s'appliquer avantageusement dans tous les cas de grillage où l'on produit de fortes quantités d'acide sulfureux, tant pour éviter les effets nuisibles de ce gaz, que pour l'utiliser à la production de l'acide sulfurique.

Cette question ne peut être résolue d'une façon absolue; on peut admettre cependant que le procédé en question ne doit être choisi comme moyen de condensation que lorsqu'on ne peut en disposer un plus simple. Ses avantages économiques sont eux-mêmes restreints par diverses circonstances, notamment : 1° les minerais et produits bruts à griller contiennent souvent des quantités notables d'arsenic, etc., et donnent, par suite, un acide très-impur, dont la purification exigerait une dépense considérable; 2° le grillage exécuté au point de vue du traitement métallurgique des minerais, s'effectue dans des appareils très-divers, tels que les fourneaux à réverbère de diverses dimensions, les tas, les stalles, etc., dont la mise en communication avec les

(1) *Rammelsberger Hüttenprozesse-Clausthal* 1854.

chambres en plomb serait très-compiquée et difficile. Dans une usine déjà établie, il faudrait reconstruire d'une façon spéciale tout l'ensemble des appareils de grillage, si l'on voulait neutraliser de cette façon l'influence nuisible des acides du soufre. La dépense du nouvel établissement et des modifications probablement coûteuses des appareils qu'il entraînerait, ne serait pas compensée par l'avantage d'éviter le dommage que l'acide sulfureux peut faire à la végétation pendant les quelques mois d'été.

Cependant, lorsque les minerais sont de nature à donner de l'acide sulfureux assez pur, et que la fabrication de l'acide sulfurique présente quelque avantage, il peut convenir, dans une usine nouvelle, d'établir dans ce but les appareils de grillage. Ainsi, l'on peut réunir en un massif les fourneaux à réverbère et même les aires et les stalles de grillage, et les faire communiquer par des carneaux, avec des chambres en plomb communiquant elles-mêmes avec une cheminée élevée.

Pour obtenir la transformation aussi complète que possible de l'acide sulfureux en acide sulfurique, il faut éviter d'introduire dans la chambre en plomb les produits gazeux de la combustion dans le foyer. On emploiera donc, lorsque la conduite du grillage et la nature du minerai le permettront, des fourneaux à mouffles. Les aires et les stalles de grillage peuvent être alignés en deux séries juxtaposées. Chacun de ces appareils doit être muni des carneaux de tirage nécessaires et revêtu d'une couverture de menu. On dispose en dessous du sol de chaque série un canal commun, formé ordinairement en briques de scories, communiquant avec les chambres en plomb et destiné à recueillir l'acide sulfureux. Chacune des aires est munie à son centre d'un conduit percé d'ouvreaux, communiquant avec le canal souterrain et fermé à sa partie supérieure. Pour les stalles, ces ventouses sont pratiquées dans la maçonnerie d'une des parois. Nous reviendrons avec plus de détails sur cette disposition, au paragraphe suivant.

Un autre moyen de transformer l'acide sulfureux en acide sulfurique, résulte du phénomène suivant :

b. — L'ACIDE SULFUREUX, AU CONTACT DES CORPS FIXES INCANDESCENTS ET EN PRÉSENCE DE L'AIR, SE TRANSFORME, AUX DÉPENS DE CE DERNIER, EN ACIDE SULFURIQUE.

C'est sur cette propriété qu'est fondé le procédé renseigné par W. Petrie (Patente pour l'Angleterre du 1^{er} nov. 1852) (1) pour transformer en acide sulfurique concentré l'acide sulfureux obtenu par la combustion du soufre, avec cette particularité cependant que la substance de contact n'était pas chauffée jusqu'à l'incandescence complète. L'appareil consiste en une haute colonne cylindrique formée de tronçons en terre cuite ou en fonte vernissée, et revêtue d'une enveloppe en maçonnerie au point où la température est la plus élevée. La colonne est remplie de cailloux siliceux arrondis ; à sa partie supérieure, on dispose un réservoir d'eau dont le fond, en argile poreuse, a sa face inférieure striée en divers sens, afin que les gouttes d'eau qui filtrent soient réparties aussi également que possible sur la masse des cailloux qui remplissent la colonne. Une ouverture ménagée au pied du cylindre permet à l'air d'y pénétrer et de s'élever à travers les interstices des fragments quartzeux. L'orifice donnant entrée au mélange d'acide sulfureux et d'air provenant de fourneaux où l'on brûle le soufre, est établi à 6 pieds au-dessus du fond de la colonne. A partir de ce point, la hauteur du dépôt de substances réfractaires est de 60 pieds. Les gaz possèdent une température d'au moins 300° centigrades ; à l'endroit où ils débouchent, le diamètre de la colonne est augmenté de façon à laisser à son pourtour un espace vide dans lequel les

(1) *Lond. Journal*. Février 1855, page 81.

produits volatils puissent s'engager pour se répartir ensuite uniformément entre les fragments quartzeux. L'acide sulfurique formé par cataclysme est dissous par l'eau qui circule dans la colonne ; et parfois, lorsque l'opération se prolonge, la température s'élève assez pour qu'une partie de l'eau soit vaporisée. Le courant d'air que l'on détermine dans la colonne sert non-seulement à oxyder l'acide sulfureux, mais encore à refroidir l'acide sulfurique, qui, en atteignant la partie inférieure de l'appareil, possède une température très-élevée. L'acide sulfurique formé coule, au pied de la colonne, dans un état de concentration tel, d'après Petrie, qu'il peut être immédiatement livré au commerce. Les gaz qui restent après l'absorption de l'acide sulfureux sont aspirés par un ventilateur placé en tête du cylindre, immédiatement en dessous du réservoir d'eau.

Il est douteux que l'emploi de cet appareil compliqué puisse être avantageux lorsqu'il s'agit de transformer en acide sulfurique condensable les grandes quantités d'acide sulfureux que l'on obtient lors du grillage des sulfures métalliques. En effet, l'acide sulfureux produit dans ces circonstances est souvent mêlé à des vapeurs de diverses autres substances et à un grand excès d'air inaltéré ; en outre, la disposition même de l'appareil de Petrie rendrait la conduite du grillage très-difficile.

William Hunt a proposé un autre procédé pour la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique (Patente pour l'Angleterre du 16 août 1853) (1).

L'inventeur se fonde sur le phénomène suivant : l'acide sulfureux formé par le grillage de la pyrite et mélangé d'air amené dans un long canal chauffé, absorbe de l'oxygène et se transforme partiellement en acide sulfurique. L'absorption de l'oxygène est excitée par la présence dans

(1) *Lond Journal*, juillet 1854, page 37.

le canal de fragments siliceux ou de pierres poreuses. Pour activer ensuite l'oxydation des dernières portions d'acide sulfureux, on ne doit plus employer qu'une quantité relativement faible de salpêtre. On a construit sur ce principe un appareil semblable au fourneau de grillage ordinaire, dont la sole, moins longue que large, est recouverte par deux voûtes superposées et laissant entre elles un certain intervalle chauffé par la chaleur du récipient de grillage. Ce canal communique avec la sole par une de ses extrémités et par l'autre avec des chambres en plomb identiques à celles usitées dans la fabrication de l'acide sulfurique. L'acide sulfureux, les produits gazeux de la combustion et l'air en excès traversent donc le carneau chauffé avant de pénétrer dans les chambres d'oxydation.

Une autre invention de W. Hunt consiste en ce que l'acide sulfurique mêlé à l'air est amené dans un espace en forme de tour contenant des fragments de coke et de quartz, au travers desquels coule continuellement de l'acide sulfurique contenant de l'acide azotique. L'acide sulfureux se transforme en acide sulfurique aux dépens de l'azotique, tandis que ce dernier est régénéré par l'oxygène de l'air et peut réagir de nouveau. Par cette disposition, les chambres en plomb peuvent être complètement supprimées.

La transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique par le procédé de W. Hunt, c'est-à-dire « en amenant » l'acide sulfureux résultant du grillage de la pyrite dans « un canal chauffé, rempli de fragments de corps exerçant » une action catalytique, puis dans une chambre en plomb, » pourrait se pratiquer dans les circonstances qui nous occupent; cependant, il reste à savoir si cette disposition pourrait s'appliquer aux appareils de grillage en tas et en stalles sans nécessiter une consommation spéciale de combustible pour chauffer les substances de contact.

La seule disposition qui soit applicable aux tas de grillage est l'établissement au centre de l'aire d'une cheminée percée d'ouvreaux, fermée à sa partie supérieure, et communi-

quant par le bas à un carneau de tirage commun à toute une série d'appareils. Autour de cette cheminée on place, à mesure que le tas s'élève, un manteau de 20 à 24 pouces d'épaisseur, formé de fragments de quartz ou d'argile réfractaire cuite, d'environ 2 pouces cubes de volume. On ménage en outre sur la sole des carneaux étroits pour régler le courant d'air (cette disposition est identique à celle décrite page 50 et représentée fig. 20). Pour donner à l'enveloppe des substances réfractaires une épaisseur uniforme et éviter que, pendant le chargement de la meule, les fragments du minerai ne se mêlent à ceux de quartz ou d'argile cuite, on se sert d'un déversoir cylindrique en forte tôle de fer, que l'on place concentriquement à la cheminée et que l'on élève peu à peu à mesure que le chargement s'effectue. Lorsque cette opération est terminée, on enlève le gabarit et l'on recouvre le tas d'une couche épaisse de menu grillé. Si l'on voulait obtenir la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique, ce qui, du reste, serait onéreux à cause de la grande quantité d'air dans laquelle le gaz acide est dilué, il faudrait terminer le carneau de tirage, commun à l'ensemble des aires, par une chambre en plomb et une cheminée. Si, au contraire, on voulait se borner à condenser la portion d'acide sulfureux oxydée par cataclysme, on pourrait établir à l'extrémité du carneau souterrain une chambre maçonnée, en briques de scories (1) par exemple,

(1) A l'usine de Freiberg, les briques de scories sont faites des crasses provenant des fourneaux à réverbère de fusion; on en fabrique de différentes formes et grandeurs de la façon suivante : le fondeur aligne les unes à côté des autres, devant le fourneau, des formes faites de plusieurs pièces ou plaques rapportées; l'ouvrier tire, à l'aide d'un rable, les scories qui, d'un poids spécifique moindre que le produit métallique, surnagent, et amène les plus pures dans les moules, où il les laisse se solidifier. Ces briques doivent être maçonnées lorsqu'elles sont encore chaudes; car,

divisée en plusieurs compartiments par des grillages en fil de plomb et débouchant dans une cheminée. Le sol de cette chambre devrait être couvert de plaques en plomb soudé et s'élevant contre la paroi verticale, sur environ 6 à 8 pouces de hauteur, pour former un bassin.

Pour condenser aisément l'acide sulfurique formé par l'action catalytique, il faudrait maintenir humides ces cloisons en treillis de plomb en y faisant couler de l'eau. La solution acide recueillie dans la cuve en plomb et amenée à l'extérieur par un conduit de même métal, serait repassée dans la chambre à acide autant de fois qu'il serait nécessaire pour l'amener à un degré convenable de saturation, afin d'éviter l'opération coûteuse d'une concentration par la chaleur.

La disposition la plus convenable pour les stalles est celle que nous avons indiquée plus haut (page 339). Elle est applicable aussi bien aux stalles simples qu'aux doubles.

La fig. 35 représente une des deux stalles doubles juxtaposées, construite en 1855 à l'usine de fusion de Halsbrück, près de Freiberg, dans le but d'obtenir la transformation en acide sulfurique de l'acide sulfureux qui se dégage lors du grillage de la matte crue. Ces stalles sont construites en briques de scories et consolidées par des ancras en fer. Elles communiquent avec un canal de faible longueur terminé par une cheminée de 32 pieds de haut. La disposition est dans l'ensemble analogue à celle décrite plus haut (page 56) et représentée fig. 23. La seule différence consiste en ce que les produits volatils du grillage, au lieu de se dégager directement dans l'atmosphère, s'échappent par un carneau central muni d'un grand nombre d'ouvreaux,

comme elles contiennent beaucoup d'oxyde ferreux, si elles étaient extraites des moules et abandonnées à un refroidissement brusque, elles se fendilleraient et seraient mises hors de service.

et de là sont amenés dans le canal commun maçonné, muni d'une cheminée.

Les dimensions intérieures de chacune des stalles sont 18 pieds de long sur 12 pieds de large ; elles peuvent contenir 1,500 quintaux de matte crue en fragments de cassage peu volumineux ; le tas, recouvert d'une couche compacte de menu grillé, reçoit une des deux formes indiquées en *a* et *b*, fig. 35. Les deux stalles symétriques ont un carneau de dégagement commun *c*, fermé à sa partie supérieure par une voûte *e*, munie elle-même d'une couverture *d*. Les dimensions du carneau sont intérieurement : 12 pieds de long, 15 pieds de large, et 22 pieds de profondeur, en y comprenant celle du canal souterrain *f*, dont la hauteur est de 8 pieds. Les longs côtés du carneau sont, depuis la sole *g* des stalles jusqu'à la voûte *e*, maçonnés de façon qu'entre chaque moellon il reste un espace libre de 12 pouces de haut sur 3 pouces de large. Ces ouvertures peuvent être fermées par des briques, lorsque la stalle n'est pas occupée. Le carneau de dégagement est divisé, sur toute la longueur, en deux parties égales par une cloison maçonnée *h*, de 1 pied d'épaisseur, qui se prolonge vers le bas jusqu'au conduit commun. La maçonnerie de cette cloison est supportée par deux voûtes qui reposent elles-mêmes sur trois supports en forme de voussoirs de 2 à 3 pieds de large. L'un de ces piliers voûtés est indiqué en *m* (fig. 35) ; c'est celui du milieu, et sa largeur est de 2 pieds. Cette disposition laisse ouvert l'espace nécessaire au passage des gaz et des vapeurs, des stalles dans le carneau de tirage. Pour placer l'acide sulfurique qui se dégage, pendant le grillage, dans les conditions voulues pour sa transformation en acide sulfurique aux dépens de l'air, on dispose contre la paroi du carneau de dégagement, c'est-à-dire à la partie postérieure de la stalle, une cloison *n* d'environ 20 pouces d'épaisseur, formée de fragments de quartz. On place les plus gros fragments vers les ouvreaux du mur de fond, et vers le devant, on dispose ceux dont le

volume ne dépasse pas 2 pouces cubes. On élève cette cloison à mesure qu'on charge la matière à griller, et pour lui donner une épaisseur uniforme, on place, à 20 pouces du mur postérieur, une forte tôle de fer qui détermine la séparation des deux substances, et qu'on élève verticalement à mesure du chargement.

On recouvre les substances à griller, ainsi que les fragments de quartz, d'une couverture de menu grillé, d'environ 6 pouces d'épaisseur, et assez compacte pour contraindre les produits volatils du grillage à traverser la couche de fragments quartzeux.

La proportion d'acide sulfureux transformé en acide sulfurique par catalytisme, lors du grillage des substances métalliques en tas ou en stalles, peut être considérable lorsque toutes les conditions nécessaires sont remplies. Ces conditions sont les suivantes :

1°) L'acide sulfureux produit doit, avant d'atteindre la substance de contact, se mêler bien complètement avec une quantité d'air suffisante, sans que toutefois la proportion de celui-ci soit trop forte. Lors du grillage en tas ou en stalles, l'acide sulfureux est généralement dilué dans un excès d'air; souvent celui-ci entre pour 80 p. % dans la masse des produits volatils.

2°) La substance qui produit l'action catalytique doit, autant que possible, offrir, au contact des gaz, des surfaces étendues et rugueuses. Les fragments de quartz ou d'argile cuite ne doivent donc pas être d'un volume trop considérable; ils ne doivent pas non plus être trop ténus, car dans ce cas ils ne laisseraient plus entre eux des interstices suffisants pour le passage des gaz. La dimension qui paraît la plus convenable est un volume d'environ 2 pouces cubes.

3°) La substance de contact doit, lorsque le grillage est en pleine marche, posséder au moins une température rouge oncé; les produits volatils doivent donc transmettre une chaleur suffisante pour chauffer jusqu'à ce point les fragments de quartz ou d'argile.

40) Pour que les produits volatils possèdent la température élevée exigée par la condition précédente, il faut que l'oxydation se produise avec une certaine énergie. Pour cela, il faut que la venue d'air dans le tas de grillage ne soit ni trop faible, ni trop active.

50) Il faut encore que les gaz n'aient pas à parcourir un circuit trop long, ni à subir de refroidissement avant d'atteindre les substances qui déterminent l'action catalytique. En un mot, les meules de grillage ne doivent pas avoir, pour une hauteur donnée, un diamètre trop considérable, et la longueur des stalles doit être bien proportionnée à leur largeur.

Lorsque toutes ces conditions sont remplies, la plus grande partie de l'acide sulfureux qui se produit pendant le grillage se transforme en acide sulfurique, tandis que le soufre, l'arsenic ou le sous-oxyde d'arsenic s'échappent à l'état d'acide sulfureux et d'acide arsénieux. On a fait en grand à l'usine Muldner, près de Freiberg, l'essai du grillage en meule de la matie crue avec condensation des acides du soufre. Le tas était muni d'une cheminée centrale et de carneaux de tirage suivant la disposition indiquée fig. 20. La cheminée, munie d'ouvreaux, était entourée, depuis la sole jusqu'au sommet de la meule, d'une enveloppe de 20 pouces d'épaisseur formée, de fragments de quartz. Lorsque le grillage eut été depuis quelque temps en marche régulière sous un courant d'air modéré, c'est-à-dire avec les ouvreaux d'entrée d'air fermés en partie, on extraya de la cheminée centrale, à l'aide d'une forte machine aspirante, quelques pieds cubes des produits volatils qui furent amenés sur une solution potassique susceptible d'absorber les acides sulfureux et sulfurique. On fit de cette façon deux prises d'essai. Les solutions furent ensuite analysées pour déterminer la proportion des deux acides. Les poids relatifs de l'acide sulfurique et de l'acide sulfureux étaient dans un cas comme 24,7 : 1 et dans l'autre comme 30 : 1. Lorsque le courant d'air était violent, c'est-à-dire lorsque les carneaux de tirage

ménagés sur la sole étaient plus ouverts, la proportion du poids de l'acide sulfurique et de l'acide sulfureux recueilli était comme 1 : 4,3. Dans une autre meule munie d'une cheminée, mais non de substance de contact, les poids d'acide sulfurique, formé sous l'influence catalytique des substances soumises au grillage (voir page 186), et de l'acide sulfureux se trouvaient être comme 1 : 8,7.

Dans le cours d'une campagne de grillage qui dura 9 semaines, et qui fut faite à l'usine de Halsbrück avec les nouvelles stalles que nous avons décrites ci-dessus, on analysa, de temps en temps, les gaz qui se dégageaient, et l'on constata les résultats suivants : au début du grillage, lorsque l'oxydation était très-active, la substance de contact encore trop froide et le dégagement d'acide sulfureux abondant, le poids de l'acide sulfurique et celui de l'acide sulfureux produits étaient entre eux comme 1 : 1,8. Vers le milieu de l'opération, lorsque l'oxydation était moins active et la substance de contact plus chaude, la proportion de l'acide sulfurique à l'acide sulfureux fut de 1 : 0,9. A la fin du grillage, lorsque la surface du tas commençait à se refroidir, que le dégagement des produits volatils n'était plus que faible, et que la substance de contact commençait à perdre la température rouge, la quantité d'acide sulfurique était à celle d'acide sulfureux comme 1 : 2,1.

En ouvrant la meule, on put constater que le traitement de la matte était aussi satisfaisant que dans les stalles non munies de carneaux (voir fig. 23), et qu'il suffisait d'un second feu (voir page 182) pour obtenir un grillage parfait. On pourrait, pour cette opération, remplacer les fragments de quartz par des débris de matériaux en argile réfractaire.

En ce qui concerne la séparation de l'acide sulfurique de l'acide sulfureux et des autres produits volatils du grillage par l'emploi des cloisons en treillis de fils de plomb maintenus humides (voir page 344), ainsi que la transformation complète de l'acide sulfureux en acide sulfurique et la concentration de ce dernier, les expériences nécessaires n'ont pu encore être faites.

A l'usine d'Amfreville, près de Rouen, où les frères Tissier (1) fabriquent l'aluminium sur une grande échelle, les vapeurs qui se dégagent lors de la préparation du chlorure d'aluminium sont absorbées à l'aide d'une disposition particulière. Entre le canal de dégagement des vapeurs acides et la cheminée, on a disposé un fourneau semblable à ceux usités pour la cuisson de la chaux. Les vapeurs acides entraînées par le tirage de la cheminée pénètrent de l'un des côtés de ce fourneau, tandis que de l'autre arrive la flamme d'un foyer spécial destiné à porter la chaux à une température suffisante pour déterminer l'absorption parfaite des produits volatils. Les inventeurs de ce procédé pensent qu'il pourrait s'appliquer dans les fabriques de soude pour l'absorption des vapeurs d'acide muriatique.

Nous avons démontré plus haut par des essais de laboratoire (page 103, au n° 13) que l'acide sulfureux mêlé d'air et amené en présence de la chaux, portée à une température élevée, se transformait par une action catalytique en acide sulfurique qui, s'unissant à la chaux, formait du sulfate calcique. On pourrait donc admettre que l'application de la chaux à la condensation des produits volatils du grillage, lorsqu'ils sont riches en acides sulfureux, pourrait être avantageuse dans les usines où le gypse possède une certaine valeur. Des expériences dans ce sens doivent être entreprises sous peu aux usines de Freiberg.

Un autre moyen d'éviter l'altération de la végétation par les produits volatils du grillage, repose sur le principe suivant :

c. — L'ACIDE SULFUREUX EN PRÉSENCE DU GAZ SULFIDE HYDRIQUE DONNE LIEU A LA FORMATION DE SOUFRE ET D'EAU.

Cette propriété peut être appliquée utilement, lorsqu'il est possible de produire le sulfide hydrique en grande

1) *Cosmos*. Vol. VII, page 665.

masse. On emploie pour cela les produits bruts essentiellement composés de sulfures de fer et l'acide sulfurique que l'on obtient à bas prix par l'oxydation de l'acide sulfureux résultant du grillage. On peut employer, par exemple, la matte dont la composition est exprimée par $\text{FeS}^2 \text{FeS}$ (voir page 86). Lorsque ce produit ne contient pas une proportion trop forte de sulfures plombique ou zincique, en l'attaquant par de l'acide sulfurique étendu de 8 parties d'eau, on détermine le dégagement d'un mélange de sulfide hydrique et d'hydrogène. Ces gaz, mêlés pour plus de facilité avec une certaine proportion de vapeur d'eau, sont amenés dans un canal maçonné où ils se réunissent aux produits volatils du grillage, quelque peu refroidis par leur parcours dans le carneau. Dès que le mélange des gaz et vapeurs est parfait, l'oxygène de l'acide sulfureux se porte sur l'hydrogène du sulfide hydrique pour former de l'eau, tandis que le soufre des deux composés se sépare à l'état de corps simple, extrêmement divisé et humide; enfin, l'excès d'hydrogène se dégage. Cette réaction est exprimée par la formule $\text{SO}^2 + 2\text{HS} = 3\text{S} + 2\text{HO}$: il faut donc mettre en présence deux équivalents de sulfide hydrique pour un équivalent d'acide sulfureux. Les produits de la décomposition sont condensés par refroidissement dans une chambre spacieuse, munie d'une cheminée. Ce produit forme ce qu'on appelle un lait de soufre. L'acide sulfurique qui pourrait exister dans les produits volatils du grillage serait également condensé par la vapeur d'eau; quant au sulfide hydrique, il ne détermine aucune décomposition de cet acide.

La production, sur une grande échelle, du sulfide hydrique peut se faire aisément à l'aide de la matte crue, lorsque celle-ci ne contient pas une trop forte proportion de sulfures métalliques étrangers. L'action nuisible résultant du dégagement éventuel de l'arséniure hydrique peut être aisément prévenue à l'aide d'appareils convenables. Enfin, on produit par cette méthode une forte quantité de vitriol de fer, et l'on peut concentrer dans le résidu tout l'argent, le

civre et le plomb que renferme la matte. Cependant, le procédé ne peut être appliqué avantageusement aux opérations métallurgiques que dans certaines circonstances particulières, lorsque, par exemple, on a à traiter du minerai ou des produits bruts très-riches en argent, et que l'on a à craindre des pertes considérables par volatilisation.

En effet, la décomposition de l'acide sulfureux exige une trop forte quantité de sulfide hydrique pour que ce procédé soit d'une pratique générale. Ainsi, la transformation de l'acide sulfureux produit par le grillage de 100 quintaux de matte crue nécessiterait la mise en solution dans l'acide sulfurique étendu d'une quantité double du même produit.

Un dernier procédé de condensation de l'acide sulfureux résulte de la réaction suivante :

d. — LORSQUE L'ACIDE SULFUREUX SE TROUVE EN PRÉSENCE DE CHARBONS INCANDESCENTS, IL SE TRANSFORME EN SOUFRE EN DONNANT LIEU A LA PRODUCTION D'ACIDE CARBONIQUE.

Cette réaction paraît devoir s'appliquer très-simplement à la condensation de l'acide sulfureux produit par le grillage au four à réverbère; ainsi, l'on pourrait peut-être amener à leur sortie du rampant, sur du menu charbon ou du menu coke incandescent, les produits volatils du grillage mêlés à ceux de la combustion dans le foyer. Ces substances consistent, comme on le sait, en acide carbonique, vapeur d'eau, azote, une grande quantité d'air indécomposé, plus une petite proportion de vapeurs de divers corps, enfin, de l'acide sulfureux. Celui-ci se transformerait en vapeurs de soufre aisément condensables, tandis qu'une partie de l'acide carbonique fournirait de l'oxyde carbonique sans qu'on ait à craindre la formation de sulfure de carbone.

On a fait à Freiberg l'essai en grand d'un procédé basé sur cette réaction, et voici la manière dont on opéra: on mit le rampant d'un fourneau de grillage à réverbère du modèle anglais, chauffé au gaz, en communication avec un

réducteur formé d'un foyer du même modèle que les générateurs de gaz combustibles, à courant d'air naturel. Tous les produits volatils s'échappant du fourneau de grillage étaient amenés dans le cendrier fermé, placé en dessous de la grille, en briques réfractaires, du réducteur. Ces gaz devaient donc traverser l'appareil de réduction pour gagner ensuite un condensateur souterrain muni d'une haute cheminée. Le réducteur préalablement allumé était ensuite rempli jusqu'à une hauteur convenable avec du coke en fragments d'un certain volume. La combustion, alimentée par l'air indécomposé qui traversait le récipient de grillage, était assez active pour porter le combustible à la chaleur blanche à proximité de la grille, tandis qu'à la partie supérieure de la charge où se faisait la transformation de l'acide carbonique en oxyde de carbone, la température dépassait le rouge tout à fait sombre. L'expérience faite avec du coke dont les scories étaient peu fusibles, put marcher convenablement sans aucune espèce de perturbation dans la marche du grillage; cependant elle ne fut prolongée que pendant deux jours, car après ce laps de temps la température était tellement élevée dans le condensateur, que la condensation du soufre devenait impossible.

Quoi qu'il en soit, pendant le cours de l'expérience, on put s'assurer, en soumettant à l'analyse les gaz extraits du réducteur, que la transformation de l'acide sulfureux en soufre s'effectuait réellement. A différentes époques de l'opération, on recueillit sur une solution de potasse d'assez grandes quantités de produits volatils. Cette solution fut ensuite additionnée de chlorure hydrique, puis traitée par le chlore et analysée après refroidissement. On ne constata que des traces d'acide sulfurique qui pouvaient provenir, soit d'une petite quantité d'acide sulfureux, soit de vapeur de soufre; les gaz extraits du réducteur étaient, du reste, complètement exempts d'odeur piquante. Les gaz essayés ne contenant pas de vapeur de soufre, on dut supposer que ce métalloïde s'était combiné au métal des tubes en fer de l'as-

pirateur; en démontant l'appareil, on put s'assurer que cette hypothèse était vraie. L'extrémité du tuyau de fer était fondue sur environ 6 pouces de longueur, et l'orifice nouvellement formé était recouvert intérieurement de sulfure de fer.

Cette expérience a démontré qu'on pouvait opérer la réduction de l'acide sulfureux par le charbon sans nuire à la marche du grillage. Cependant, on n'a pas encore mis ce procédé en pratique en disposant d'un appareil de condensation plus spacieux, parce que le grand excès d'air indécomposé qui accompagne les produits volatils du grillage, entraîne une consommation de combustible trop considérable dans le réducteur. Cette consommation s'élevait à 48 scheffels par 24 heures, soit par heure 2 scheffels, ou environ 1.6 quintal de coke. Le haut prix du coke aux usines de Freiberg entraînait à une dépense que ne pouvait couvrir la valeur du soufre condensé, qui, sali par de l'arsenic, eût été difficile à purifier.

II. — Condensation des produits volatils du grillage, moins difficiles à condenser que les précédents.

Les produits volatils du grillage, qui appartiennent au second des groupes que nous avons formés, en nous fondant sur le degré de difficulté que présente leur condensation, comprend : le soufre, l'arsenic, le sulfure d'arsenic, l'acide arsénieux, le sous-oxyde arsénique, le mercure, le sulfure de mercure, le zinc, l'oxyde zincique qui se forme par l'oxydation des vapeurs de zinc, le sulfure de plomb, l'oxyde plombique formé par l'oxydation des vapeurs du sulfure plombique ordinairement uni à l'acide sulfurique ou à l'acide carbonique; le sulfure d'antimoine, l'acide antimonieux, l'acide molybdique, l'oxyde argentique, et

divers chlorures métalliques, tels que le chlorure ferrique, les chlorures de cobalt, nickel, zinc, cadmium, plomb, bismuth, cuivre et argent.

A. — DE LA CONDENSATION DES CORPS A L'ÉTAT DE VAPEURS, QUI SE DÉGAGENT LORS DU GRILLAGE AU FOURNEAU A RÉVERBÈRE, A L'EXCEPTION DE L'ACIDE ARSÉNIEUX ET DU MERCURE.

Tous ces corps du second groupe, dont nous exceptons le soufre qui, ordinairement, se dégage à l'état d'acide sulfureux, l'acide arsénieux et le mercure, peuvent en général être condensés, en même temps que les substances pulvérulentes entraînées mécaniquement, dans des chambres de condensation adjointes aux fourneaux de grillage (voir fig. 1, à 8). Cependant, lors du grillage au fourneau à réverbère, il arrive parfois que les appareils sont insuffisants pour déterminer une condensation aussi complète qu'il serait à désirer, ainsi que le témoigne la perte en métal que l'on observe dans ce cas. Les causes qui font que les chambres de condensation ne suffisent pas pour éviter complètement certaines pertes par volatilisation, sont les suivantes :

1° Les produits volatils du grillage arrivent dans le condensateur mêlés à ceux de la combustion dans le foyer, et dilués dans une grande masse d'air indécomposé; par suite, la vitesse du courant de vapeurs est trop forte.

2° Les produits de la combustion qui pénètrent dans le condensateur y élèvent la température à un tel degré, que la condensation de certaines vapeurs y devient impossible. Cet effet est d'autant plus sensible que le récipient est moins vaste et qu'il n'est pas souterrain.

3° Les corps qui n'ont pu se condenser sont entraînés, à l'état de vapeurs, dans l'atmosphère par le courant de gaz.

Depuis longtemps déjà, on cherche à perfectionner et à compléter les moyens de condenser les produits volatils du grillage qui renferment des substances utiles. Plusieurs pro-

cedés ont été proposés dans ce but , et quelques-uns même ont été soumis aux épreuves de la pratique ; leur description se trouve dans divers recueils périodiques, et Kerl (1) les mentionne dans son traité de métallurgie. Toutefois, les résultats obtenus par ces nouveaux procédés laissent tous encore beaucoup à désirer.

En Angleterre, notamment , on a établi les fourneaux à réverbère de grillage et de fusion, en communication avec un long carneau souterrain à large section, terminé par une cheminée élevée. Ensuite, on a mélangé les produits volatils du fourneau à réverbère de fusion avec de la vapeur d'eau, et l'on a cherché à condenser le mélange des vapeurs par une pluie d'eau froide. On a conduit les produits volatils dans de longs carneaux , ou dans des chambres remplies en partie de fragments de coke, etc. On projetait dans le carneau de condensation de l'eau très-divisée, ou bien on la faisait tomber en forme de pluie. Pour éviter de ralentir le tirage du fourneau, on a essayé d'aspirer, à l'aide d'un ventilateur, les produits volatils que l'on conduisait ensuite dans les appareils de condensation ; ou bien on a placé dans la cheminée un petit fourneau à vent pour activer le tirage. Toutes ces dispositions n'ont pas amené la condensation complète des vapeurs dont le dégagement était abondant, notamment des fumées de plomb. Néanmoins, les longs carneaux terminés par une cheminée élevée sont encore les meilleurs appareils de condensation que l'on ait mis en pratique.

Le procédé de lavage des fumées pour la séparation des particules solides qu'elles contiennent, qui a été pratiqué avec beaucoup de succès aux environs de Newcastle (2), pourrait, sans doute, être appliqué à la condensation des produits volatils du grillage. Cette disposition consiste particuliè-

(1) *Handbuch der Metallurgischen Hüttenkunde*, t. I, p. 177.

(2) *Bulletin de la Société d'encouragement*, mars 1855, page 163.

rement à réunir toutes les fumées des fourneaux et des générateurs de vapeurs d'une usine, à l'aide d'un long canal maçonné, à large section, communiquant avec une cheminée unique. Ce canal forme dans un plan vertical une série de coudes à angles droits, de façon que le courant des produits volatils qui entraîne avec lui les particules fuligineuses de carbone très-divisé, soit contraint d'effectuer une série d'ascension et de descente, pour atteindre la cheminée. Chacun des tronçons descendant des syphons successifs formés par le canal, est muni, à sa partie supérieure, d'un réservoir peu profond dont le fond en métal est percé de petits trous, en forme de pomme d'arrosoir. L'eau qui est amenée continuellement par des pompes tombe en forme de pluie sur le courant de fumée; elle se rassemble sur le fond imperméable du canal, et s'écoule par un trop-plein lorsqu'elle atteint un certain niveau. Elle est ensuite reprise par les pompes qui l'élèvent de nouveau.

La pluie d'eau ne contrarie pas le tirage de la cheminée; au contraire, comme dans sa chute elle se meut dans le même sens que le courant des produits volatils, elle facilite la circulation de ceux-ci. Toutes les particules solides entraînées par le courant sont retenues par l'eau sur le fond du carneau, d'où on les retire de temps en temps sous la forme de noir de fumée. Si cet effet se produit si complètement sur les particules fuligineuses d'un poids spécifique très-faible, il devrait à plus forte raison se produire sur les particules des substances métallifères qu'entraîne le courant des gaz qui s'échappent d'un fourneau de grillage. Appliqué à la condensation des produits volatils du grillage chlorurant, qui renferment des chlorures plus ou moins solubles dans l'eau, tels que ceux de cobalt, nickel, cuivre, etc., ce procédé exigerait que l'on fit passer les eaux de condensation, avant de les repomper, à travers un filtre de sable sur lequel on placerait de temps en temps de la chaux caustique.

Danilow (1) a donné la description des procédés de condensation employés aux usines de l'Altai; ce travail contient des renseignements très-utiles sur les dimensions des appareils mis en usage.

D'autre part, Markus (2) a proposé, pour condenser la poussière, d'amener les produits volatils, à l'aide d'un tuyau de fonte, dans une chambre où ils se trouveraient mêlés à de l'eau, de façon que les particules solides les plus lourdes se déposeraient et que les gaz solubles seraient absorbés. Ce procédé exigerait la fermeture hermétique du fourneau de grillage ou de fusion et le refoulement dans l'appareil de condensation des substances à condenser.

Patera (3) a fait des essais en petit sur l'emploi des agents chimiques pour la condensation des vapeurs métalliques qui se dégagent lors du grillage des minerais, particulièrement des substances argentifères. Le grillage s'effectuait dans un moufle, et les produits volatils étaient amenés dans une série de flacons de Woulf dont le fond était recouvert de fragments de quartz de la grosseur d'un pois, afin de multiplier les surfaces. Dans le premier flacon on amenait, suivant la nature des produits du grillage, de l'acide hypo-azotique ou du sulfide hydrique, ensuite de la vapeur d'eau. Les produits volatils du grillage d'un minerai de speis de la mine Elias, à Joachimsthal, contenant 8 à 10 marcs d'argent au quintal, additionné de sel marin, consistaient essentiellement en acide sulfureux et en chlorures volatils contenant des particules métalliques en suspension. Avec un courant d'acide hypo-azotique gazeux, les fumées d'abord grisâtres devenaient rouges et laissaient rapidement se déposer un précipité blanc. Ce dépôt était surtout abondant dans le pre-

1) *Bergwerksfreund*, tome XVI, page 321, etc.

(2) *Oesterreichische Zeitschrift für Berg-und Hüttenwesen*. 1854 n° 33.

(3) *Ibid.*, 1854, n° 40, page 313.

mier flacon, il était très-faible dans le troisième, et il n'en existait que des traces dans les suivants. Les produits recueillis consistaient en acide sulfurique, chlorure argentique et sulfate plombique. Lorsque l'on employa le sulfide hydrique comme réactif, la fumée prit une teinte jaune par le soufre mis en liberté, qui se déposa en forte proportion dans le premier flacon. Ce soufre, mis en solution par la soude caustique, laissa un résidu noir insoluble, formé de sulfures argentique et plombique, et d'un peu de sulfure de fer. Le résultat de ces expériences prouve que l'on peut, à l'aide d'agents chimiques convenables, obtenir une condensation des métaux volatilisés pendant le grillage. Ces agents peuvent également servir pour exécuter simultanément la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique ou en soufre. Il reste cependant à trouver un appareil convenable pour rendre possible l'application de ce procédé.

Les chambres souterraines et les carneaux terminés par de hautes cheminées sont de beaucoup préférables aux chambres ordinaires, établies au-dessus ou contre les fourneaux à réverbère, en ce que avec les premières les gaz circulent lentement et se refroidissent beaucoup plus complètement que dans les secondes. Cependant ces dispositions laissent encore à désirer dans certains cas, lorsque, par exemple, il s'agit de condenser des chlorures métalliques. Dans les usines où le combustible est à bas prix et où l'on n'a à recueillir, lors du grillage, ni de l'acide arsénieux, ni du mercure, le procédé le plus simple pour condenser les métaux utiles volatilisés et pour éviter, en même temps, l'action nuisible de l'acide sulfureux sur la végétation, serait celui que nous avons indiqué plus haut (page 351), et qui consiste à transformer l'acide sulfureux en soufre. En effet, si l'on pouvait, sans troubler la marche de l'opération, amener à travers le réducteur les produits volatils du grillage, les métaux volatilisés se déposeraient avec les résidus de la combustion, à l'exception cependant des chlorures métalliques.

B. — DE LA CONDENSATION DES VAPEURS D'ACIDE ARSÉNIEUX QUI SE DÉGAGENT LORS DU GRILLAGE AU FOURNEAU A RÉVERBÈRE OU A MOUFLE.

Lors du grillage des arséniures et des sulfo-arséniures métalliques au fourneau à réverbère ou à moufle, il se forme de l'acide arsénieux qui se dégage. On cherche à condenser ces vapeurs aussi complètement que possible à l'aide d'appareils spéciaux, non-seulement parce que ce produit présente une certaine valeur, mais encore parce que, lancé dans l'atmosphère, il se déposerait aux environs de l'usine, et ses effets toxiques seraient à craindre. Quelquefois aussi on grille des arséniures de fer ou des pyrites arsénicales dans le but spécial de produire de l'acide arsénieux. Dans ce cas, la forme du fourneau de grillage n'est pas indifférente, surtout relativement au mode de chauffage. Un fourneau à réverbère qui serait très-convenable pour le grillage de la plupart des minerais, le sera rarement lorsqu'il s'agira de griller des arséniures ou des sulfo-arséniures. Dans ce cas, les conditions essentielles sont de recueillir l'acide arsénieux pur et d'effectuer la condensation de ce produit aussi complètement que possible.

Si le grillage s'effectue dans un fourneau à réverbère chauffé par un combustible solide flambant, construit de façon que la flamme du foyer pénètre dans le récipient de grillage, on ne peut éviter que l'acide arsénieux ne soit sali par des cendres, des fumées, etc. Lorsque ensuite on soumet l'acide arsénieux à une seconde sublimation, il subit, par l'action de ces substances carbonifères, une réduction partielle. Enfin, la présence, dans le condensateur, des produits volatils de la combustion, y élève la température et augmente la vitesse du courant du gaz. L'une et l'autre de ces circonstances nuisent à la parfaite condensation des fumées arsénicales.

Si l'on emploie un fourneau à réverbère chauffé à l'aide

d'un combustible gazeux (voir fig. 8), on a moins à craindre que l'acide arsénieux ne soit sali par des fumées : on peut même éviter qu'il ne le soit par des poussières de minerais enlevées mécaniquement ; mais les vapeurs d'acides arsénieux, mêlées aux produits très-chauds de la combustion, entraînées par un courant très-vif et diluées dans une grande quantité de gaz, ne seront que très-incomplètement condensées.

Les fourneaux à moufle dans lesquels le récipient de grillage est chauffé par ses parois inférieures et latérales sont des plus convenables pour le grillage qui nous occupe. Dans cet appareil, les produits de la combustion ne se trouvent pas en contact avec l'acide arsénieux, tandis que la flamme qui a chauffé le moufle s'échappe par une cheminée spéciale. L'acide arsénieux mélangé seulement à l'azote de l'air, qui a servi à l'oxydation et à l'excès d'air indécomposé, pénètre lentement dans le condensateur dont la température n'est que peu élevée, et se trouve ainsi placé dans les circonstances les plus favorables à la condensation.

On ne peut employer que le bois pour chauffer les fourneaux à réverbère ordinaires dans lesquels les produits volatils de la combustion d'une substance solide flambante pénètrent dans le condensateur avec l'acide arsénieux. Dans le fourneau à réverbère chauffé à l'aide d'un mélange gazeux combustible, on peut utiliser le coke, la houille maigre ou un mélange de diverses substances combustibles. Enfin, avec le fourneau à moufle dans lequel les produits gazeux de la combustion ne se trouvent pas en contact avec ceux du grillage, la meilleure matière de chauffage est la houille flambante de bonne qualité.

Si par suite des circonstances locales l'économie du combustible est le point principal à considérer dans le grillage, il faudra employer un fourneau à réverbère chauffé par des gaz ; si, au contraire, on cherche à obtenir la pureté parfaite de l'acide arsénieux, et si l'on peut

se procurer à bas prix de la houille de bonne qualité, il faut choisir un fourneau à moufle, quoique l'emploi de cet appareil entraîne nécessairement la consommation d'un excès de combustible.

Lorsqu'on emploie un fourneau à réverbère chauffé au bois et construit suivant le modèle anciennement usité (voir page 26), les dispositions spéciales exigées pour la condensation des vapeurs d'acide arsénieux, consistent en un canal maçonné, dont la section inférieure a 7 à 8 pieds de haut sur 5 à 6 pieds de large, et dont la longueur dépasse souvent plusieurs centaines de pieds.

La figure 36 représente cette disposition. Les vapeurs d'acide arsénieux mêlées parfois d'acide sulfureux et confondues avec les produits gazeux de la combustion du bois, sortent du récipient de grillage *a* par le canal vertical *b* et pénètrent en *c* pour gagner ensuite le carneau *d*. Celui-ci n'est point rectiligne et forme, au contraire, divers coudes destinés à diminuer la vitesse d'écoulement des gaz. Comme il est exposé sur toutes ses faces au contact de l'air, sa température reste assez basse pour déterminer le refroidissement et la condensation des vapeurs d'acide arsénieux. Ce canal débouche dans un petit bâtiment *e* construit en maçonnerie et contenant quelques chambres de condensation. Une cheminée *f* sert à la décharge dans l'atmosphère des produits volatils non condensés, dont la quantité est, du reste, très-faible. Pendant que le grillage est en marche, la cheminée *g*, qui communique avec la hotte surmontant l'ouverture de travail, est fermée par un tiroir aussi complètement qu'il est nécessaire pour éviter un tirage qui pourrait entraîner les vapeurs d'acide arsénieux par les interstices de la porte. Le carneau de condensation est muni, de distance en distance, d'ouvertures ménagées pour l'enlèvement de l'acide arsénieux condensé. Lors du grillage, ces ouvertures sont maintenues fermées par des portes en fer ou par un muraillement, et dans les deux cas les joints sont soigneusement lutés avec de l'argile.

Une disposition plus nouvelle, employée pour la condensation des vapeurs d'acide arsénieux, consiste en une haute construction, contenant de vastes chambres, appelée généralement tour de condensation. La figure 37 représente cette disposition. Les chambres y sont superposées dans 3 étages. Le fourneau de grillage A est celui décrit plus haut et représenté figure 11. Les produits volatils qui s'échappent par le rampant *a* doivent traverser toutes les chambres jusqu'à la dernière de l'étage supérieur, qui est munie d'une cheminée par laquelle les produits non condensés se répandent dans l'atmosphère.

Karsten (1) s'exprime comme suit sur la convenance de ce genre d'appareil : « Lorsque les chambres ont au moins » 10 à 12 pieds de long et de large, et environ 8 pieds de hauteur, et lorsqu'on en dispose 6 sur 3 étages, la condensation des vapeurs acides est tout à fait complète. Les » chambres ont sur les carneaux non-seulement l'avantage » de diminuer la vitesse du courant de gaz, mais encore » celui de présenter plus de facilité et moins de danger pour » les ouvriers, lors de l'enlèvement de l'acide arsénieux » condensé. »

Cette opinion n'est cependant pas adoptée unanimement par les métallurgistes. Ainsi Lampadius, qui, dans un mémoire très-intéressant sur les usines à arsenic (2), a publié les résultats de ses observations pratiques, n'admet pas que les chambres de condensation soient d'un emploi très-avantageux.

Des expériences ont fait voir, il est vrai, que la condensation des vapeurs d'acide arsénieux était plus complète dans les chambres que dans les longs carneaux ; mais ce résultat n'est dû, probablement, qu'à ce que les chambres étaient mises en relation avec un four de grill-

(1) *System der Metallurgie*, t. IV, p. 589.

(2) *Berg-und Huttenmannische Zeitung*. 1853, p. 761.

lage à moufle, dans lequel les produits volatils chauds de la combustion n'étaient pas mêlés à ceux du grillage. Il aurait été sans doute tout autre, si l'on eût amené dans les chambres les gaz chauds de la combustion, comme on le faisait dans les carneaux. Dans ces conditions, nous ne doutons pas que la condensation par le premier mode n'eût été moins complète que dans les conduits construits d'après l'ancienne méthode. Lampadius a proposé, pour le cas où le grillage s'effectuerait au fourneau à réverbère chauffé par des gaz combustibles, d'amener les produits volatils dans un canal précédant les chambres de condensation, et dans lequel, à l'aide d'un tuyau perforé, on ferait pleuvoir de l'eau. Ce procédé, analogue à celui dont nous nous occuperons en parlant de la condensation des vapeurs de mercure, mérite d'être étudié.

Il résulte des considérations que nous venons d'exposer que le point principal, en ce qui concerne la condensation des vapeurs d'acide arsénieux, est le mode de chauffage du fourneau de grillage. Lorsque les produits volatils de la combustion se mêlent à ceux du grillage, la condensation de ceux-ci exige des appareils plus vastes et plus aisés à refroidir que dans le cas où l'opération s'exécute dans un fourneau à moufle, les produits de grillage pénètrent seuls dans le condensateur.

C. — DE LA CONDENSATION DES VAPEURS DE MERCURE QUI SE DÉGAGENT, LORS DU GRILLAGE, DES MINÉRAIS MERCURIELS AU FOURNEAU A RÉVERBÈRE.

Le mercure chauffé au contact de l'air se volatilise sans s'oxyder, et les minerais dans lesquels il se trouve associé au soufre donnent, par le grillage, de l'acide sulfureux et des vapeurs de mercure qui se dégagent. Lors donc que ce métal se trouve dans un minerai, soit à l'état natif, soit à l'état de sulfure, sa séparation est d'autant plus facile, que

ses vapeurs sont aisément condensables. Le chlorure et le sélénure de mercure se volatilisent sans subir de modification bien marquée ; mais on en extrait aisément le métal en les décomposant à la chaleur rouge par du carbonate anhydre de potasse ou de soude.

A Idria (1), en Carinthie, le minerai dont on extrait le mercure renferme ce métal presque exclusivement à l'état de cinabre. Le grillage s'effectuait jadis dans un fourneau à cuve, mais depuis 1840 on se sert également de fourneaux à réverbère. D'après les renseignements dus à l'obligeance des fonctionnaires de l'usine d'Idria, ce nouvel appareil présente des avantages marqués sur l'ancien, qui ne convenait guère pour le minerai en fragments de faible volume. L'établissement renferme 8 fourneaux qui ne diffèrent pas essentiellement des fourneaux à réverbère ordinaires, ainsi que le font voir les figures 43, 44, 45 et 46, empruntées au travail spécial de M. Huyot.

On emploie comme combustible du bois assorti de 2/3 de hêtre et 1/3 de bois tendre. L'oxydation du soufre combiné au mercure et la combustion du bitume que contiennent les minerais, se font à l'aide de l'excès d'air qui traverse la grille *a* du foyer et se rend dans le récipient du grillage avec les produits gazeux de la combustion. Par suite, les portes de travail restent fermées pendant le grillage, excepté cependant au moment où l'on procède au retournement du minerai. On opère de cette façon afin de déterminer dans le fourneau un courant de gaz assez vif pour entraîner les vapeurs de mercure, l'acide sulfureux et les produits volatils de la combustion. Contre le foyer, dont elle est séparée par un petit mur, on ménage une légère dépression *c*, dans laquelle on fait tomber les mine-

(1) Voir le mémoire très-intéressant sur les mines et usines d'Idria, en Carinthie, dû à M. Huyot, *Annales des Mines*, série 5, tome V, page 7.

rais distillés que l'on évacue de temps en temps par une porte latérale. La sole *d* a 15 pieds de long sur 8,5 pieds de large ; elle est plane et formée de briques réfractaires. On ménage dans la voûte de chacun des deux fourneaux une ouverture *e* surmontée d'une trémie, et par laquelle on laisse tomber sur la sole le minerai à distiller. Cette ouverture est fermée par un tiroir que l'on manœuvre par un système de levier. Une hotte, communiquant à la cheminée principale, est établie à la partie antérieure du fourneau (fig. 44) ; elle sert à entraîner les vapeurs mercurielles qui peuvent se dégager par les portes pendant le travail, et à préserver les ouvriers de leur influence délétère. L'appareil de condensation est disposé comme suit : Les vapeurs de mercure mêlées à l'acide sulfureux et aux produits volatils de la combustion du bois et du bitume contenus dans le minerai, gagnent d'abord une cheminée en maçonnerie *f*. Elles pénètrent ensuite dans les tuyaux en fonte de fer *g g*, de 3 pieds de diamètre, et formés de plusieurs tronçons cylindriques bien ajustés. Au-dessus de ces tuyaux sont placés des chenaux en bois, munis de robinets et remplis d'eau ; celle-ci s'écoule constamment sur les conduits en fonte qu'elle refroidit. Les produits volatils, qui ont traversé les tuyaux *g*, arrivent dans un bâtiment contenant plusieurs chambres de condensation *h h*, d'où ils sortent ensuite par les tuyaux en fonte *i* semblables aux précédents. Par ces derniers conduits les vapeurs se rendent dans la première cheminée en *k*. Cette portion de la cheminée est divisée verticalement, par deux murs de 6 pouces d'épaisseur, en trois compartiments *l*, *m*, *n*, dans lesquels le courant des gaz doit circuler en s'élevant et s'abaissant successivement. Arrivées à ce point du circuit, les vapeurs de mercure sont presque complètement condensées, et il ne reste plus guère que l'acide sulfureux et les gaz produits par la combinaison, qui se dégagent dans l'atmosphère.

Quoique le fourneau à réverbère avec son appareil de condensation, tel que nous venons de le décrire, puisse

être considéré comme très-convenable, des essais nombreux ont été faits pour le perfectionner.

Voici ce que M. Huyot rapporte à ce sujet :

« On a commencé par modifier la chauffe et on en a » construit une d'après les principes usités en Bavière, aux » salines de Reichenhall. Le courant d'air destiné à alimenter » la combustion, au lieu de pénétrer dans le foyer par la » partie inférieure, arrive par la partie supérieure. Un mur » sépare le four de la chauffe et force la flamme à se re- » courber vers le bas avant de pénétrer sur la sole. Cette » disposition facilite le mélange de l'air non brûlé avec » les produits gazeux que donne la combustion du bois, et » peut par cela même restituer, par la combustion de ces » produits, la chaleur qu'ils avaient enlevée. Cette disposi- » tion, désignée en Autriche sous le nom de *Pultfeuerung*, » a fait donner au four auquel on l'a appliquée à Idria, le » nom de *Pultofen*.

Par suite de cette modification, le travail est devenu plus » rapide dans ce four; mais la quantité de bois brûlé aug- » mentait de telle façon que l'économie faite sur la main- » d'œuvre se trouvait compensée par la consommation plus » grande en bois.

» On a tenté aussi de séparer dans le four les produits » de la combustion de ceux de la distillation, dans l'espoir » de diminuer ainsi la quantité de mercure entraînée par » les gaz dans l'atmosphère.

» On a disposé une plaque en fonte sous laquelle circu- » laient les gaz provenant de la combustion, et le minerais » était chargé par-dessus. La plaque de fonte s'est gondolée » et a rendu impossible le travail avec le ringard. On a » tenté alors de remplacer cette plaque de fonte par des » plaques de porcelaine juxtaposées. Le mercure filtrait à » travers les joints et donnait des pertes considérables.

» On a fait aussi quelques expériences sur le diamètre le » plus convenable à donner aux tuyaux de condensation. » Il y a évidemment une limite supérieure que l'on ne peut

» dépasser. Si le diamètre des tuyaux est trop grand, l'eau
» froide, qui tombe constamment, ne refroidit qu'une
» certaine portion du courant gazeux, et il reste au centre
» du tuyau un cylindre de vapeurs qui conserve une tem-
» pérature très-élevée et échauffe les différents milieux dans
» lesquels il passe successivement. De là une perte plus
» grande, puisque les vapeurs mercurielles se condensent
» moins facilement. On a essayé si un plus grand nombre
» de tuyaux de moindre diamètre ne serait pas plus favo-
» rable à la condensation. On a construit, à cet effet, pour
» le four sur lequel on expérimentait, 10 tuyaux de 15
» pouces de diamètre (0^m,38). 6 de ces tuyaux conduisaient
» les vapeurs du fourneau à la chambre inférieure de
» condensation; 4 partaient de la chambre supérieure et la
» mettaient en communication avec la cheminée. Dans ce
» cas, les résistances au passage des vapeurs dans les
» tuyaux augmentant, on était obligé de brûler du bois
» dans la première chambre de condensation, afin d'ob-
» tenir un tirage plus énergique.

» Enfin, on a aussi essayé si, en plaçant les tuyaux de
» condensation sous l'eau, les vapeurs se condenseraient
» plus facilement. La condensation a mieux réussi en effet;
» mais si une fuite se déclarait dans les tuyaux, il fallait
» arrêter la marche du fourneau afin de visiter les tuyaux.

» Tous ces essais n'ont conduit à aucune modification
» dans les fourneaux à flammes, tels que nous venons d'en
» donner la description. »

Le travail du grillage des minerais mercuriels diffère de celui pratiqué sur les autres minerais contenant des sulfures métalliques, et que nous avons étudié dans les chapitres précédents de cet ouvrage.

Nous donnerons donc ici une courte description de cette opération. Nous nous occuperons ensuite de la condensation des produits que l'on en obtient.

On laisse tomber peu à peu par la trémie de la voûte 45 quintaux de minerai que l'on étend à l'aide d'un rable en

une couche de 5 à 6 pouces d'épaisseur. On ferme ensuite et on lute les portes de travail, et on allume sur la grille un feu de bois refendu en bûches de 3 pieds de long.

Lorsque l'incandescence s'est propagée sur la moitié antérieure de la sole, on laisse tomber quelque peu le feu, et à l'aide d'une pelle on retourne le minerai devenu rouge, de façon à amener à la surface la partie inférieure de la couche encore sombre, et réciproquement. Ce travail dure environ de 5 à 6 minutes. Lorsqu'il est terminé, on referme les portes, et l'on pousse le feu, en le soutenant jusqu'à ce que le minerai retourné soit redevenu rouge sur la moitié antérieure de la sole. Lorsque cet effet est atteint, on laisse de nouveau tomber le feu. On procède ensuite au chargement. Cette période du travail dure 20 minutes environ et se pratique comme suit. Après avoir ouvert les portes de travail, l'ouvrier, armé d'un rable, attire les minerais qui occupent le tiers antérieur de la sole, dans les cavités ménagées au-devant de celle-ci, où les substances achèvent d'abandonner le mercure qu'elles retiennent encore. Il retourne le minerai occupant le second tiers de la sole, et l'amène ensuite sur l'espace devenu vide par la manœuvre précédente. Les matières qui occupent le dernier tiers de la sole sont amenées de la même façon sur la portion du milieu. Enfin, la dernière zone est remplie par des minerais crus. Cette nouvelle charge est de 15 quintaux, et on l'introduit en deux portions. La première est étendue sur la sole, tandis que la seconde est laissée en forme de tas tel qu'il s'est formé par la chute des fragments hors de la trémie. Le chargement terminé, on ferme les portes, et l'on pousse le feu jusqu'à ce que la moitié antérieure de la sole ait repris la température rouge. On retourne les minerais occupant cette place, on referme le fourneau, on chauffe jusqu'au point précédemment indiqué; après quoi, on répète la manœuvre du chargement, en avançant d'abord les minerais qui se sont ressuyés dans la cavité ménagée entre le foyer et la sole.

Lorsque le fourneau est bien chauffé, l'espace de temps entre les charges successives est d'environ 3 heures pour le traitement des minerais à 1 p. o/o de teneur. La durée de l'opération augmente avec la teneur du minerai. Le fourneau est maintenu en activité d'une manière continue pendant six mois. On procède alors au nettoyage des tuyaux de communication. Celui des chambres ne se fait que tous les ans, c'est-à-dire après deux campagnes.

Les tubes de conduite sont, après une campagne, remplis de suie à un tel point que ces matières forment une couche d'environ 12 pouces d'épaisseur dans les parties les plus voisines du fourneau. Ces suies sont dues à ce que les minerais et surtout le bois de chauffage contiennent de l'humidité qui se transforme en vapeurs et se condense ensuite dans les tuyaux de conduite. L'eau provenant de cette condensation coule vers la partie inférieure des tuyaux et entraîne avec elle les particules charbonneuses de la flamme et celles de minerai qui ont été entraînées mécaniquement par le courant d'air; une portion de mercure condensé en forme de globules très-petits; une petite quantité de cinabre indécomposé; de l'idrialine, etc. Toutes ces substances forment une boue qui, avec le temps, prend de la consistance. Les suies, qui contiennent 40 à 50 o/o de mercure, sont soumises à une distillation dans un fourneau à retortes.

Dans les chambres de condensation, on recueille également un dépôt noir complètement imprégné de particules métalliques. Ces suies s'attachent en partie aux parois; mais leur dépôt principal se fait sur le fond même des chambres. On les appelle, à Idria, *stupp*, du mot slave *stupa*, poussière. D'après une analyse faite par nous en 1854, elles consistent en un mélange de mercure métallique, de sulfure de mercure, de particules de charbon et de cendres; d'une combinaison de carbone et d'hydrogène nommée Idrialine, et d'une petite quantité de sulfure de fer et de sélénium. La masse est très-humide par la présence de l'eau

condensée avec elle ; elle est séchée, puis roulée à l'aide de rables en bois sur une table inclinée en planches, jusqu'à ce qu'on ait exprimé tout le mercure susceptible d'en être séparé par cette opération mécanique. Les suies, qui contiennent environ 50 % de mercure, sont appauvries par cette opération jusqu'à la teneur de 15 à 20 %, et sont ensuite soumises à la distillation dans les fourneaux à retortes.

On peut établir comme suit la proportion de mercure condensé dans les divers compartiments de l'appareil de condensation, en tenant compte du métal contenu dans les suies :

0.6 %	dans la première cheminée ;
95.1 »	dans les tuyaux inférieurs et le premier étage des chambres de condensation ;
2.8 »	dans les tuyaux supérieurs et le second étage des chambres ;
1.5 »	dans le compartiment supérieur de la première cheminée.
<hr/>	
100.00	

D. — DE LA CONDENSATION DES VAPEURS MERCURIELLES QUI SE DÉGAGENT LORS DU GRILLAGE DES MINÉRAIS DE MERCURE AU FOURNEAU A CUVE.

A Idria, on emploie pour le traitement du minerai de mercure, outre le fourneau à réverbère que nous venons de décrire, les appareils suivants :

a) 4 fourneaux de tirage verticaux à marche discontinue, chauffés au bois. On y traite les minerais en fragments de toutes grosseurs, jusqu'à un pied cube de volume ; cependant on y passe spécialement les fragments dont le volume dépasse 4 pouces cubes. Ce fourneau a été décrit par Heron de Villefosse et Karsten. On lui donne le nom de fourneau Léopold.

b) 2 fourneaux de tirage verticaux à marche discontinue, chauffés au bois et construits en forme de fourneaux doubles. On les appelle fourneaux Franz. Ces fourneaux, qui ne diffèrent pas sensiblement des précédents, servent à traiter les minerais d'un volume inférieur à 2 pouces cubes.

c) Depuis 1850, on emploie également un fourneau de tirage vertical, chauffé au bois, pour le traitement des minerais en fragments d'un volume compris entre 2 et 4 pouces cubes. On a donné à cet appareil le nom de fourneau Hæhner, parce que son introduction à Idria est due à M. Hæhner, consul général de Saxe à Livourne. La construction de cet appareil est analogue à celle du fourneau à cuve employé en Styrie et en Carinthie pour le grillage du minerai de fer, et que nous avons décrit au premier chapitre (voir page 65).

L'appareil de condensation adjoint au fourneau consiste en plusieurs chambres, de même que ceux des autres fourneaux à cuve; il présente cependant cette différence qu'on y fait intervenir l'eau pour hâter le refroidissement. Voici, du reste, quelques détails sur la disposition du fourneau et de son condensateur :

Le fourneau a une section horizontale circulaire de 3 pieds 8 pouces de diamètre et une hauteur de 18 pieds. Il est construit en briques ordinaires revêtues intérieurement d'une chemise en briques réfractaires. Le massif intérieur de maçonnerie est percé d'ouvreaux pour le dégagement de l'humidité. Les figures 38, 39 et 40 empruntées à la notice de M. Huyot, représentent ce fourneau, ainsi que l'appareil de condensation qui lui est adjoint.

La grille *b* du fourneau *a* est formée de forts barreaux de fer espacés de 2 1/2 pouces au moins. Ces barreaux sont mobiles et peuvent être retirés lorsqu'on veut évacuer une partie de la charge grillée. La grille est inclinée afin de présenter une plus grande surface. En dessous se trouve un chemin de fer *c* sur lequel roulent les waggons servant au transport des minerais grillés.

L'appareil de condensation consiste en 6 chambres construites en maçonnerie. La partie supérieure des 5 premières chambres est formée d'un couvercle en fonte de fer sur lequel de l'eau froide coule continuellement. La sixième chambre sert de cheminée. Celle-ci est divisée en 2 compartiments *d* et *e* par des cloisons horizontales sur lesquelles on laisse également couler de l'eau froide. Chacune des 5 premières chambres a 18 pieds de haut. La circulation des gaz et vapeurs se fait par des ouvertures percées alternativement en haut et au bas des cloisons qui séparent les chambres. Ces cloisons sont faites de briques ordinaires recouvertes d'un plâtrage en mortier de chaux et sable. Le sol des chambres est formé d'argile fortement damée, recouverte d'une maçonnerie et d'une seconde couche d'argile, d'abord humide, et que l'on dame de temps en temps jusqu'à ce qu'elle soit parfaitement sèche.

Le sol est creusé vers le milieu des chambres en forme de rigoles, afin que le mercure condensé s'écoule dans les chenaux qui le conduisent dans un réservoir commun.

Le travail au fourneau Hæhner s'effectue comme suit :

Lors de la mise en feu du fourneau, on charge d'abord dans la cuve une certaine quantité de menu bois, puis de charbon de bois, enfin, un mélange de minerai et de charbon, jusqu'à ce que le fourneau soit rempli sur une hauteur de 12 pieds. On allume ensuite le feu sur la grille. Lorsque l'ignition est parvenue à la partie supérieure de la charge, ce dont on s'assure par un regard pratiqué dans le couvercle en fonte, on charge du minerai cru. Au début de l'opération, on mêle au minerai 5 p. % de charbon de bois, et l'on diminue successivement la proportion de combustible. On réitère les charges aussi souvent qu'il est nécessaire pour maintenir la cuve remplie jusqu'à 12 pieds de hauteur. Après le premier jour de feu, le sommet de la charge dépasse un peu cette hauteur; à partir de ce point, on procède régulièrement au défournement des matières grillées et au chargement du minerai cru. Lorsque la

campagne est en pleine marche , ces opérations se répètent tous les 5/4 d'heure. Pour effectuer plus aisément le chargement , on établit dans le plancher une trémie *f* qui reçoit les matières à charger par l'entremise d'une main ou panier mobile , autour d'un axe. Au moment où cette main vient en contact avec la trémie , les deux appareils ont la même inclinaison , et les substances placées dans la première tombent dans le fourneau. On charge à chaque fois environ 7 quintaux de minerai avec la quantité nécessaire de bois , ordinairement du hêtre ; on referme et lute ensuite le registre *g* et le couvercle de la trémie. On estime par la hauteur dont la charge est descendue la quantité de matière refroidie que l'on doit défourner.

Les produits que l'on recueille dans la chambre de condensation sont du mercure et des suies. Celles-ci sont retraitées pour en extraire le métal contenu , en partie par une opération mécanique , et en partie par une distillation.

E. — DE LA CONDENSATION DES VAPEURS DE MERCURE QUI SE DÉGAGENT LORS DU GRILLAGE DES MINERAIS DE CUIVRE CONTENANT DU MERCURE.

On traite à l'usine de Altwasser, en Hongrie, des cuivres gris mercurifères, que l'on extrait à Schmöllnitz, dans le comtat de Zips (1). Les minerais sont traités pour argent, mercure et cuivre. On commence par leur faire subir un grillage en stalle, et l'on conduit l'opération de façon à condenser dans la partie supérieure du tas les vapeurs de mercure qui se dégagent pendant le travail. Les murs latéraux des stalles sont percés d'ouvreaux de 6 pouces sur 14 pouces de section, placés à 6 ou 8 pouces au-dessus de la

(1) *ÖEsterreichische Zeitschrift für Berg-und Hüttenwesen*; 1853, n° 4 et 5, et *Berg-und Hüttenmännische Zeitung*, 1853, p. 708.

sole; ils servent à l'entrée de l'air. La sole est formée d'une couche d'argile fortement damée, de 6 pouces d'épaisseur. La stalle a 40 pieds de long, 20 pieds de large et 4 1/2 de haut; elle peut contenir environ 2,000 quintaux de minerais. Les matières à griller sont chargées dans l'ordre suivant :

On place immédiatement sur la sole, et jusqu'au niveau des ouvreaux de tirage, les fragments les plus ténus de minerais, que l'on recouvre de minerais déjà grillés, mais contenant encore une certaine quantité de mercure. On charge ensuite le combustible, savoir : 1 klafter de bois et 25 mesures de charbon de faulde. Sur le combustible on place le minerais de qualité moyenne ou riche, dont on avait formé la partie supérieure d'un tas précédemment grillé, et qui n'avait subi que partiellement l'action du feu. La couche de ces substances a de 3 à 5 pouces d'épaisseur. Au-dessus, on dispose le long du mur les schlichs mercurifères en un tas de 2 pieds de largeur sur 6 pouces d'épaisseur; au centre du quadrilatère ainsi formé, on place des minerais pauvres. Enfin on recouvre le tas d'abord de minerais moyen, puis de fragments plus riches en donnant à la surface une forme un peu arquée. Le chargement terminé, on allume le feu, et l'on veille à ce qu'il se propage aussi rapidement que possible; ce à quoi contribue la haute teneur en soufre des minerais. Le sulfure de mercure contenu dans la substance se transforme d'une part en vapeurs de mercure qui se condensent dans la couche supérieure, plus froide, du tas. A partir de ce moment, l'opération exige une surveillance attentive; lorsque la température s'élève dans certaines parties de la couverture, il faut augmenter l'épaisseur de celle-ci en y ajoutant du minerais cru. Après environ trois semaines de feu, le mercure s'est concentré en quantité considérable dans la partie supérieure du tas, et l'opération est terminée. On enlève de suite les matières grillées et on les porte avec soin sur un crible en cuivre. Les schlichs et le mercure

qui traversent le tamis sont recueillis dans une cuve remplie d'eau. On les lave ensuite dans des vases spéciaux, de façon à réunir les globules de métal et à séparer les schlichs. Les minerais complètement grillés sont fondus pour mattes de cuivre et passent au traitement pour cuivre et argent; ceux qui contiennent encore du mercure subissent un second grillage.

F. — DE LA CONDÉNSATION DES VAPEURS DE SOUFRE QUI SE DÉGAGENT LORS DU GRILLAGE DES MINERAIS PYRITEUX, EN TAS, EN STALLES OU DANS DES FOURNEAUX.

Nous avons vu que, lors du grillage du minerai pyriteux, le soufre contenu dans le sulfure métallique était éliminé généralement à l'état d'acide sulfureux, et parfois d'acide sulfurique. Cependant il arrive aussi qu'une partie du soufre se volatilise sans s'oxyder, et cela en proportion d'autant plus sensible que la teneur du minerai en pyrite martiale est plus forte et que le grillage est conduit plus lentement. Du reste, les vapeurs de soufre peuvent résulter soit de la sublimation directe de ce métalloïde à l'abri du contact de l'air, soit de la décomposition, par un effet catalytique, de l'acide sulfureux en acide sulfurique et en soufre (voir page 188). Lorsque ces vapeurs se dégagent en quantité notable, on cherche à les recueillir.

Nous donnons ci-dessous quelques exemples des procédés de condensation que l'on emploie dans ce cas.

1) Dans le Unterharz, où l'on traite pour argent, or, plomb, cuivre et en partie pour zinc les minerais pyriteux du Rammelsberg, le premier grillage se fait en tas. On conduit l'opération de façon qu'une partie du soufre se sublime sans s'oxyder et se condense à la partie supérieure des tas. Nous ayons indiqué, au premier chapitre (voir page 49), le mode d'établissement de ces meules de grillage, et ce procédé très-ancien a été décrit tant de fois,

que nous ne nous occuperons que de ce qui est relatif à la condensation du soufre.

Le tas a la forme d'une pyramide tronquée à 4 pans (voir fig. 19). Lorsque le temps est calme, l'inflammation se fait par l'espace *a*, laissé libre à cet effet; dans le cas contraire, on met le feu par la paroi opposée à la direction du vent. Dans le premier cas, après 1 et 1 1/2 heure de feu, on retire les bois qui ferment la cheminée centrale, et l'on remplit avec des grenailles de minerais tout l'espace laissé libre.

La combustion complète du bois exige de 12 à 14 heures; la température est alors suffisante pour que le grillage se continue par la chaleur que produit l'oxydation des sulfures. En même temps, le soufre commence à se sublimer, pour autant que la venue de l'air soit modérée et qu'une partie du soufre de la pyrite puisse se volatiliser sans subir d'oxydation. A partir de ce point, la conduite du grillage exige une grande attention. L'entrée de l'air doit être limitée de façon à ce que la température ne puisse s'élever au point de produire l'agglutination des fragments de minerai; ce qui entraînerait la sublimation du soufre. On bouche avec soin, dès qu'ils se forment, les affaisements et les crevasses de la couverture; lorsque le feu paraît gagner cette partie du tas, on la renforce en ajoutant des grenailles de minerai ou du menu vitriol. Après quelques jours de feu, on observe déjà à la surface de la meule des taches brunes de soufre fondu; mais la proportion de ce corps est encore trop faible pour qu'on s'occupe de le recueillir.

On relève la couverture faite de déchets de vitriol que l'on reporte sur les bords du tas du côté d'où souffle le vent, et on la remplace par une nouvelle couche de menu vitriol, de 1/2 à 1 pouce d'épaisseur. Après dix à douze jours de feu, toute la surface de la meule a pris un aspect uniforme, et l'on s'occupe de la condensation du soufre.

On enlève toute la couverture, et à l'aide d'une dame en plomb qui pèse 16 à 20 livres, on pratique à la surface du

tas 25 cavités coniques de 8 à 10 pouces de profondeur sur 12 à 14 pouces de diamètre. On dispose ces cavités de façon qu'elles soient éloignées du bord de la face supérieure de 1 à 1 1/3 pied, ainsi que l'indique la figure 31. On les recouvre d'une couche de menu vitriol de 1 pouce d'épaisseur, rendue bien unie à l'aide d'une truelle en fer. Si le grillage est en bonne allure, les vapeurs de soufre se condensent dès qu'elles arrivent au contact de l'air froid; elles passent à l'état de soufre liquide qui se rassemble dans les cavités de la couverture. A l'aide d'une cuiller en fer, on enlève deux fois par jour le soufre recueilli, que l'on jette dans un tonneau contenant de l'eau où il se solidifie. Le produit ainsi obtenu prend le nom de soufre brut.

La quantité de soufre que l'on obtient dépend de la marche de l'opération, dont on n'est pas complètement maître, et principalement de l'état de l'atmosphère. Un vent faible du sud ou de l'ouest, un temps couvert, une température froide et une pluie fine, sont favorables à la marche de l'opération, en ce que ces circonstances tendent à refroidir la superficie de la meule, tandis que le grillage se poursuit régulièrement à la partie inférieure du tas. Au contraire, une atmosphère tranquille, les vents du nord et de l'est, les tempêtes, les pluies abondantes, les chaleurs ou les froids excessifs, nuisent à la réussite du grillage. Cependant, pour préserver le tas contre les vents trop violents, on garnit de planches les parois latérales.

La meule contient environ 3,000 quintaux de minerai; elle brûle pendant 16 à 18 semaines, et fournit jusqu'à la fin de l'opération une certaine quantité de soufre. Au début, la cueillette du soufre est plus abondante que vers la fin; cependant, elle est toujours très-faible proportionnellement à la masse totale de ce métalloïde. On ne recueille guère que 15 à 20 quintaux de soufre d'une de ces meules contenant de la pyrite martiale, de la chalkopyrite, de la galène, de la blende et de la pyrite arsénicale, dans le mélange desquels la pyrite martiale entre pour 30 p. o/o.

Quelquefois le grillage n'est pas parfait après 16 à 18 semaines de feu, parce que, en vue de la condensation du soufre, on a modéré considérablement l'intensité de la combustion. Dans ce cas, on pratique au pied de la meule en *h* (fig. 41) une ouverture pour l'entrée de l'air; le feu se ranime, et on le laisse se continuer jusqu'à ce qu'il cesse de lui-même. Cette opération supplémentaire dure ordinairement de 8 à 10 semaines, ce qui porte à 28 semaines la durée totale du grillage.

Nous avons vu au premier chapitre (voir p. 50) qu'à l'usine de Muldner, près de Freiberg, on grillait du minerai composé essentiellement de pyrite martiale et arsénicale, et de blende noire, dans des meules munies d'une cheminée centrale pour le dégagement des produits volatils (voir fig. 20).

La condensation des vapeurs de soufre, d'arsenic, de sous-oxyde arsénique et d'acide arsénieux, qui se dégagent pendant le grillage, pourrait, dans ce cas, se faire très-aisément en mettant la cheminée centrale en communication avec un condensateur placé soit à côté de la meule, soit en dessous, et muni d'une cheminée assez élevée pour déterminer un tirage suffisant. Cependant, on ne s'est pas encore occupé de la condensation des vapeurs qui se dégagent lors du grillage, non-seulement parce que celui-ci ne se fait que sur des quantités peu importantes de minerai, mais encore parce que le soufre que l'on recueillerait serait souillé par une forte proportion d'arsenic.

2) Le grillage en fossés ne se pratique, ainsi que nous l'avons déjà dit, que lorsque le terrain présente des dispositions particulièrement convenables, telle que le versant d'une éminence très-sèche.

Dans le cas où l'on emploie ce procédé, on cherche parfois à condenser les vapeurs de soufre qui se produisent. La disposition employée pour cet usage consiste en un long canal maçonné communiquant avec une chambre revêtue d'une maçonnerie ou simplement de planches. Cette

chambre est divisée en plusieurs compartiments et présente, quoique dans des dimensions moindres, beaucoup d'analogie avec les chambres de condensation des vapeurs arsénicales. L'emploi des fossés de grillage tend de plus en plus à disparaître : ce procédé est en effet inférieur à tous les autres et ne présente sur les stalles aucun avantage au point de vue de la condensation des vapeurs de soufre. Nous ne nous occuperons donc pas de décrire plus longuement les condensateurs que l'on peut adjoindre à ces appareils ; on trouve du reste dans la *Métallurgie* de Karsten (1) une description très-complète des fossés de grillage et des appareils de condensation qui s'y rapportent.

3) La condensation des vapeurs de soufre est facile lorsque le grillage des minerais pyriteux s'effectue dans des stalles. Pour recueillir assez complètement le soufre mis en liberté, il faut que ces vapeurs arrivent dans le condensateur avec une température suffisante pour qu'en se condensant elles prennent l'état liquide. Si le produit de la condensation était pulvérulent, une portion en serait entraînée mécaniquement dans l'atmosphère par le courant des autres produits volatils.

La disposition usitée pour la condensation du soufre consiste simplement à pratiquer dans les parois de la stalle des ventouses communiquant avec un carneau de tirage, qui lui-même est en communication avec une chambre. Celle-ci est surmontée d'une petite cheminée par laquelle les produits volatils non condensés du grillage et de la combustion s'échappent dans l'atmosphère. Welhrle (2) distingue les diverses stalles de grillage en styriennes, saxonnes, anglaises et suédoises ; elles ne diffèrent que par le mode de condensation du soufre.

(1) *System der Metallurgie*, t. III, p. 452.

(2) *Lehrbuch der Probir-und Hüttenkunde*, t. I, p. 100 et 345.

Quoique la quantité de soufre condensé soit proportionnellement plus forte lors du grillage en stalles que lors du grillage en tas, cependant elle ne dépasse pas ordinairement le $\frac{1}{3}$ de celle que l'on devrait recueillir si les vapeurs mises en liberté ne subissaient pas une oxydation partielle.

La figure 42 représente un appareil très-simple employé en Bohême pour la condensation des vapeurs de soufre produites lors du grillage en stalles.

La stalle A a intérieurement 24 pieds de long sur 18 pieds de large : elle est enceinte de murs sur ses quatre faces ; la sole *a* est inclinée. La longue face, du côté le plus élevé de la sole, est percée de trois lignes de ventouses *b* qui communiquent avec le condensateur B. Celui-ci est divisé en trois compartiments *c, d, e*, et muni d'une petite cheminée *f*. On place le combustible en une couche sur la sole *a*, puis on charge par-dessus le minerai que l'on recouvre avec du menu grillé. L'air nécessaire au grillage pénètre par les ouvreaux *g* ménagés dans le mur de face. Pour le chargement et le déchargement, on laisse dans une des parois latérales une entrée que l'on tient fermée pendant l'opération par une maçonnerie volante.

D'après un rapport adressé par M. l'inspecteur De Lürzer à M. le directeur Tunner (1), on est parvenu, à Agordo, à recueillir une proportion de soufre beaucoup plus considérable, depuis que l'on a substitué en partie à l'ancien procédé de grillage en tas l'emploi des stalles styriennes décrites par Wehrle dans l'ouvrage cité ci-dessus.

4) En ce qui concerne la condensation des vapeurs de soufre lors du grillage dans des fourneaux, nous nous bornerons à mentionner une modification apportée à

(1) *Berg- und Huttenmännisches Jahrbuch der K. K. Montan Lehranstalt zu Leoben*. Tome IV, 1854, page 242.

certaines stalles de grillage. Pour éviter la perte en soufre qui résulte, avec ces derniers appareils, du dégagement des vapeurs à travers la couverture toujours imparfaite du tas de minerais, on a été amené à couvrir les stalles par une voûte maçonnée, et l'on a donné à l'appareil ainsi modifié le nom de fourneau. On ménage pour le chargement de ce fourneau deux portes dans l'un des longs côtés et plusieurs ouvertures dans la voûte. Les premières sont fermées par des murs volants et des portes en fer, les dernières par des plaques d'argile lutées. Le condensateur consiste en un long canal terminé par une cheminée. Ce genre de fourneau, ou plus exactement de stalle, était jadis usité dans le Banat.

III. — De la condensation des corps très-divisés entraînés mécaniquement lors du grillage.

Les corps qui sont entraînés mécaniquement par le courant d'air ou de gaz, lors du grillage au four à réverbère des minerais ou produits bruts pulvérisés, consistent exclusivement en particules très-fines de la substance soumise au traitement dans les divers états de modification qu'elle parcourt pendant l'opération. C'est ordinairement un mélange de sulfures ou d'arséniures métalliques inaltérés, ou d'oxydes métalliques plus ou moins complètement combinés à des acides.

La perte qui résulte de l'action mécanique du courant d'air sur les particules fixes de la substance soumise au grillage, sous un tirage énergique, est d'autant plus sensible que le minerai ou produit brut traité est plus riche en métal précieux; parfois même cette perte peut être des plus conséquentes.

Ainsi que nous l'avons fait observer ci-dessus (voir p. 354), les poussières entraînées mécaniquement sont généralement accompagnées de vapeurs appartenant au second groupe des substances dont la condensation est nécessaire.

La condensation de ces deux espèces de produits s'exécute généralement dans les mêmes chambres de condensation. Celles-ci sont disposées soit à côté, soit au-dessus du fourneau de grillage, soit enfin souterrainement entre celui-ci et sa cheminée. Dans le premier cas, on recouvre la voûte du fourneau d'une couche de scories mauvaises conductrices de la chaleur, et l'on établit par-dessus les chambres de condensation, ainsi que l'indiquent les figures 1, 2, etc., à 8. Les produits volatils qui s'échappent par le rampant du fourneau sont contraints de traverser toute la série des chambres avant d'atteindre la cheminée. Parfois aussi on superpose les chambres de condensation en plusieurs étages, comme dans l'appareil pour la condensation des vapeurs arsénicales représenté figure 37. Dans le cas seulement où l'on emploie cette disposition, il est avantageux de placer le condensateur immédiatement adjacent au fourneau du grillage.

Lorsque le fourneau communique à la cheminée par un canal souterrain en maçonnerie, on interrompt celui-ci par des chambres assez vastes et divisées en plusieurs compartiments. En forçant ainsi le courant des produits volatils à se contourner et en l'amenant dans un vaste récipient, on obtient à la fois la diminution de la vitesse d'écoulement et un refroidissement des gaz et vapeurs. Par suite, il devient nécessaire d'élever la cheminée pour conserver au tirage une énergie suffisante.

Les résultats de la pratique ont clairement démontré que la condensation des substances réduites à l'état de vapeurs, lors du grillage, était beaucoup moins complète avec l'emploi de chambres superposées au fourneau qu'avec celui des carneaux souterrains. Toutefois si les appareils dans lesquels les produits volatils conservent une température élevée ne

donnent pas de résultats satisfaisants lorsqu'il s'agit de condenser les produits devenus volatils par une action chimique, ils peuvent suffire pour recueillir la plus grande partie des particules solides entraînées mécaniquement.

FIN.

NOTES ET ADDITIONS.

(A la page 34.) *Fourneau à sole chauffée directement par la flamme d'un combustible solide flambant.*

On emploie à l'usine de Pontgibaud un fourneau à réverbère de grillage dont l'usage s'est introduit, depuis quelques années, dans plusieurs fonderies de plomb des provinces rhénanes et de la Belgique.

Cet appareil (fig. 47, 48, 49 et 50), dont nous empruntons la description au Mémoire de MM. Rivot et Zeppenfeld sur les usines de Pontgibaud (1), comprend :

Un foyer A disposé pour la combustion de la houille ; une première sole dite d'agglutination B ; une seconde sole dite d'oxydation C ; une chambre de condensation D ; enfin une cheminée E.

La profondeur du foyer au-dessous de l'autel est de 0^m,45 ; la grille a 1^m,20 sur 0^m,75. La sole d'agglomération a 2 mètres de long sur 1^m,60 de large ; elle est munie de 2 portes de travail ; la hauteur de la voûte est de 0^m,60. La sole d'oxydation a 10^m,12 de long sur 1^m,80 de large ; elle possède 7 portes de travail sur chacune des faces latérales du fourneau.

Les produits volatils du grillage pénètrent, par deux rampants de 0^m,62 sur 0^m,40, dans la chambre de condensation d'où un ventilateur les aspire dans la cheminée.

La forme du terrain à Pontgibaud a fait placer la sole d'oxydation à 3 mètres au-dessus du niveau de la sole d'agglomération ; mais cette disposition ne présente aucune utilité essentielle et n'a pas été imitée dans les appareils construits sur le même type dans les provinces rhénanes.

Le minerai chargé par une trémie à l'extrémité de la seconde sole est constamment retourné et avancé vers le foyer. La température au point de chargement est de 250° et n'atteint le rouge sombre qu'à l'extrémité opposée de l'aire d'oxydation. Pendant le parcours de celle-ci, le minerai s'oxyde très-complètement sous l'action prolongée de l'air et sans doute aussi des vapeurs d'acide sulfurique. En atteignant la sole d'agglomération la substance oxydée se trouve soumise à la température du rouge vif, elle entre rapidement en fusion, tandis qu'un ouvrier armé d'un rable la brasse activement. La silice qui accompagne le minerai de plomb, réagit sur les sulfates

(1) Paris, Carillan Gœury, etc., 1851.

formés pendant la période d'oxydation et, en formant des silicates, détermine l'élimination d'une quantité proportionnelle d'acide sulfurique.

Lorsque l'agglutination est assez forte pour que le travail du rable soit devenu impossible, la matière est défournée sur le sol de l'atelier, où elle se solidifie en un gâteau que l'on débite ensuite en fragments de dimensions convenables pour le traitement au four à cuve.

Ce travail exige 6 hommes par poste de 8 heures, soit 18 ouvriers pour 24 heures. On grille, pendant ce temps, 7200 kilog. de minerai en consommant de 1900 à 2000 kilog. de houille de qualité inférieure.

La disposition judicieuse de cet appareil explique les résultats avantageux que son emploi présente tant au point de vue de la perfection du grillage que des conditions économiques de l'opération. L'extrême longueur de la sole d'oxydation permet tout à la fois d'utiliser complètement la chaleur fournie par le foyer et de placer le minerai dans un milieu oxydant sans avoir à craindre l'agglutination des particules de la substance. On sait, en effet, que pour le sulfure de plomb surtout le soin d'éviter l'agglutination des fragments pendant le travail d'oxydation est la difficulté principale du grillage.

L'agglomération qui se fait aisément, à la fin de l'opération, sur la sole inférieure est utile en ce qu'elle fait prendre au minerai une forme très-convenable pour le traitement au four à cuve, et en ce qu'elle amène la décomposition d'une portion de sulfate plombique.

Enfin, l'opération est continue; les variations de température que doit subir la substance à griller sont obtenues par le changement de position du minerai dans l'appareil et non par la modification de la combustion dans le foyer. L'ouvrier chargé de la conduite du feu n'a d'autre soin à prendre que de maintenir la température aussi constante que possible.

Ce fourneau n'a pas encore été, à notre connaissance, appliqué au grillage d'autre minerai que la galène; il pourrait cependant s'employer utilement pour l'oxydation de sulfures métalliques qui se transforment en sulfates susceptibles d'être décomposés par un coup de feu final.

(A la page 40). *Fourneau à soles dont le chauffage se fait à la fois directement et indirectement par la flamme.* — Le fourneau double employé, pour le grillage de la blende, à la fabrique de produits chimiques de Stolberg, a subi récemment des modifications au sujet

desquelles M. l'ingénieur E. Godin, directeur de cet établissement, a bien voulu nous communiquer quelques renseignements.

La sole à chauffage indirect, c'est-à-dire le moufle, a été placé à l'étage supérieur. La sole inférieure est chauffée par le contact direct des produits volatils de la combustion qui circulent ensuite au-dessus du moufle supérieur avant d'atteindre la cheminée.

La longueur totale du fourneau est de 65 pieds; il est chauffé par 4 foyers, laissant entre eux des tronçons de sole de 12 pieds de longueur. On a l'intention, à l'avenir, de réduire le nombre des foyers à 3 et de porter, par suite, à 18 pieds l'espace compris entre chacun d'eux.

Le travail est fait par 3 hommes à chaque étage, ensemble 6 ouvriers aidés d'un gamin. On passe, par 24 heures, 6,000 kilog. de blende et l'on consomme 2,000 kilog. de houille. Environ moitié du soufre de la blende est transformé en acide sulfurique, enfin la consommation de nitrate est de 4 1/2 p. %.

Depuis quelque temps, on a appliqué ce fourneau au grillage de la pyrite pour la fabrication de l'acide sulfurique. Dans ces conditions, le rendement des chambres en acide, pendant l'unité de temps, est le double que lorsque l'on emploie la blende et la consommation de nitrate est réduite à 3 p. %. La différence sensible que présentent ces résultats avec ceux obtenus par le grillage de la blende doit être attribuée à ce que l'oxydation de celle-ci est moins active que celle du sulfure de fer. Dans le second cas, l'acide sulfureux se dégage avec moins d'intensité et il se trouve dilué dans l'excès d'air que le grillage a nécessité.

C'est sans doute aussi à cette cause que doit être attribué le résultat négatif obtenu lorsque l'on a essayé à l'usine de Stolberg de griller la blende au fourneau à mouffles du système Rhodius (1) en vue de la fabrication de l'acide sulfurique. L'acide sulfureux arrivant dans les chambres en plomb, dilué dans une forte quantité d'air, ne subissait pas l'action des vapeurs nitriques et ne se transformait pas en acide sulfurique.

(A la page 141). *Grillage oxydant de la malte argentifère*. M. Markus a fait une série d'expériences pour déterminer l'influence, sur la marche de grillage au four à réverbère, de quelques-unes des conditions essentielles du travail, telles que : l'intensité du courant

(1) *Revue universelle des Mines*, 2^{me} année, 6^{me} livraison, p. 244.

d'air, l'élévation de la température, les dimensions de la couche des matières à traiter, etc.

Les recherches dont l'auteur a livré les résultats à la publicité (1) s'appliquent au grillage de la matte crue argentifère. Les essais faits sur la matte, provenant de la fonderie de Kremnitz, ont eu d'abord pour but de déterminer les dimensions les plus convenables à donner aux fragments de la substance soumise au grillage ; et leurs résultats ont permis de déduire les conclusions suivantes :

« 1° Dans le grillage des mattes pour la formation de sulfates » (surtout pour le sulfate d'argent), lorsqu'on emploie une certaine » grosseur de grains et une température convenable, l'action oxydante s'étend même dans l'intérieur des particules des mattes, » à un même degré dans les grains assez gros et dans une fumée » très-fine, ce qui s'explique surtout par la porosité résultant de la » volatilisation.

» 2° Par conséquent, il est possible non-seulement de diminuer » les frais de division, mais aussi d'obvier complètement à la » perte d'argent provenant de l'entraînement mécanique par le » courant d'air.

» 3° Comme des grains inégaux exigent une durée différente pour » exécuter l'opération à la même température et ne sont pas travaillés également dans le même temps, il est convenable de ne » soumettre ensemble au procédé d'oxydation que des mattes ayant » exactement la même grosseur de grains. »

La détermination de l'influence de la hauteur de la couche des substances à griller a donné lieu à des essais en petit. M. Markus a expérimenté sur trois portions de mattes ayant respectivement des épaisseurs simple, double et triple.

Avec l'augmentation de l'épaisseur du dépôt de la substance, la température diminuait, ainsi que le dégagement de certains produits volatils tels que l'acide sulfureux, l'oxyde d'antimoine et l'acide arsénieux. Toutefois, la durée du grillage n'éprouvait qu'une faible augmentation et la teneur en argent des résidus de la solution du sulfate argentique était sensiblement la même dans les trois cas, ce qui prouve que la perfection du grillage était presque égale ; mais la quantité d'argent réellement obtenue augmentait sensiblement avec chaque essai.

(1) *Revue universelle des Mines*, t. IV, 1858, p. 81.

M. Markus en conclut que « pour la formation la plus complète du sulfate d'argent avec les mattes, il est également nécessaire d'adopter une couche d'une épaisseur déterminée lorsqu'on emploie une quantité égale de chaleur et une certaine surface de grillage, si l'on veut atteindre le plus grand rendement en argent avec le moindre déchet. »

(A la page 142.) *Du dosage du soufre contenu dans les minerais ou produits bruts grillés.* — L'essai pour matte effectué par le procédé ordinaire ne fournit aucune indication précise sur la teneur d'un minerai ou produit brut grillé, en soufre contenu, soit à l'état de sulfure, soit à l'état de sulfate. L'inexactitude de cette méthode est surtout flagrante lorsque la substance à essayer contient une forte proportion de blende crue.

A Freiberg, depuis longtemps déjà, on a recours à la voie humide pour le dosage du soufre contenu dans les matières grillées, mais le procédé a été complété et simplifié par M. Ch. Richter. Voici la marche adoptée par ce chimiste.

La prise d'essai moyenne faite avec soin est pulvérisée autant que possible et l'on en prend 1 gramme que l'on mêle avec 2 grammes de carbonate potassique ou de carbonate sodique parfaitement purgé d'humidité et de sulfate, et 2 grammes de nitrate potassique. Le mélange se fait, soit dans un mortier de porcelaine, soit dans la capsule même où s'effectue l'essai. Celle-ci est formée de tôle de fer assez forte; sa profondeur est de 1 pouce. et son diamètre supérieur de 2 1/2 pouces. Ordinairement on place 4 de ces capsules sur la sole d'un moufle chauffé à une chaleur modérée, ou mieux encore on dépose le creuset dans un têt d'essai ordinaire placé dans le moufle. On prolonge l'action de la chaleur jusqu'à ce que la décomposition des sulfates et des sulfures soit complète et que la masse soit devenue tranquille, ce qui, suivant la nature de la substance d'essai, exige de 5 à 8 minutes. Après le refroidissement, on lave la matière fondue avec de l'eau bouillante, on filtre en lavant avec aussi peu d'eau que possible, et l'on recueille la solution dans un petit verre de Berlin. On ajoute à la liqueur du chlorure hydrique, par petite quantité et en agitant lentement, jusqu'à ce que l'acidification soit assez marquée, et l'on abandonne ensuite la solution sur un bain de sable jusqu'à ce que le dégagement d'acide nitreux soit complètement fini.

La solution aussi concentrée que possible est dosée à l'aide d'une liqueur titrée de chlorure barytique contenant 0^{re},076 de sel pur et

crystallisé par centimètre cube, c'est-à-dire la quantité nécessaire pour précipiter 0^{gr},025 d'acide sulfurique ou 0^{gr},010 de soufre. De cette façon, lorsque l'essai porte sur un gramme de minerai grillé, chaque centimètre cube employé de la liqueur titrée représente 1 % de soufre. La solution titrée est placée dans une burette de Mohr à robinet, dont la division par 1/2 centimètre cube est suffisante. On verse par petites portions le chlorure barytique dans la solution chaude contenue dans le verre de Berlin, en ayant soin, après chaque addition, d'agiter et de laisser le temps nécessaire au dépôt du précipité. Celui-ci s'effectue en quelques minutes assez complètement pour qu'il soit facile de juger si une nouvelle addition de chlorure barytique produit un nouveau précipité blanc. Toutefois, dans les premiers temps de l'usage de ce procédé et lorsqu'on n'a aucune idée approximative de la teneur en soufre de la substance essayée, l'opération traîne un peu en longueur. Aux usines de Freiberg, l'essai des minerais de plomb et des additions blendeuses et pyriteuses grillées se fait assez rapidement parce qu'on sait, par une longue expérience, que lorsque ces substances sont bien grillées leur teneur en soufre est très-faible. On commence donc par verser 5 à 8 cent. cubes de la liqueur titrée et l'on continue ensuite à l'ajouter par portion de 1/2 cent. cube jusqu'à ce qu'il se produise plus de précipité. La durée de l'essai, à partir de l'instant de la pesée, est de 2 heures, mais avec plusieurs burettes on peut, pendant ce temps, faire simultanément quatre dosages.

(A la page 229). *Décomposition du sulfure de fer sous l'influence des actions atmosphériques.* — La propriété que possède le sulfure de fer dans certaines circonstances, et particulièrement en présence des carbonates alcalins, de se transformer sous l'action de l'air non pas en sulfate ferreux mais bien en hydrate ferrique, est contraire aux idées longtemps admises, cependant elle ne peut plus être mise en doute. En effet, cette réaction est actuellement utilisée pour l'épuration du gaz d'éclairage (1). Le gaz chargé de sulfide hydrique est mis en présence d'oxyde de fer naturel ou artificiel et, lorsque tout le fer est transformé en sulfure, on le révivifie en le soumettant à l'action d'un courant d'air plus ou moins actif, qui le ramène à l'état d'oxyde propre à une nouvelle épuration.

(1) BARES WIL, *Répertoire de chimie appliquée*, 2^{me} année, 5^{me} livraison.

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES.



	Pages.
Préface de l'auteur	5
Introduction	11

CHAPITRE PREMIER.

Des appareils, des outils et des dispositions employés pour les divers procédés de grillage	17
I. Des fourneaux employés pour le grillage des minerais et des produits bruts pulvérisés, c'est-à-dire réduits, par une division mécanique, en particules d'un très-faible volume. <i>Id.</i>	
<i>A.</i> Fourneaux à sole chauffée directement par la flamme :	18
<i>a.</i> D'un combustible solide-flambant	20
<i>b.</i> D'un combustible gazeux. Fourneaux à réverbère au gaz.	34
<i>B.</i> Fourneaux à soles chauffées indirectement par la flamme. Fourneaux à moufle	38
<i>C.</i> Fourneaux à soles dont le chauffage se fait à la fois directement et indirectement par la flamme	40
II. Des outils et des cribles classificateurs employés pour le grillage des minerais ou produits bruts pulvérisés.	43
<i>A.</i> Outils de grillage	<i>Id.</i>
<i>B.</i> Appareils de classification	44
III. Des fourneaux et des dispositions employés pour le grillage des minerais et produits bruts en fragments, c'est-à-dire n'ayant subi d'autre division mécanique qu'un cassage au marteau	46
<i>A.</i> Des dispositions pour le grillage en tas	<i>Id.</i>
<i>B.</i> Des stalles de grillage	54
<i>C.</i> Des fossés de grillage	60
<i>D.</i> Des fourneaux à cuve de grillage :	61
<i>a.</i> Dans lesquels le minerai est stratifié avec le combustible	62
<i>b.</i> Chauffés par la flamme d'un foyer spécial	67

CHAPITRE DEUXIÈME.

De la formation des sulfates, arséniates, antimoniates et oxydes libres métalliques avec dégagement de gaz et de vapeurs. lors du grillage des minerais et produits bruts	75
I. Observations générales sur les modifications qu'éprouvent les minerais et produits bruts pulvérisés lors de leur grillage dans un four à flamme convenable	75
II. Exemples de la formation des sulfates, arséniates, antimoniates et oxydes libres métalliques, lors du grillage des sulfures, sulfo-arséniures et arséniures métalliques. 83	
A. Des circonstances que manifestent divers minerais et produits bruts pulvérisés, lorsqu'ils sont soumis au grillage dans un fourneau à flamme, ou en petit dans le moufle d'un fourneau d'essai.	<i>Id.</i>
B. Des circonstances que manifestent divers minerais et produits bruts, en fragments de cassage, lorsqu'ils sont soumis au grillage en tas ou en stalles	95
III. Principes sur lesquels repose la formation des acides sulfurique, arsénique, antimonique, ainsi que des sulfates, arséniates, antimoniates et oxydes libres métalliques, lors du grillage, au fourneau à réverbère, des minerais et produits bruts pulvérisés. De la perte en argent et en or qui résulte du grillage	97
A. De la formation de l'acide sulfurique ainsi que des sulfates et oxydes libres métalliques :	<i>Id.</i>
a. Par la combinaison du gaz acide sulfureux avec l'oxygène de l'air, au contact des corps fixes ou réfractaires. . . .	98
b. Par la combinaison de l'acide sulfureux avec l'oxygène de divers oxydes métalliques, lorsque l'air en présence n'est pas suffisamment abondant.	104
c. Par la décomposition de l'acide sulfureux en acide sulfurique et en soufre, au contact des corps fixes et à l'abri de l'action de l'air	106
Conclusions tirées des expériences précédentes sur la formation de l'acide sulfurique	108
d Du rôle que joue l'acide sulfurique libre, produit en excès ou provenant de la décomposition des sulfates, lors du grillage	110

Recherches sur l'action des vapeurs d'acide sulfurique sur les métaux, les sulfures et les oxydes métalliques, à la température rouge	111
<i>e.</i> Du rôle que joue l'argent contenu dans les sulfures métalliques lorsque ceux-ci sont soumis à l'oxydation par le grillage. — Perte en argent.	116
<i>α.</i> Recherches sur la proportion d'argent qui se perd suivant les diverses substances qui l'accompagnent.	119
<i>β.</i> Sur l'état dans lequel l'argent se volatilise	125
<i>f.</i> Du rôle que joue l'or contenu dans les sulfures métalliques lorsque ceux-ci sont soumis à l'oxydation par le grillage. — Perte en or	131
<i>g.</i> Du rôle que joue le mercure contenu dans les sulfures métalliques lorsque ceux-ci sont soumis à l'oxydation par le grillage	<i>Id.</i>
<i>h.</i> De la suite des réactions chimiques qui se manifestent lors de l'oxydation des sulfures métalliques simples ou combinés, par le grillage au four à réverbère.	135
Points de repère pour la détermination de ces réactions chimiques.	<i>Id.</i>
<i>i.</i> Exemples pour servir à la détermination des réactions chimiques qui se manifestent lors de l'oxydation des sulfures métalliques par le grillage	138
1. Sulfure ferreux	<i>Id.</i>
2. Sulfure cuivreux	143
3. Sulfure zincique.	147
4. Sulfure plombique, galène	150
5. Sulfure de bismuth, bismuthine.	152
6. Sulfure argentique	153
7. Sulfure de mercure	<i>Id.</i>
<i>B.</i> De la formation et de l'action de l'acide arsénique et des arsénates d'oxydes métalliques :	154
<i>a.</i> Par l'oxydation de l'acide arsénieux aux dépens de l'oxygène de l'air.	155
<i>b.</i> Soit par l'oxydation de l'acide arsénieux aux dépens de divers acides métalliques ou de l'acide sulfurique des sulfates métalliques, soit par l'action catalytique de certaines substances fixes et, dans les deux cas, à l'abri du contact de l'air	156
Conclusions tirées des résultats des expériences précédentes	159

c.	Des réactions chimiques qui se manifestent lors de l'oxydation par le grillage des arséniures métalliques pulvérisées.	161
d.	Du rôle que joue l'argent contenu dans les arséniures métalliques lorsque ceux-ci sont soumis à l'oxydation par le grillage. — Perte en argent	164
C.	De la formation et de l'action de l'acide antimonique et des antimoniates d'oxydes métalliques	168
a.	Recherches sur la formation de l'acide antimonique et des antimoniates d'oxydes métalliques	169
	Conclusions tirées du résultat des expériences précédentes	172
b.	De l'influence pernicieuse qu'exerce la présence de l'antimoine dans les produits à désargenter par la voie humide après un grillage préalable.	173
IV.	Principes sur lesquels reposent la formation des acides sulfurique, arsénique et antimonique; celle des sulfates, arséniates, antimoniates et oxydes libres métalliques; ainsi que la séparation de certains métaux à l'état de corps simples, lors du grillage, en tas, en stalles, en fossés ou aux fourneaux à cuve, des minerais et produits bruts en fragments de cassage	174
A.	De la formation et de l'action de l'acide sulfurique ainsi que des sulfates et oxydes libres métalliques.	<i>Id.</i>
	Des réactions chimiques qui se manifestent lors du grillage en tas, en stalles ou aux fourneaux à cuves spéciaux, des minerais et produits bruts, en fragments de cassage, consistant en sulfures métalliques ou contenant ceux-ci en proportion plus ou moins forte. . .	182
	Exemples servant à établir ces réactions	184
	1. Matte crue.	<i>Id.</i>
	2. Pyrite martiale et chalkopyrite.	193
	3. Matte plombeuse	205
	4. Matte cuivreuse	211
	5. Blende et cadmies	219
	6. Schistes cuivreux et schistes alumineux	222
	7. Minerais de fer	225
	8. Calamine	238
	9. Minerais d'étain	240
B.	De la formation et de l'action des acides arsénique et antimonique, ainsi que des arséniates et antimoniates d'oxyde métallique. — Perte en argent	242

CHAPITRE TROISIÈME.

De l'action chimique de la vapeur d'eau sur les sulfures métalliques soumis à une température élevée	245
De l'emploi de la vapeur d'eau pour le grillage métallurgique des minerais et produits bruts	256

CHAPITRE QUATRIÈME.

Du rôle que jouent les substances solides et les gaz riches en carbone et en hydrogène lors du grillage des sulfures, sulfo-arséniures et arséniures métalliques	259
--	-----

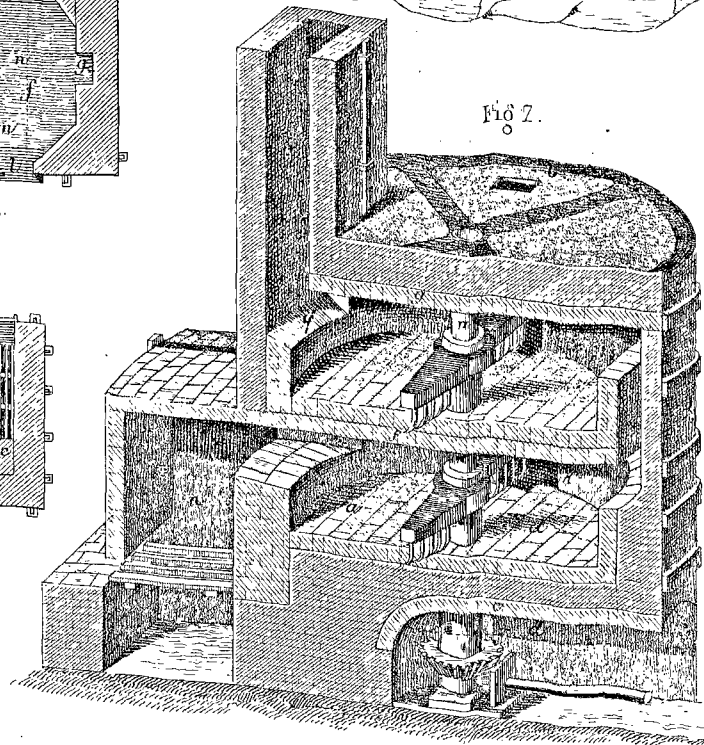
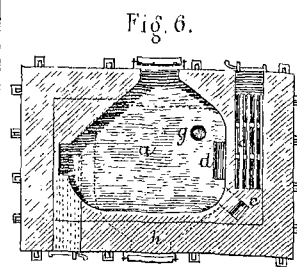
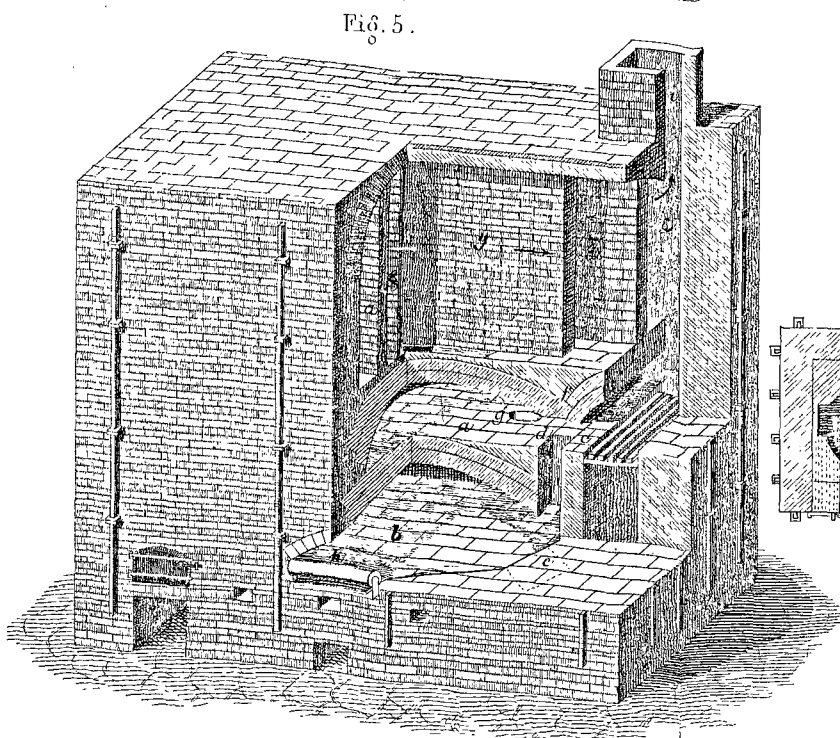
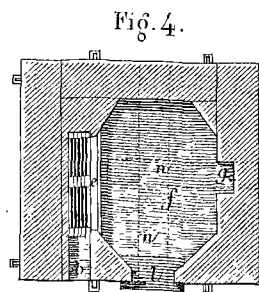
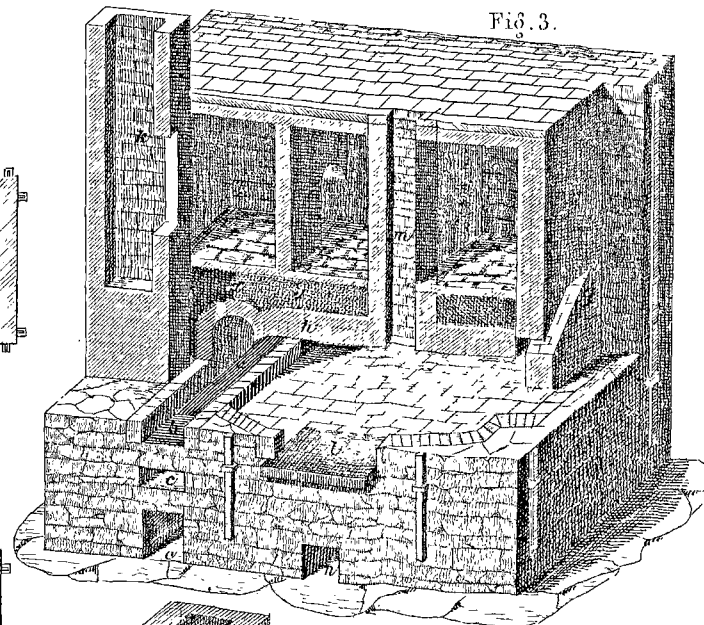
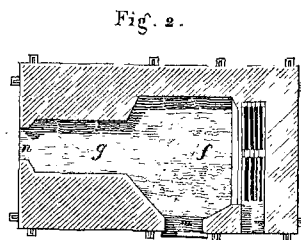
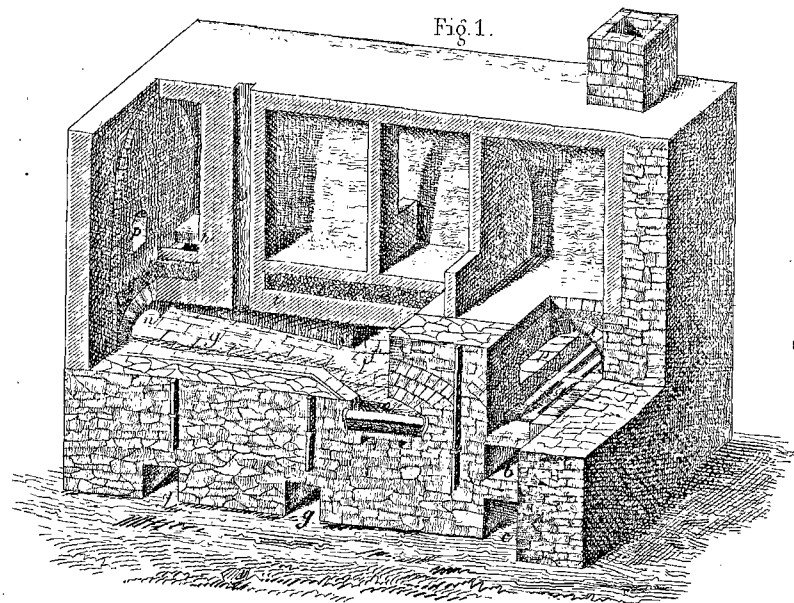
CHAPITRE CINQUIÈME.

De la formation et de l'action du chlore gazeux et des diverses combinaisons de chlorures lors du grillage des sulfures et des arséniures métalliques.	264
I. De la production du chlore, du chlorure hydrique gazeux et de divers chlorures métalliques volatils dans les opérations métallurgiques du grillage	267
<i>A.</i> De la production du chlore gazeux	<i>Id.</i>
<i>B.</i> De la formation du chlorure hydrique gazeux	273
<i>C.</i> De la formation de chlorures métalliques volatils	275
II. De l'action du chlore gazeux sur les métaux ainsi que sur les sulfures, sulfo-arséniures et arséniures métalliques lors du grillage chlorurant	276
III. De l'action du chlorure hydrique gazeux sur les métaux, les sulfures et les arséniures métalliques ainsi que sur les oxydes métalliques libres, les sulfates, arséniate et antimoniate d'oxydes métalliques, lors du grillage chlorurant	282
IV. De l'action du chlorure sodique et des chlorures métalliques volatils sur les métaux, les sulfures et arséniures métalliques ainsi que sur les oxydes libres, les sulfates, arséniate et antimoniate d'oxydes métalliques lors du grillage chlorurant.	284
<i>A.</i> De l'action du chlorure sodique	286
<i>B.</i> De l'action des chlorures métalliques volatils	290
V. Exemples de la série des réactions chimiques qui se manifestent lors du grillage chlorurant	291

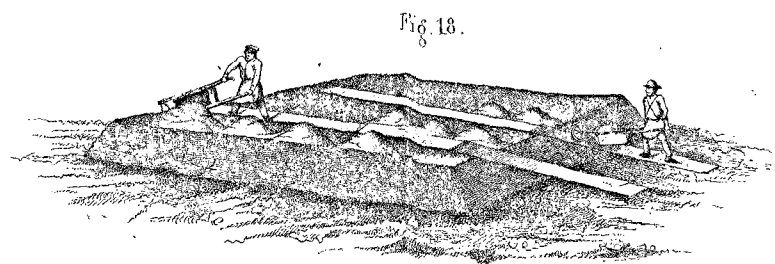
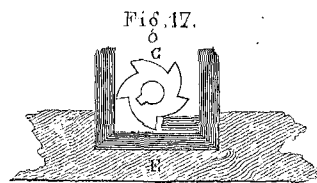
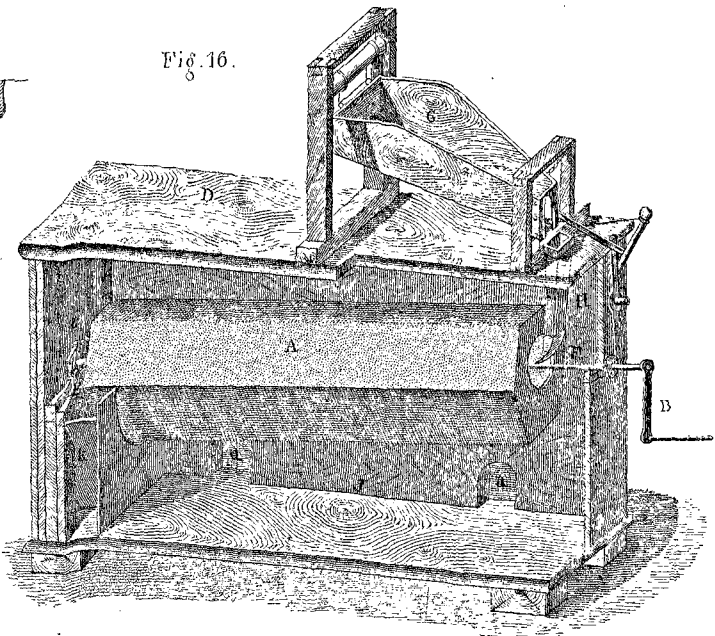
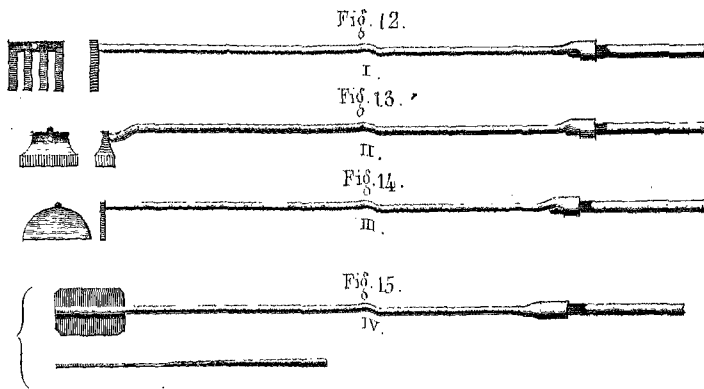
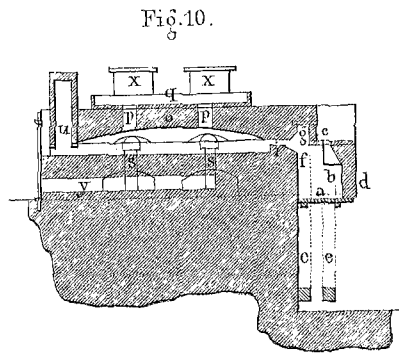
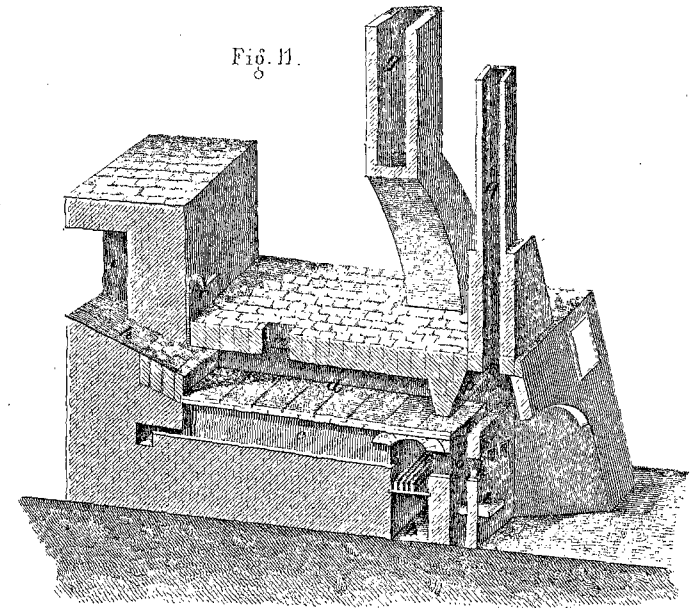
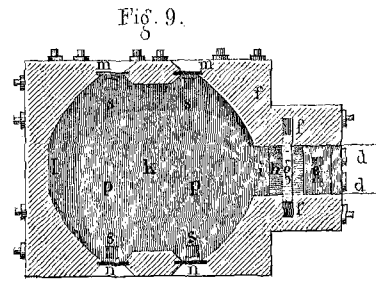
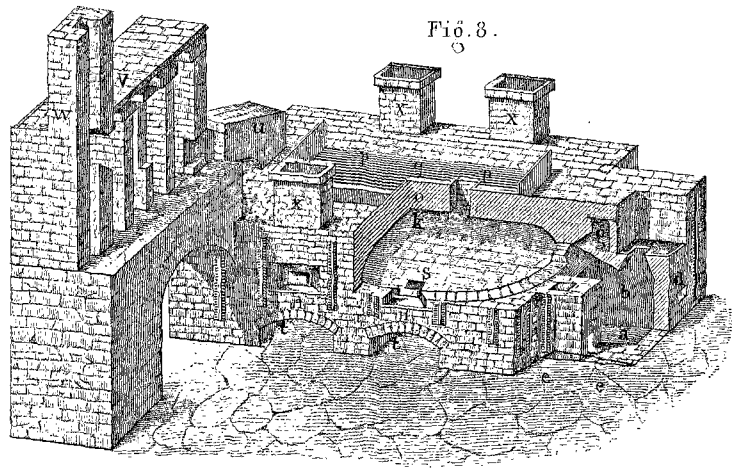
A. Du grillage avec addition de sel marin, d'une matre cuivreuse argentifère en vue de former du chlorure argentique pour l'extraction de l'argent par une solution de chlorure sodique	292
B. Du grillage d'un speis cobaltique argentifère avec addition de sel marin et de vitriol de fer, en vue de la désargenta-tion par amalgamation	304
C. Du grillage avec addition de sel marin d'un mélange de minerai cru à désargenter par amalgamation	309
D. Du grillage des minerais et des mattes de cuivre avec addi-tion de sel marin et de charbon dans le but d'éliminer par volatilisation l'arsenic et l'antimoine contenu dans ces substances . . . ,	327

CHAPITRE SIXIÈME.

De la condensation des gaz et des vapeurs qui se dégagent pendant les opérations du grillage ainsi que des particules des minerais et produits bruts qui sont entraînés mécaniquement.	331
I. Condensation des produits volatils du grillage difficiles à condenser. ,	335
Condensation de l'acide sulfureux et de l'acide sulfu-rique.	<i>Id.</i>
II. Condensation des produits volatils du grillage moins diffi-ciles à condenser que les précédents	353
A. Corps à l'état de vapeurs qui se dégagent lors du grillage au fourneau à réverbère à l'exception de l'acide arsénieux et du mercure.	354
B. Vapeurs d'acide arsénieux qui se dégagent lors du grillage au fourneau à réverbère ou à moufle	359
C. Vapeurs de mercure qui se dégagent lors du grillage des minerais mercuriels au fourneau à réverbère.	363
D. Vapeurs de mercure qui se dégagent lors du grillage des minerais mercuriels au fourneau à cuve	370
E. Vapeurs de mercure qui se dégagent lors du grillage des minerais de cuivre contenant du mercure,	373
F. Vapeurs de soufre qui se dégagent lors du grillage des mi-nerais pyriteux en tas, en stalles ou dans des fourneaux. 375	375
III. Condensation des corps très-divisés, entraînés mécanique-ment lors du grillage.	381
Notes et additions.	385



l'atbl. de E. Noblet, Editeur.



Etabli de E. Noblet, Editeur.

Fig. 19.

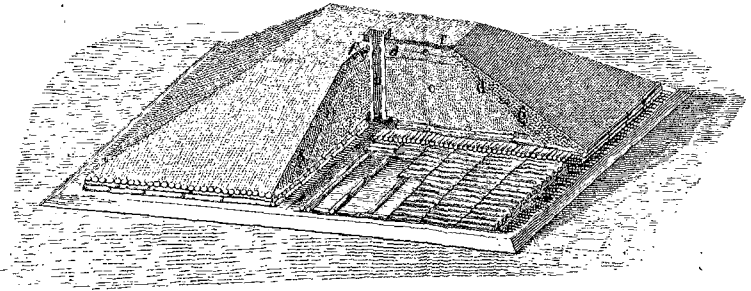


Fig. 20.

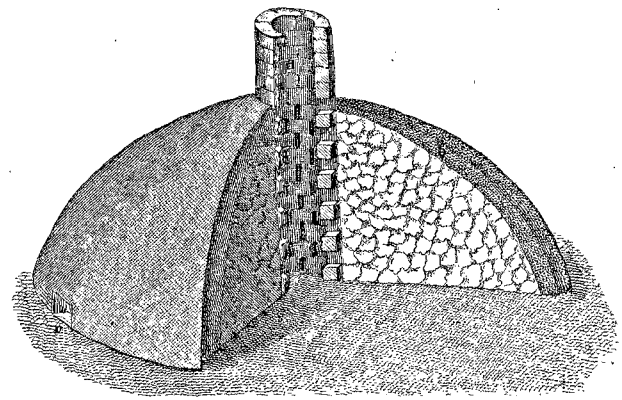


Fig. 24.

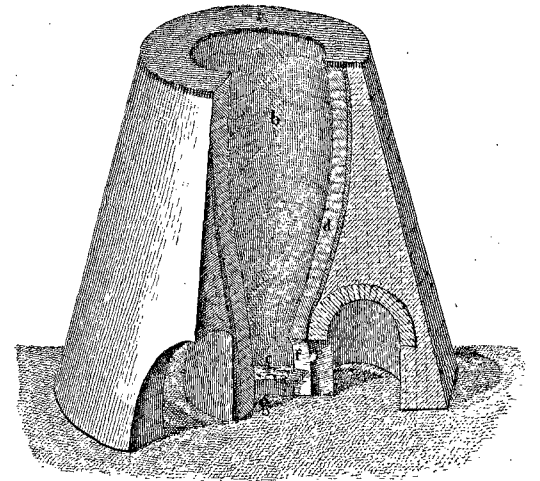


Fig. 21.

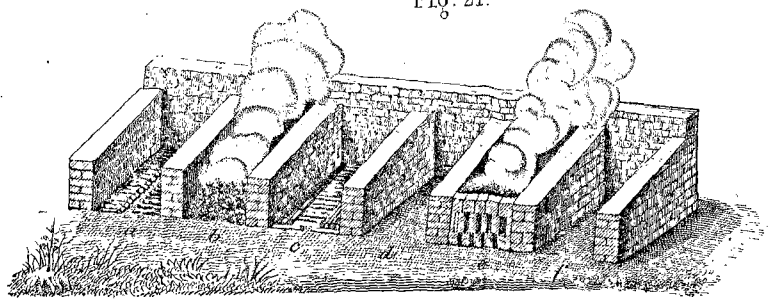


Fig. 25.

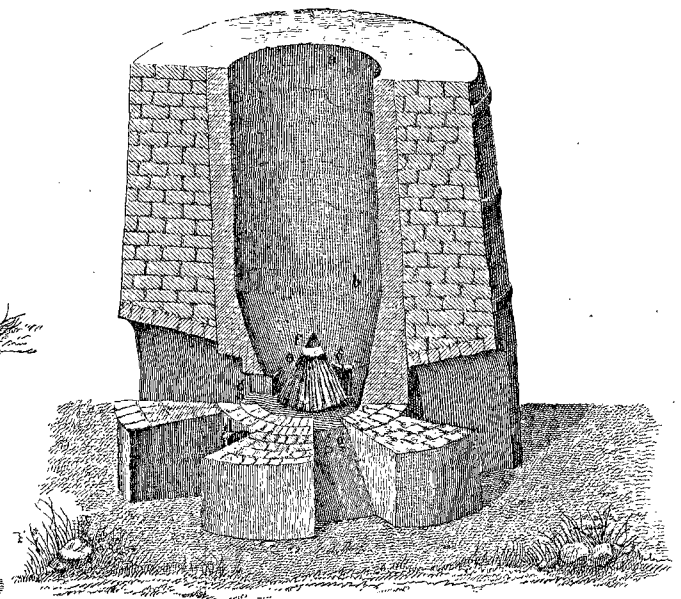


Fig. 26.

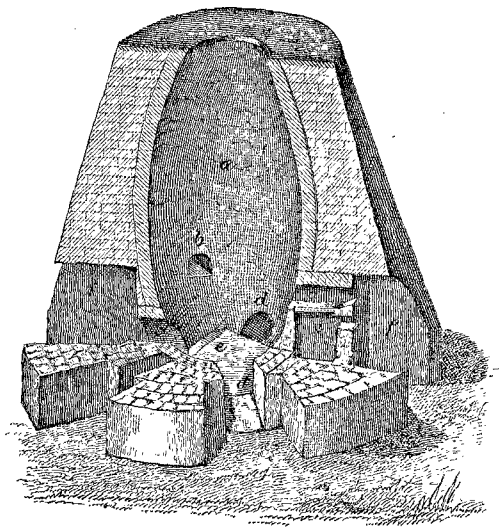


Fig. 22.

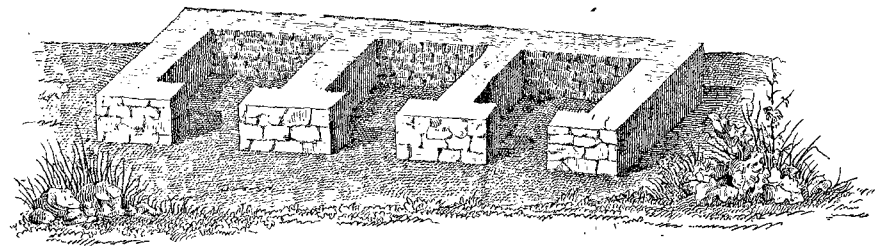
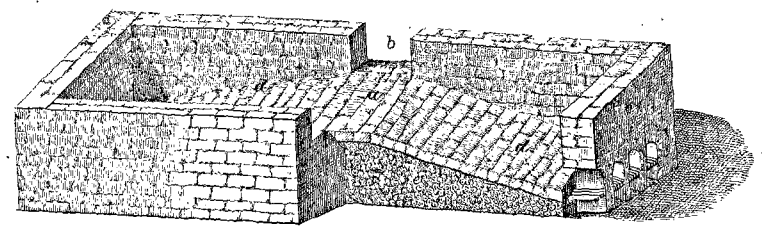


Fig. 23.



Etabl^e de E. Noblet, Editeur

Fig. 27.

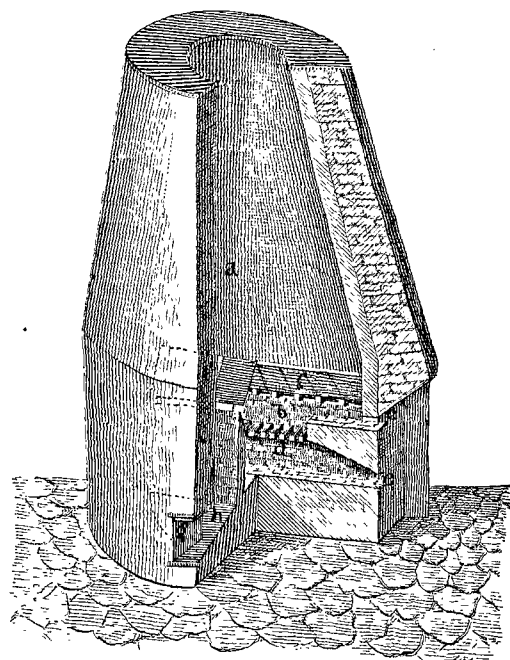


Fig. 28.

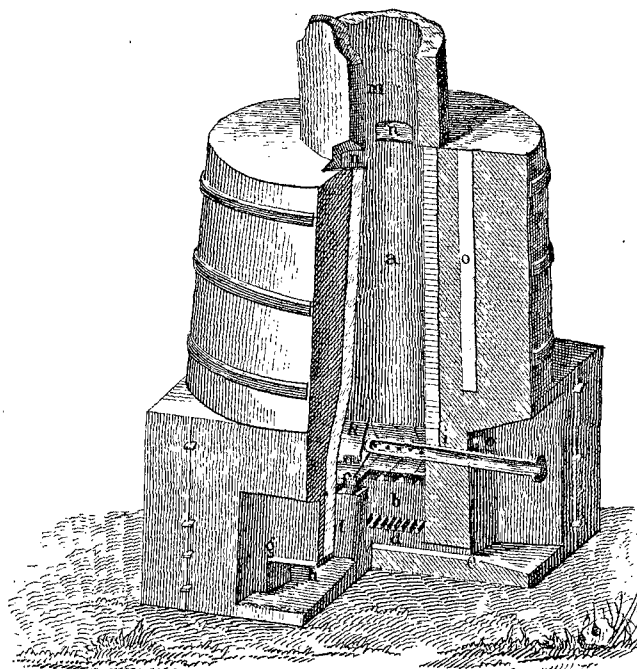


Fig. 29.

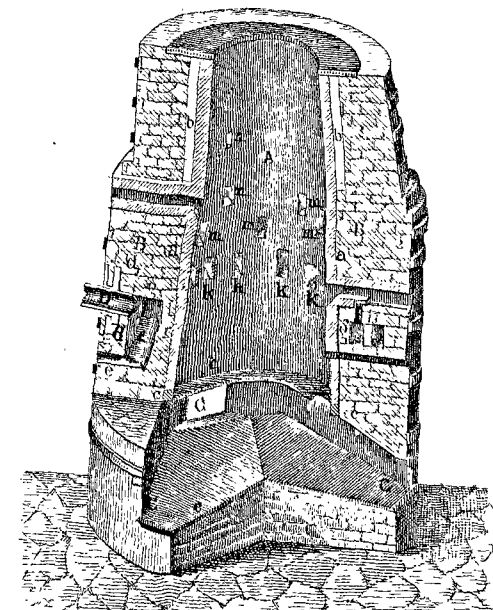


Fig. 30.

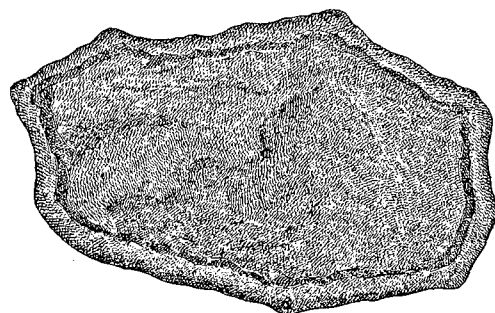


Fig. 31.

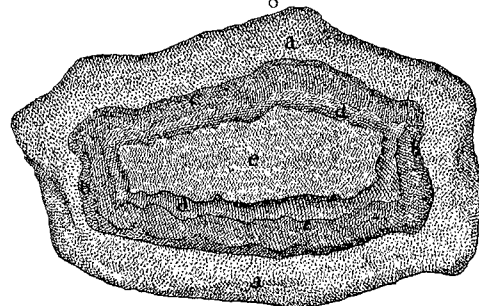


Fig. 34.

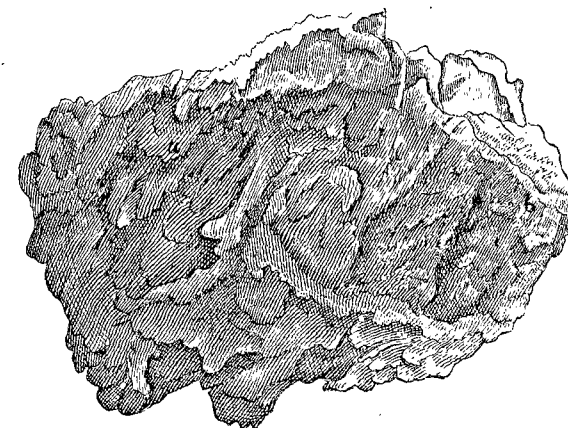


Fig. 32.

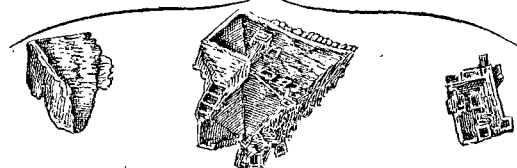
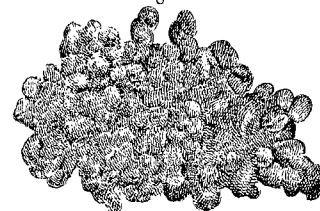


Fig. 33.



Etabl de E. Noblet, Editeur.

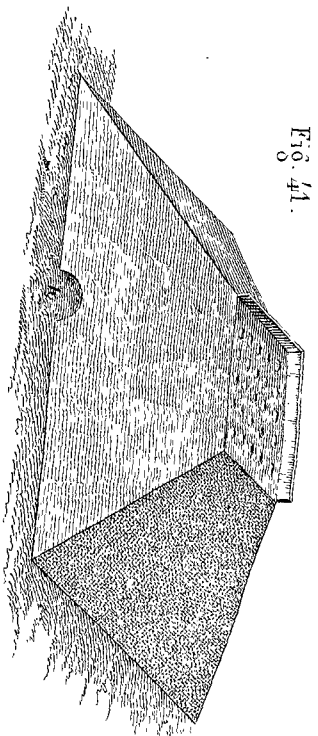


Fig. 41.

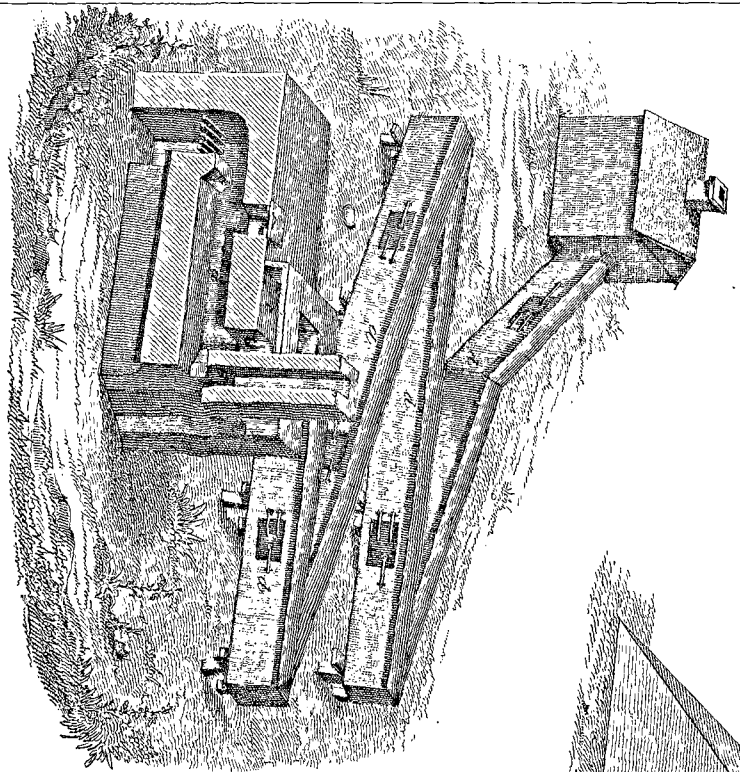


Fig. 36.

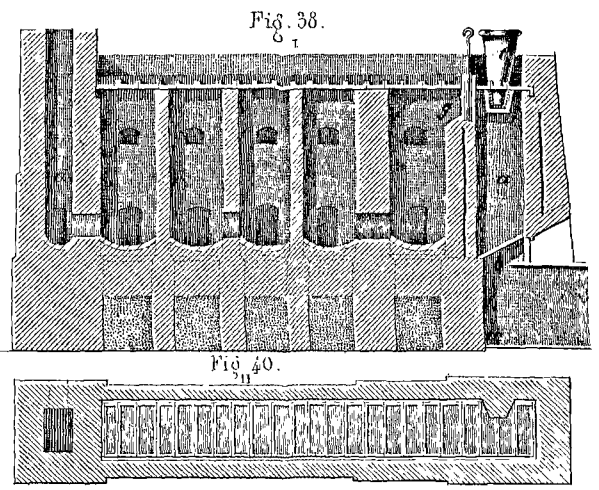


Fig. 38.

Fig. 40.

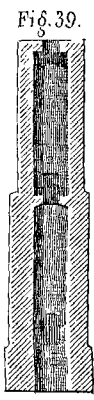


Fig. 39.

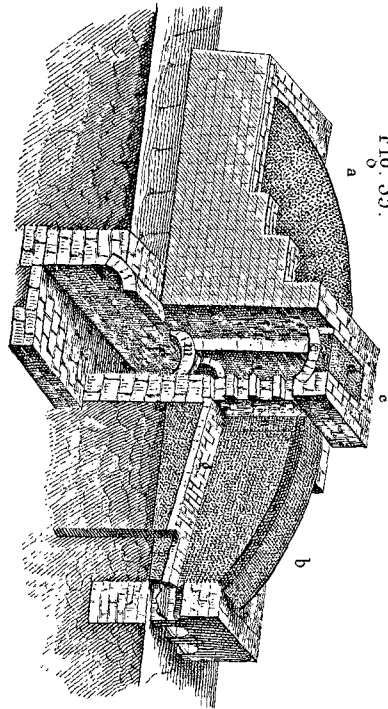


Fig. 35.

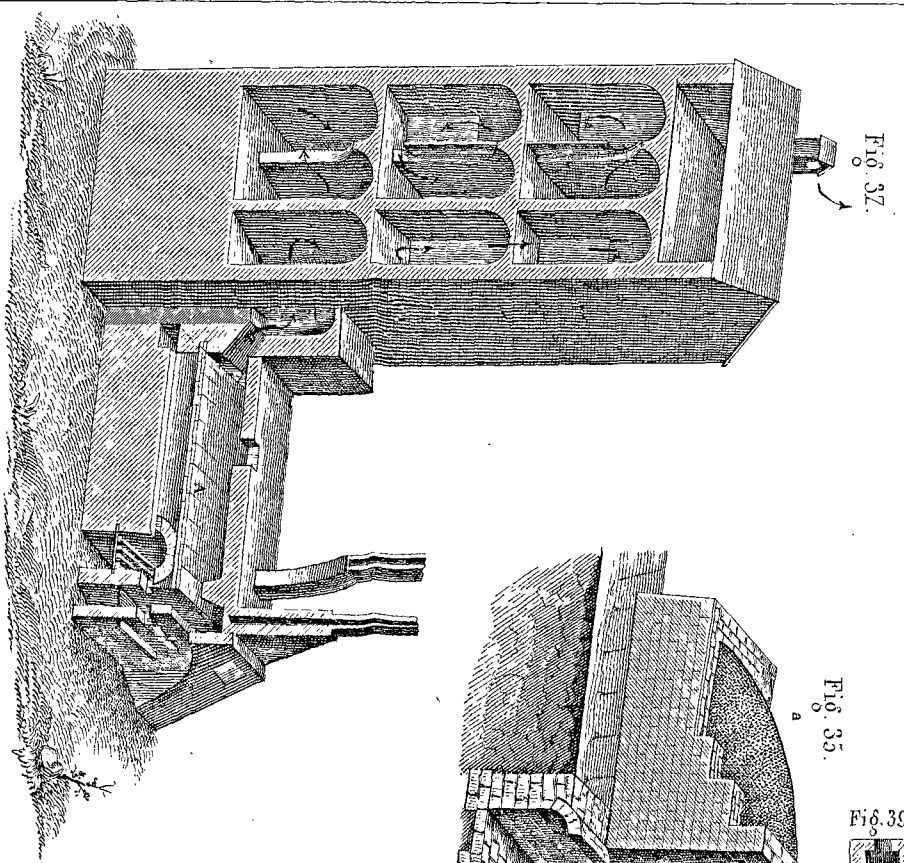


Fig. 32.

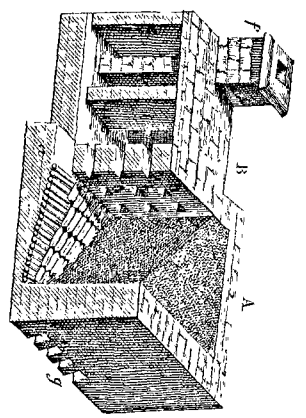
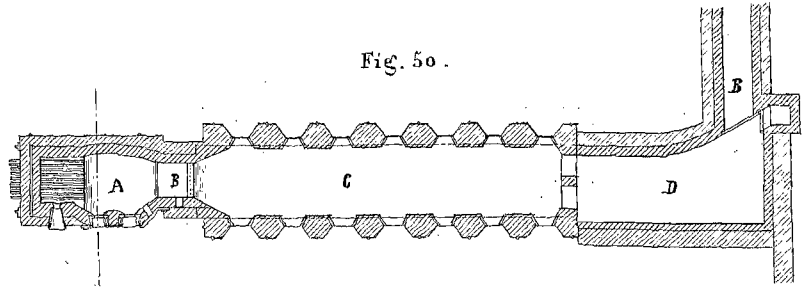
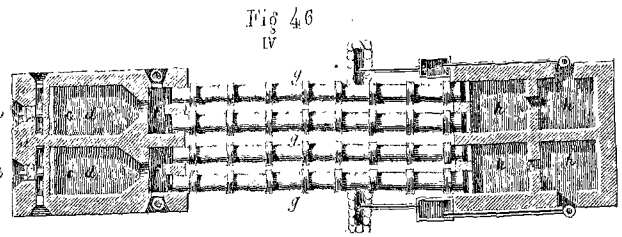
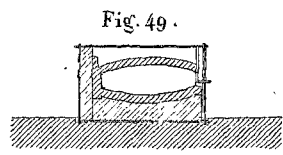
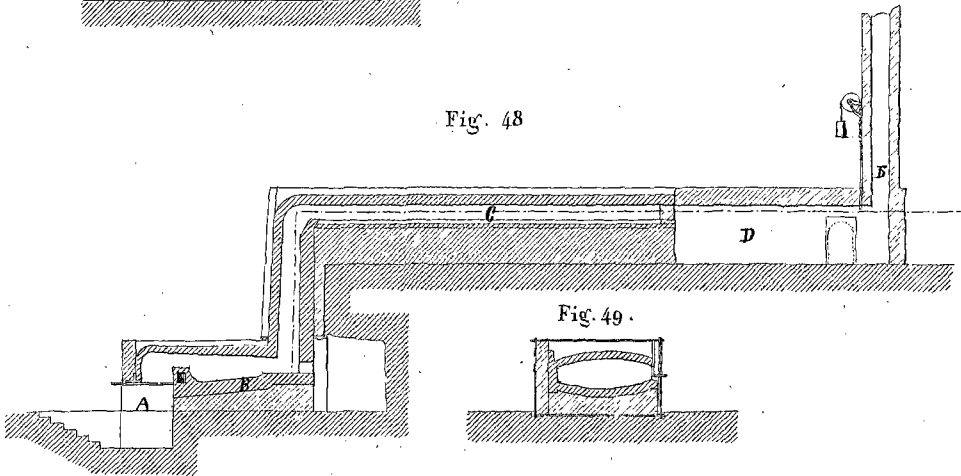
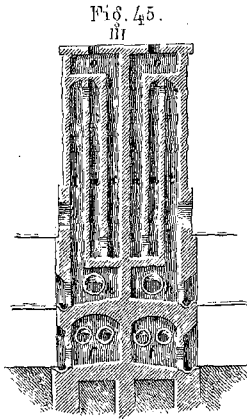
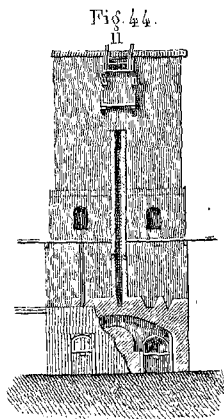
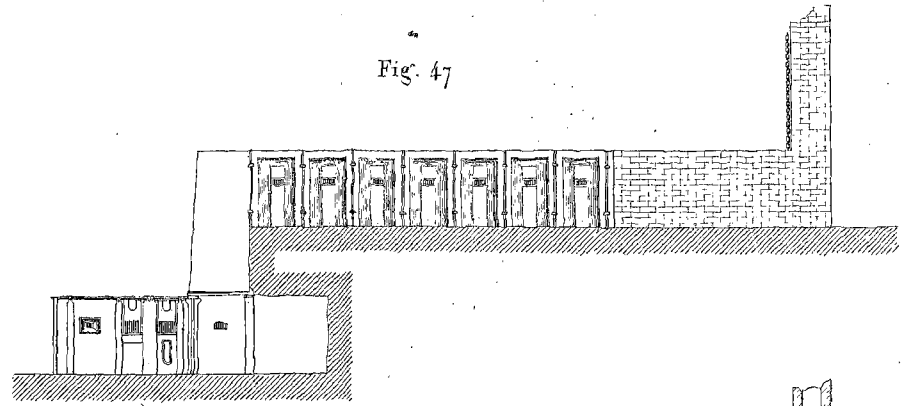
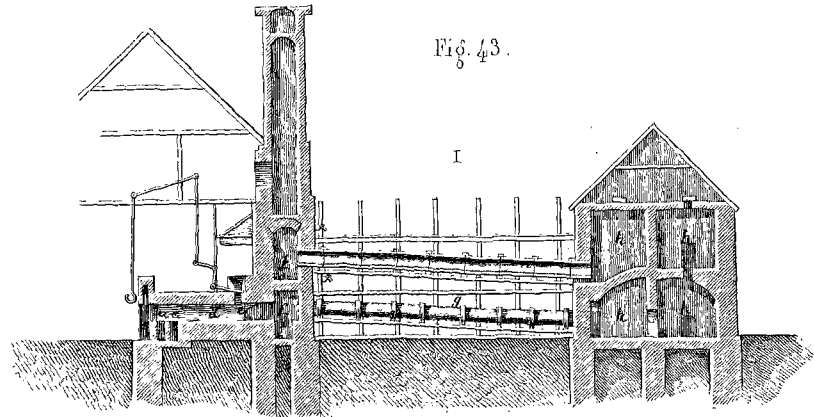


Fig. 42.



0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 Mètres

Etabli de E. Noblat, Editeur.

NOUVELLES PUBLICATIONS

DE E. NOBLET, ÉDITEUR.

POUR PARAÎTRE EN OCTOBRE 1860 :

LE MATÉRIEL DES HOUILLÈRES,

DESCRIPTION DES BATIMENTS ET APPAREILS EMPLOYÉS
POUR L'EXPLOITATION DE LA HOUILLE,

PAR

AMÉDÉE BURAT,

Ingénieur, professeur d'exploitation des mines à l'École centrale des Arts
et Manufactures.

Un volume grand in-8° de texte, avec Atlas in-folio de 65 planches,
prix fr. 60

POUR PARAÎTRE EN DÉCEMBRE 1860 :

TRAITÉ THÉORIQUE ET PRATIQUE

DE LA

MÉTALLURGIE DU FER,

COMPRENANT LES FABRICATIONS DE LA FONTE, DU FER,
DE L'ACIER ET DU FER-BLANC,

PAR

G. E. JULLIEN, ingénieur.

Un très-fort volume grand in-4° avec Atlas de 50 planches, prix fr. 36

REVUE UNIVERSELLE

DES MINES, DE LA MÉTALLURGIE, DES TRAVAUX PUBLICS,
DES SCIENCES ET DES ARTS

APPLIQUÉS A L'INDUSTRIE,

SOUS LA DIRECTION DE

M. CH. DE CUYPER,

Professeur ordinaire à la faculté des sciences de l'Université de Liège,
inspecteur des études à l'École des arts et manufactures et des mines.

4^{me} année 1860. — Prix annuel

fr. 25