

SCHNABEL

MÉTALLURGIE

ZINC - CADMIUM - MERCURE - BISMUTH

ÉTAIN - ANTIMOINE - ARSENIC - NICKEL - COBALT

PLATINE - ALUMINIUM

PARIS

CH. ÉRANGER EDITEUR

TRAITÉ
DE
MÉTALLURGIE

MÊME LIBRAIRIE

C. SCHNABEL : Traité de métallurgie : Cuivre — plomb — argent — or.
Traduit de l'allemand par le **D^r L. GAUTIER**. 1 volume grand in-8° de 836 pages,
avec 586 figures dans le texte, relié **40 fr.**

W. BORCHERS : Traité d'électrométallurgie : Magnésium, lithium, glucinium, sodium, potassium, calcium, aluminium, césium, lanthane, didyme, cuivre, argent, or, zinc, cadmium, mercure, étain, plomb, bismuth, antimoine, chrome, manganèse, fer, nickel, cobalt, platine, etc. Traduit d'après la deuxième édition allemande par le **D^r L. GAUTIER**. 1 volume grand in-8° de 476 pages, avec 198 figures dans le texte et 3 planches, relié **25 fr.**

TRAITÉ
THÉORIQUE ET PRATIQUE
DE
MÉTALLURGIE

ZINC — CADMIUM — MERCURE — BISMUTH
ÉTAIN — ANTIMOINE — ARSENIC — NICKEL — COBALT
PLATINE — ALUMINIUM

PAR

C. SCHNABEL

PROFESSEUR DE MÉTALLURGIE ET DE CHIMIE TECHNOLOGIQUE
A L'ACADÉMIE DES MINES DE CLAUSTHAL (HARZ)

TRADUIT DE L'ALLEMAND

PAR

Le Dr L. GAUTIER

373 figures dans le texte

PARIS

LIBRAIRIE POLYTECHNIQUE BAUDRY ET C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE DES SAINTS-PÈRES, 15

MAISON A LIÈGE, 21, RUE DE LA RÉGENCE

—
1898

PRÉFACE DU TRADUCTEUR

Le présent ouvrage, qui forme le tome deuxième du *Traité de Métallurgie* de M. le Professeur Schnabel, comprend, à l'exception du plomb, du cuivre, de l'argent et de l'or traités dans le premier volume, tous les autres métaux extraits dans les usines métallurgiques, c'est-à-dire le zinc, le cadmium, le mercure, le bismuth, l'étain, l'antimoine, l'arsenic, le nickel, le cobalt, le platine et l'aluminium.

Ce second volume a été rédigé d'après les mêmes principes que le précédent, et on y retrouve aussi les mêmes qualités précieuses que nous avons signalées lors de la publication de l'édition française du tome premier.

Nous nous sommes efforcé de traduire aussi fidèlement et aussi clairement que possible le texte allemand, en le complétant toutefois de quelques additions, accompagnées, la plupart, de figures nouvelles; ces additions, placées entre crochets, se rapportent à quelques-uns des faits les plus intéressants qui sont parvenus à notre connaissance depuis la publication de l'édition allemande du *Traité de Métallurgie*.

Nous espérons que le présent volume recevra, de la part des métallurgistes, un accueil aussi favorable que celui dont le tome premier a été l'objet tant en France qu'à l'Étranger.

D^r L. GAUTIER.

Octobre 1897.

TABLE DES MATIÈRES

MÉTALLURGIE DU ZINC

| | |
|--|----|
| Propriétés physiques du zinc | 1 |
| Propriétés chimiques | 4 |
| Réactions chimiques des combinaisons du zinc | 5 |
| Oxyde de zinc, 5. — Sulfure de zinc, 8. — Silicate de zinc, 10. — Carbonate de zinc, 10. — Sulfate de zinc, 10. — Chlorure de zinc, 11. — Alliages du zinc, 11. | |
| <i>Minerais de zinc.</i> | 12 |
| Blende ou sphalérite, 12. — Calamine ordinaire (zinc carbonaté) ou smithsonite, 13. — Calamine siliceuse (zinc silicaté ou hémimorphite), 13. — Willemite ou hébétine, 13. — Zincoïse ou hydrozincite, 13. — Zinc oxydé rouge ou zincite, 13. — Franklinite, 14. | |
| Produits métallurgiques zincifères | 14 |

EXTRACTION DU ZINC

| | |
|--|-----------|
| Généralités, 14. — Purification du zinc, 15. | |
| I. Extraction du zinc par voie sèche | 15 |
| A. Extraction du zinc des minerais | 15 |
| 1. <i>Préparation préliminaire des minerais pour la réduction</i> | 18 |
| Broyage des minerais | 18 |
| Calcination de la calamine | 19 |
| Calcination en tas et en stalles, 19. — Calcination en fours à cuve, 20. — Calcination en fours à cuve à flamme, 21. — Calcination en fours à réverbère, 22; — en fours à réverbère fixes à travail manuel, 23; — en fours à réverbère fixes à travail mécanique, 27. — En fours à réverbère à sole mobile, 27. — En fours à réverbère à laboratoire mobile, 27. — En fours à réverbère chauffés par la chaleur perdue des fours de réduction, 28. | |
| Grillage de la blende | 29 |
| Réactions qui se passent dans le grillage, 30. — Pratique du grillage, 34. — Grillage en tas et en stalles, 35. — Grillage en fours à cuve, 36. — Grillage en fours à réverbère, 38; — en fours à réverbère fixes à travail manuel (fours à pelletage continu), 39; — en fours à réverbère fixes à travail mécanique, 44; — four de Ross et Welter, 44; — de Pearce, 45, — de Brown (four en fer à cheval), 45. — Grillage en fours à réverbère à sole mobile, 49, — à laboratoire mobile, 50. — Procédés pour rendre inoffensifs les acides du soufre dégagés pendant le grillage en fours à réverbère, 50. — Grillage en fours à réverbère et fours à mouffes combinés, 56. — Grillage en fours à mouffes, 60; — fours à mouffes fixes à travail manuel, 60; — fours de Liebig et Eichhorn, 60 — de Grillo, 62 — d'Hasenclever, 63; — en fours à mouffes fixes à travail mécanique, 67; — fours de Haas, 68 — de Hegeler et Matthiessen, 69; — en fours à laboratoire mobile, 70. — Emploi des gaz des fours à mouffes, 71: — Préparation d'anhydride sulfurique, 71 — d'acide sulfureux liquide, 71 — de soufre, 77 — de solutions de cuivre, 79. | |

| | |
|---|------------|
| 2. Réduction ou traitement pour zinc des minerais calcinés ou grillés . . . | 80 |
| Réactions chimiques qui se passent dans la réduction, 80. — Préparation du mélange pour la réduction, 83. — Vases pour la réduction, 85: — Tubes, 90; mouffes, 91; — creusets, 94; — tubes verticaux, 96. — Considérations générales sur le procédé de réduction, 97. — Comparaison des procédés de distillation en tubes et en mouffes, 98. | |
| Distillation du zinc dans des tubes horizontaux ou extraction du zinc par la méthode belge | 100 |
| Tubes, 101. — Récipients, 105. — Fours de distillation, 106. — Fours avec foyer à grille, 107: — fours simples, 108; — fours doubles, 113. — Fours chauffés à l'aide d'un foyer à grille et du gaz, 114 — (four de Hauzeur, 114). — Fours avec chauffage au gaz, 115: — fours sans récupérateurs, 115 — fours avec récupérateurs, 118. — Préparation de la charge, 120. — Conduite de la distillation, 120. — Exemples de l'extraction du zinc par la méthode belge, 121. | |
| Distillation du zinc dans des mouffes ou extraction du zinc par la méthode silésienne. | 124 |
| Mouffes, 124; — fours à cuire les mouffes, 127. — Récipients ou condenseurs, 128; — ballons, 134. — Fours de distillation, 138: — anciens fours silésiens, 138; — fours belges-silésiens, 140, — chauffés par un foyer à grille, 143, — chauffés au gaz, 144, — sans récupérateurs, 145, — avec récupérateurs, 151. — Préparation de la charge, 155. — Conduite de la distillation, 156. — Exemples de l'extraction du zinc par la méthode silésienne, 158. | |
| Pertes en zinc dans le traitement des minerais de zinc en tubes et en mouffes. | 164 |
| Bases du calcul des frais de la distillation du zinc. | 166 |
| B. Extraction du zinc de produits métallurgiques. | 167 |
| Raffinage du zinc | 170 |
| <i>Tentatives et procédés proposés en vue du perfectionnement de l'extraction du zinc par voie sèche</i> | <i>178</i> |
| Extraction du zinc en fours à cuve, 178. — Extraction du zinc en fours à réverbère, 185. — Procédés proposés en vue de rendre plus parfaite la condensation des vapeurs de zinc dans la distillation en tubes ou en mouffes, 185. | |
| II. Extraction du zinc par les voies sèche et humide combinées | 189 |
| III. Extraction du zinc par voie électrométallurgique. | 191 |
| Extraction électrolytique du zinc par voie humide. 191 | |
| Formation du zinc spongieux, 192. | |
| Extraction du zinc de minerais. 199 | |
| De minerais de zinc proprement dits, 201; — de minerais contenant du zinc comme élément secondaire, 200. | |
| Extraction du zinc d'alliages. 213 | |
| Extraction électrolytique du zinc par voie sèche 215 | |
| Traitement de minerais zincifères pour combinaisons commerciales du zinc | 217 |
| <i>Fabrication du blanc de zinc. 217</i> | |
| <i>Préparation de mélanges d'oxyde de zinc, de sulfate de plomb et d'oxyde de plomb 226</i> | |
| <i>Fabrication de sulfate de zinc 228</i> | |

MÉTALLURGIE DU CADMIUM

| | |
|--|------------|
| Propriétés physiques du cadmium | 231 |
| Propriétés chimiques du cadmium et de ses combinaisons | 231 |
| <i>Matières premières de la fabrication du cadmium.</i> | <i>232</i> |

EXTRACTION DU CADMIUM

| | |
|---|------------|
| Extraction du cadmium par voie sèche | 233 |
| Extraction du cadmium par voie humide | 236 |
| Extraction du cadmium par voie électrométallurgique. | 238 |

MÉTALLURGIE DU MERCURE

| | |
|---|-----|
| Propriétés physiques du mercure | 240 |
| Propriétés chimiques du mercure et de ses combinaisons | 241 |
| <i>Minerais de mercure</i> | 244 |
| Mercure natif, 244. — Cinabre ou mercure sulfuré, 244. — Onofrite ou sulfoarséniure de mercure, 247. — Coccinite ou mercure ioduré, 247. — Mercure corné, 248. — Cuivre gris mercurifère, 248. | |
| Produits métallurgiques mercurifères | 248 |
| EXTRACTION DU MERCURE | |
| Extraction du mercure des minerais | 248 |
| Extraction du mercure par voie sèche | 248 |
| <i>Extraction du mercure par chauffage du cinabre au contact de l'air</i> | 250 |
| Appareils de condensation | 253 |
| Extraction du mercure en fours à flamme | 255 |
| En fours à flamme à cuve, 255 ; — En fours à flamme à cuve intermittents, 255 ; fours avec foyer intérieur, 255, — four de Bustamente ou à aludels, 255, — four d'Ildria, 260 ; — fours avec foyer extérieur, 263. — En fours à flamme à cuve continus, 265 ; — fours pour minerais en roche, 265 (four d'Exeli, 265, four de Langer, 273, four de Gascue et Rodriguez, 277, four de Knox, 281) ; — four pour minerai menu, 284 (fours de Hüttner et Scott, 285 ; — fours à granzita, 286, four à tierras, 292 ; — four de Livermore, 294, four de Livermore-Oyarzabal, 297 ; — four à cascades d'Ildria, 298. — Extraction du mercure en fours à réverbère, 301 ; — four Alberti, 301 ; — fours à pelletage continu blindés, 303). | |
| Extraction du mercure en fours à cuve | 306 |
| Four de Hähner, 307. — Four de Novak, 312. | |
| Extraction du mercure en fours à moules | 313 |
| Four de Patera, 314. — Four de Rodriguez, 315. | |
| <i>Extraction du mercure par chauffage du cinabre avec de la chaux ou du fer à l'abri du contact de l'air</i> | 216 |
| Produits de l'extraction du mercure | 223 |
| Stupp | 223 |
| Traitement de la stupp pour mercure, 227. | |
| Eaux acides des appareils condensateurs | 330 |
| Résidus de la distillation | 331 |
| Disposition générale d'une usine à mercure | 331 |
| Extraction du mercure des cuivres gris | 336 |
| Extraction du mercure par voie humide | 336 |
| Extraction du mercure par voie électrométallurgique | 337 |
| Extraction du mercure de produits métallurgiques | 337 |
| <i>Préparation du cinabre artificiel</i> | 338 |

MÉTALLURGIE DU BISMUTH

| | |
|---|-----|
| Propriétés physiques du bismuth | 341 |
| Propriétés chimiques du bismuth et de ses combinaisons | 342 |
| Combinaisons oxygénées du bismuth, 342. — Combinaisons chlorées du bismuth, 343. — Oxyseis du bismuth, 344. — Combinaisons sulfurées du bismuth, 344. — Alliages du bismuth, 345. | |
| <i>Minerais du bismuth</i> | 346 |
| Bismuth natif, 346. — Bismuth oxydé, 346. — Bismuth sulfuré ou bismuthine, 346. | |
| Produits métallurgiques bismuthifères | 346 |

EXTRACTION DU BISMUTH

| | |
|--|-----|
| Extraction du bismuth par voie sèche | 345 |
| Extraction du bismuth de minerais | 347 |
| Extraction du bismuth des minerais qui le contiennent à l'état natif | 348 |
| Extraction par ressuage ou liquation, 348. — Extraction par fusion complète des minerais, 350. | |
| Extraction du bismuth du bismuth sulfuré. | 351 |
| Extraction du bismuth des minerais qui le renferment à l'état d'oxyde ou d'oxysels. | 352 |
| Extraction du bismuth de produits métallurgiques | 353 |
| Extraction du bismuth de mattes, 353. — Extraction du bismuth d'alliages, 353. | |
| Extraction du bismuth par voie humide. | 354 |
| De minerais, 255. — De produits métallurgiques, 255. | |
| Extraction du bismuth par voie électrométallurgique. | 358 |
| <i>Raffinage du bismuth</i> | 361 |
| Par voie sèche, 361. — Par voie humide, 364. | |

MÉTALLURGIE DE L'ÉTAIN

| | |
|--|-----|
| Propriétés physiques de l'étain | 366 |
| Propriétés chimiques de l'étain et de ses combinaisons | 367 |
| Combinaisons oxygénées de l'étain, 368. — Combinaisons chlorées de l'étain, 368. | |
| — Oxysels de l'étain, 369. — Combinaisons sulfurées de l'étain, 369. — Phosphure et arsénure d'étain, 369. — Alliages de l'étain, 369. | |
| <i>Minerais de l'étain</i> | 369 |
| Etain oxydé ou cassitérite, 369. — Etain sulfuré ou étain pyriteux, 371. | |

EXTRACTION DE L'ÉTAIN

| | |
|--|-----|
| Extraction de l'étain par voie sèche | 371 |
| 1. a. Extraction de l'étain de la cassitérite | 371 |
| Élimination des éléments nuisibles de l'étain oxydé | 372 |
| Grillage de l'étain oxydé | 373 |
| Grillage en fours à laboratoire fixe, 374 ; — en fours à laboratoire partiellement mobile, 376 ; — en fours à laboratoire mobile, 378. | |
| Traitement du minerai grillé. | 378 |
| Élimination du tungstène du minerai grillé, 380. | |
| Réduction de l'étain oxydé | 381 |
| Réduction en fours à réverbère, 383 ; — réduction en fours à cuve, 387. — Exemples du procédé au four à cuve, 395. | |
| 1. b. Extraction de l'étain de produits intermédiaires et de déchets. | 397 |
| 2. a. Raffinage de l'étain. | 400 |
| Raffinage par liquation, 400. — Raffinage par le procédé anglais, 401. — Purification de l'étain par filtration, 402. — Produits du raffinage de l'étain, 402. | |
| 2. b. Traitement des déchets du raffinage. | 404 |
| 3. Extraction de l'étain des crasses et autres déchets | 404 |
| Extraction de l'étain par voie humide | 407 |
| Extraction de l'étain par voie électrométallurgique | 409 |

MÉTALLURGIE DE L'ANTIMOINE

| | |
|---|-----|
| Propriétés physiques de l'antimoine. | 413 |
| Propriétés chimiques de l'antimoine et de ses combinaisons. | 414 |
| Combinaison de l'antimoine avec l'hydrogène, 414. — Trioxyde d'antimoine ou | |

| | |
|--|-----|
| oxyde d'antimoine, 415. — Tétr oxyde d'antimoine ou antimoniate d'oxyde d'antimoine, 415. — Pentoxyde d'antimoine ou anhydride antimonique, 416. — Protochlorure et perchlorure d'antimoine, 416. — Trisulfure d'antimoine, 417. — Pentasulfure d'antimoine, 418. — Oxysels de l'antimoine, 418. — Alliages de l'antimoine, 418. | |
| <i>Minerais d'antimoine</i> | 418 |
| Antimoine sulfuré, 418. — Antimoine natif, 419. — Antimoine oxydé (valentinite, sénarmontite), 419. — Antimoine oxydé sulfuré (antimoine rouge, pyrostilbite), 419. — Antimoine oxydé terreux (cervantite), 419. | |

EXTRACTION DE L'ANTIMOINE

| | |
|---|-----|
| I. Extraction de l'antimoine par voie sèche | 420 |
| A. Traitement de l'antimoine sulfuré pour antimoine cru. | 420 |
| Liquation en fours à creusets ou à tubes, 421 ; — liquation en creusets, 421 ; — liquation en tubes, 423. — Liquation en fours à réverbère, 425. — Produits de la liquation, 426. | |
| B. Traitement de l'antimoine sulfuré et des autres minerais d'antimoine pour antimoine métallique | 426 |
| Méthode par grillage et réduction, 427 ; — grillage de l'antimoine sulfuré, 427 ; pratique du grillage normal, 429 ; — grillage volatilissant, 430 ; — réduction du minerai grillé, 432, — réduction en fours à réverbère, 432, — réduction en fours à cuve, 435, — réduction en fours à creusets, 437. — Méthode par précipitation, 437. | |
| Produits de la préparation de l'antimoine brut | 440 |
| Extraction de l'antimoine de produits métallurgiques | 441 |
| C. Raffinage de l'antimoine | 441 |
| Raffinage en fours à creusets, 442. — Raffinage en fours à réverbère, 443. | |
| Produits du raffinage | 446 |
| II. Méthodes proposées pour l'extraction de l'antimoine par voie humide | 447 |
| III. Méthodes proposées pour l'extraction de l'antimoine par voie électrométallurgique | 447 |

MÉTALLURGIE DE L'ARSENIC

| | |
|---|-----|
| Propriétés physiques de l'arsenic | 452 |
| Propriétés chimiques de l'arsenic et de ses combinaisons. | 453 |
| Acide arsénieux, 453. — Acide arsénique, 454. — Bisulfure d'arsenic, 454. — Trisulfure d'arsenic, 454. — Pentasulfure d'arsenic, 455. — Hydrogène arsénié, 455. — Chlorure d'arsenic, 455. | |
| <i>Minerais d'arsenic</i> | 455 |
| Arsenic natif, 455. — Pyrite arsénicale ou mispickel, 456. — Fer arsénical (löllingite et leucopyrite), 456. — Arsenolithe, arsénite, arsenic oxydé, arsenic blanc ou fleurs d'arsenic, réalgar et orpiment, 456. — Minerais de cobalt et de nickel arsénifères, 456. | |

EXTRACTION MÉTALLURGIQUE DE L'ARSENIC ET DE SES COMBINAISONS

| | |
|---|-----|
| I. Extraction des produits arsénicaux de minerais et de produits métallurgiques. | 457 |
| 1. Extraction de l'arsenic | 457 |
| Extraction de l'arsenic par voie sèche | 457 |
| Extraction de l'arsenic par voie électrométallurgique. | 459 |
| 2. Fabrication de l'acide arsénieux | 460 |
| Fabrication de l'acide arsénieux brut | 460 |
| Purification de l'acide arsénieux brut | 467 |
| Fabrication de l'acide arsénieux vitreux (verre blanc). | 468 |

| | |
|---|------------|
| 3. Fabrication du réalgar artificiel ou verre rouge | 470 |
| Préparation du verre brut | 471 |
| Raffinage du verre brut | 472 |
| 4. Fabrication de l'orpiment artificiel ou verre jaune | 472 |
| II. Extraction des combinaisons arsénicales des résidus de l'industrie des couleurs de goudron | 473 |

MÉTALLURGIE DU NICKEL

| | |
|---|------------|
| Propriétés physiques du nickel | 475 |
| Propriétés chimiques | 477 |
| Réactions chimiques des combinaisons du nickel | 478 |
| Oxydes du nickel, 478. — Protosulfure de nickel, 479. — Nickel et arsenic, 481. — Sulfate de nickel, 483. — Protochlorure de nickel, 483. — Silicates de nickel, 484. — Nickel-carbonyle, 484. — Alliages de nickel, 484. | |
| <i>Minerais de nickel</i> | 485 |
| Nickeline, nickeline rouge ou kupfernickel, 485. — Chloantite ou nickeline blanche, 486. — Breithauptite (nickel antimonial), ullmannite (antimoine sulfuré nickélicifère), gersdorffite ou disomose (arséniosulfure de nickel), annabergite ou nickel arséniaté (ocre de nickel) et moresonite ou nickel sulfaté, 486. — Millerite ou trichopyrite, nécopyrite, 486. — Garniérite, 486. — Rewdanskite et genthite, 487. — Cuivres sulfurés et fers sulfurés nickélicifères, 487. | |
| Produits métallurgiques nickélicifères | 488 |

EXTRACTION DU NICKEL

| | |
|---|------------|
| I. Extraction du nickel par voie sèche | 489 |
| A. Extraction du nickel de minerais | 489 |
| 1. <i>Extraction du nickel de ses combinaisons sulfurées.</i> | 489 |
| Traitement des minerais pour matte de nickel brute | 492 |
| Grillage des minerais | 493 |
| Grillage en tas, 496. — Grillage en stalles, 497. — Grillage en fours à cuve, 497. | |
| Fonte des minerais grillés pour matte de nickel brute | 497 |
| Exemples de la fonte pour matte brute de minerais grillés, 505. | |
| Élimination du fer de la matte de nickel brute ou raffinage de celle-ci | 507 |
| Traitement de la matte de nickel brute cuprifère pour matte de nickel et de cuivre. | 507 |
| Traitement de la matte brute pauvre en nickel pour matte de concentration | 508 |
| Grillage de la matte brute | 508 |
| Fonte de la matte brute grillée | 510 |
| Fonte en fours à cuve, 510. — Fonte en fours à réverbère, 513. — Rôtissage en four à réverbère, 514. | |
| Raffinage de la matte de nickel brute ou des mattes de concentration | 514 |
| Raffinage au petit foyer | 515 |
| Raffinage au four à réverbère | 517 |
| Raffinage au convertisseur | 518 |
| A Sudbury, 519. — Au Havre, 520. | |
| Traitement de la matte de nickel brute sans cuivre pour matte de nickel | 521 |
| Traitement de la matte de nickel et de cuivre pour alliages de cuivre et de nickel | 521 |
| Grillage de la matte de cuivre et de nickel, 521. — Réduction de la matte de cuivre et de nickel grillée à mort en alliages de cuivre et de nickel, 523 ; — à Klevva, 524, — à l'usine à nickel de Ringerick, 524, — à Victoria-Hutte, 524, — à Aurorahütte, 524. | |
| Traitement de la matte cuprifère raffinée (matte de nickel et de cuivre) pour matte de nickel sans cuivre | 525 |
| Par traitement avec le sulfate de sodium et le charbon aux usines d'Orford, 526. — Par grillage chlorurant, 527. | |
| Traitement de la matte de nickel raffinée ou de la matte de nickel sans cuivre pour protoxyde de nickel ou nickel brut | 527 |

| | |
|---|-----|
| Dans des creusets, 528. — Dans des tubes, 528. — Dans des mouffes, 528. — Préparation du nickel fondu aux usines Orford, 529. | |
| 2. <i>Extraction du nickel de ses silicates</i> | 530 |
| 3. <i>Extraction du nickel de minerais de nickel arsénifères.</i> | 532 |
| <i>Traitement des minerais pour speiss brut.</i> | 533 |
| <i>Grillage des minerais.</i> | 533 |
| <i>Fonde des minerais pour speiss brut</i> | 536 |
| <i>Traitement du speiss brut pour speiss de nickel raffiné.</i> | 538 |
| <i>Traitement du speiss de nickel raffiné pour nickel brut.</i> | 543 |
| <i>Grillage à mort du speiss de nickel raffiné.</i> | 543 |
| <i>Réduction du speiss grillé à mort en nickel brut.</i> | 545 |
| B. Extraction du nickel des produits métallurgiques | 546 |
| Des speiss, 546. — Du cuivre brut nickélifère, 547. — Des scories nickélifères, 547. — Des loups de fer nickélifères, 548. | |
| <i>Nouvelle méthode d'extraction par voie sèche du nickel de minerais et de produits métallurgiques</i> | 548 |
| II. Extraction du nickel par voie humide. | 549 |
| <i>Extraction directe du nickel de minerais.</i> | 549 |
| <i>Extraction de produits métallurgiques.</i> | 554 |
| De mattes, 554. — De scories, 560. | |
| III. Extraction du nickel par voie électrométallurgique. | 561 |
| D'après André, 562. — D'après Stahl, 563. — D'après Hœpfner, 564. — D'après Basse et Selves, 564. — D'après Titus Ulke, 565. | |
| <i>Raffinage du nickel brut</i> | 567 |

MÉTALLURGIE DU COBALT

| | |
|--|-----|
| Propriétés physiques du cobalt | 572 |
| Propriétés chimiques du cobalt et de ses combinaisons les plus importantes | 572 |
| Oxydes de cobalt, 572. — Protosulfure de cobalt, 573. — Sulfate de cobalt, 573. — Azolite de cobalt et de potassium, 573. — Cobaltamines, 573. | |
| <i>Minerais de cobalt</i> | 573 |
| <i>Produits métallurgiques cobaltifères.</i> | 574 |

EXTRACTION DU COBALT ET DE COMBINAISONS DE COBALT

| | |
|---|-----|
| I. Extraction du sesquioxyde de cobalt et du cobalt métallique. | 575 |
| A. Préparation du sesquioxyde de cobalt. | 575 |
| Dans la fabrique couleurs bleues Edilha, 576. — A Oberschlema, 577. — Au Petit-Quévilly, 577. — D'après Stahl, 579. — D'après Sack, 581. — D'après Vortmann, 581. | |
| B. Préparation du cobalt métallique. | 582 |
| II. Préparation du smalt. | 583 |
| III. Préparation d'autres combinaisons de cobalt. | 586 |
| Phosphate de cobalt, 586. — Bleu Thénard, 587. — Vert de Rinmann, 587. | |

MÉTALLURGIE DU PLATINE

| | |
|--|-----|
| Propriétés physiques du platine. | 588 |
| Propriétés chimiques du platine et de ses combinaisons | 589 |
| <i>Minerais de platine.</i> | 590 |

EXTRACTION DU PLATINE

| | |
|---|-----|
| I. Extraction du platine par voie sèche. | 593 |
| II. Extraction du platine par voie humide. | 596 |

D'après Heraeus, 597. — D'après G. Matthey, 597. — D'après Wyott, 597. —
A l'affinerie de Francfort-sur-le-Mein, 598.

| | |
|---|------------|
| III. Extraction du platine par voie électrométallurgique | 599 |
| <i>Iridium</i> | 600 |
| Propriétés, 600. — Minerais (osmiure d'iridium ou iridosmine, alliage de platine et d'iridium, 600). — Extraction, 600. | |

MÉTALLURGIE DE L'ALUMINIUM

| | |
|---|-----|
| Propriétés physiques de l'aluminium | 602 |
| Propriétés chimiques de l'aluminium et de ses combinaisons | 604 |
| Oxyde d'aluminium, 605. — Chlorure d'aluminium, 606. — Fluorure d'aluminium, 606. — Carbure d'aluminium, 606. — Siliciure d'aluminium, 607. — Alliages de l'aluminium, 607. | |
| <i>Matières premières de la fabrication de l'aluminium</i> | 608 |
| Bauxite, 608. — Cryolithe, 609. — Sulfate d'aluminium, 609. — Corindon, 610. — Emeri, 610. | |

EXTRACTION DE L'ALUMINIUM

| | |
|--|------------|
| I. Extraction de l'aluminium par voie sèche | 612 |
| Procédé de Deville. | 613 |
| Procédé de Deville-Castner | 615 |
| Procédé de Netto | 617 |
| Procédé de Grabau. | 618 |
| II. Extraction de l'aluminium par voie électrométallurgique | 620 |
| De solutions de l'alumine dans les sels halogènes fondus des métaux alcalins, des métaux alcalino-terreux et de l'aluminium lui-même. | 625 |
| Appareil de Borchers, 628. — Appareil de Kiliani, 629. — Procédés de Ch. Hall, 629, de J.-B. Hall, 630, de Minet, 630, de Kleiner-Fiertz, 632. | |
| De mélanges fondus de fluorure ou d'oxyfluorure d'aluminium et de carbonates alcalins | 633 |
| Procédés de Grabau, 633. | |
| De solutions de sulfure d'aluminium dans des chlorures alcalins fondus | 634 |
| Procédés de Bucherer, 635, de l'Aluminium-Industrie Gesellschaft, à Neuhausen, 635. | |
| Préparation d'alliages d'aluminium | 636 |
| Procédé des frères Cowles | 636 |
| Procédé d'Héroult | 639 |
| Table alphabétique | 641 |

TRAITÉ DE MÉTALLURGIE

MÉTALLURGIE DU ZINC

Propriétés physiques du zinc.

Le zinc a une couleur blanche avec reflet gris bleu et la surface de sa cassure fraîche présente un vif éclat. Il cristallise dans le système régulier. L'aspect de la cassure dépend de la température à laquelle le métal a été coulé, qu'il se soit refroidi lentement ou rapidement. La texture est grossièrement lamelleuse lorsqu'avant le coulage le métal liquide a été chauffé jusqu'au rouge, elle est au contraire grenue à grains fins, si le métal fondu et coulé n'a pas été chauffé à une température supérieure à son point de fusion.

Le poids spécifique du zinc non laminé est égal à 6,861 d'après *Brisson*, à 6,9154 d'après *Karsten*, à 7,149 d'après *Matthiessen*. Le poids spécifique du zinc coulé à sa température de fusion et refroidi lentement a été trouvé égal à 7,143 par *Bolley*, à 7,128 par *Rammelsberg*, tandis qu'il est égal à 7,120 d'après *Bolley* et à 7,101 d'après *Rammelsberg* lorsque le métal a été coulé au rouge et refroidi lentement. *Bolley* a trouvé 7,158 et *Rammelsberg* 7,147 pour le poids spécifique du zinc coulé à sa température de fusion et refroidi rapidement, et pour le poids spécifique du métal coulé au rouge et refroidi rapidement les mêmes expérimentateurs ont trouvé respectivement 7,109 et 7,037¹.

Le poids spécifique du zinc est élevé par le laminage de 7,2 à 7,3.

A la température ordinaire, le zinc est assez cassant pour que des blocs et des plaques puissent être facilement brisés. Entre 100 et 150°, il est au contraire si malléable, qu'on peut le laminier en plaques minces et l'étirer en fils. Mais à 200° il devient si cassant qu'il peut être pulvérisé.

Relativement à la ténacité absolue du zinc, *Berthier* a trouvé qu'un fil de 0,002^{mm} de diamètre se rompt sous un poids de 12^{kg}. Suivant *Karmarsch*, la ténacité absolue du zinc coulé est égale à 197,5^{kg} par centimètre carré, celle de la tôle et du fil de zinc à 1315-1560^{kg} par centimètre carré.

La chaleur spécifique du zinc s'élève, d'après *Reynault*, à 0,09553 pour les températures de 0 à 100°.

¹ Stölzel, *Metallurgie*, p. 752, Braunschweig 1874.

De 0 à 100°, le zinc se dilate de $\frac{1}{340}$ de sa longueur. (D'après *Calvert et Johnson*, le coefficient de dilatation linéaire du zinc martelé = 0,002193.)

La conductibilité calorifique du zinc, celle de l'argent étant 1000, est égale à 281, suivant *Wiedemann et Franz*, à 608-628 pour le zinc coulé et à 641 pour le zinc laminé, suivant *Calvert et Johnson*.

La conductibilité du zinc pour le courant électrique s'élève, celle de l'argent étant 100, à 24,06 d'après *Becquerel*, à 27,39 d'après *Matthiessen*, à 29,90 d'après *Weiller*¹.

Le zinc fond à 412° suivant *Daniell*, à 434° suivant *Person*. Au rouge clair, il se vaporise. Son point d'ébullition est, d'après *Becquerel*, à 891°, d'après *Deville et Troost* à 1040°, d'après *Violle*, à 929°,6. L'argent (point de fusion : 954°) ne fond pas dans des vapeurs de zinc. Les vapeurs de zinc peuvent être condensées par refroidissement à l'état de zinc liquide. Plus elles sont diluées par d'autres gaz, plus leur condensation à l'état liquide est difficile. Si la température des vapeurs descend au-dessous du point de fusion du zinc, elles se solidifient sous forme pulvérulente et constituent le produit désigné sous le nom de *poussière de zinc*. D'après *Lynen*², la condensation des vapeurs de zinc obtenues lors de l'extraction du zinc de minerais a lieu entre 415 et 550°. D'après *Hempel*³, des vapeurs de zinc produites par réduction de blanc de zinc au four à cuve ne peuvent être séparées des gaz qui les accompagnent qu'à une température inférieure à 470°.

Chauffé au contact de l'air jusqu'au point d'ébullition, le zinc brûle avec une flamme brillante blanc verdâtre et blanc bleuâtre, en se transformant en oxyde de zinc.

La pureté du zinc du commerce est ordinairement altérée par du plomb, du cadmium et du fer, quelquefois aussi par de petites quantités d'étain, de cuivre, d'arsenic, de soufre, de carbone et de chlore.

L'influence des métaux étrangers contenus dans le zinc sur les propriétés de ce dernier a été étudiée par *Karsten*⁴, ainsi que par *Eliot et Storer*⁵.

La plupart des zincs du commerce renferment du plomb. *Karsten* a trouvé que la teneur en plomb du zinc de Silésie s'élevait à 0,24-2,36 p. 100. *Eliot et Storer* n'ont trouvé dans le zinc de New-Jersey que 0,079 p. 100 de plomb, tandis que du zinc de Pensylvanie préparé avec du zinc silicaté ne contenait généralement pas de plomb.

La faculté d'absorption du zinc pour le plomb dépend de la température. Elle est d'autant plus grande que celle-ci est plus élevée. D'après les récentes expériences effectuées sur cet objet par *Roessler et Edelmann*, le zinc absorbe 1,7 p. 100 de plomb à sa température de fusion, et 5,6 p. 100 à 650°. S'il y a plus de plomb que ce qui correspond au pouvoir absorbant du zinc à la température considérée, l'excès se sépare à l'état liquide.

Une grande teneur en plomb rend le zinc friable. Avec 1,5 p. 100 de plomb, le zinc pouvait encore être laminé sans qu'il s'y produisît de gerçures, mais il était fragile et plus mou. Avec une teneur en plomb de 3 p. 100, le laminage était

¹ *Journ. of Frankl. Inst.*, 1892, avril, p. 263.

² *Zink-Destillierofen mit gemeinsamer Condensationskammer*, Londres 1893.

³ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1893, nos 41 et 42.

⁴ *Karsten's Archiv*, 1842, t. XVI, p. 597.

⁵ *On the impurities of commercial zinc with reference to the residue insoluble in dilute acid, to sulphur and to arsenic*, in *Memoirs Americ. Acad. Art. and Sciences*, 1860, t. VIII.

encore possible, mais les propriétés qui viennent d'être signalées se montraient à un plus haut degré.

Avant le laminage, on cherche autant que possible à enlever au zinc le plomb qu'il renferme en le refondant et laissant déposer le plomb.

On rencontre du *cadmium* dans la plupart des zincs, parce que presque tous les minerais de zinc renferment ce métal. Cependant, comme le cadmium est beaucoup plus volatil que le zinc, il ne se trouve qu'en très faibles quantités dans le zinc du commerce.

D'après les expériences effectuées par *Mentzel*, en 1829, à l'usine *Lydognia*, dans la Silésie supérieure, le cadmium rend le zinc plus dur dès qu'il s'y trouve en certaines proportions.

La petite quantité de cadmium renfermée dans le zinc du commerce n'exerce aucune influence nuisible sur les propriétés de ce dernier.

Le zinc peut contenir jusqu'à plusieurs unités pour cent de *fer*, mais la proportion dépasse rarement 0,2 p. 100. *Karsten* a trouvé tout au plus 0,24 p. 100 de fer. *Percy*¹ 1,4 p. 100. *Eliot* et *Storer* ont trouvé 0,21 p. 100 de fer dans le zinc de *New-Jersey* et de 0,05 à 0,07 p. 100 dans des feuilles de zinc de *Berlin*. *Oudemans* a trouvé 4,6 p. 100 de fer dans une masse difficilement fusible à cassure blanche, brillante et dentelée qui s'était accumulée dans une chaudière en fer, où l'on avait fondu du zinc pendant plusieurs semaines.

En petites quantités (d'après *Karsten*, jusqu'à 0,2 p. 100), le fer ne nuit pas aux propriétés du zinc. Mais en grandes quantités, il rend le zinc plus dur et impropre au laminage.

L'*étain* n'a été trouvé par *Eliot* et *Storer* que dans le zinc américain (*New-Jersey*) et dans le zinc anglais (de *Vivian*). D'après *Karsten*, une addition de 1 p. 100 d'*étain* suffit pour rendre le zinc cassant aux températures auxquelles il est malléable.

La présence du *cuivre* n'a été constatée par *Eliot* et *Storer* que dans le zinc de *New-Jersey*. *Karsten* a trouvé que 0,5 p. 100 de cuivre rend le zinc plus dur et cassant. Du zinc avec une pareille teneur en cuivre ne peut pas être laminé sans qu'il se produise des gerçures sur ses bords et on ne peut pas le plier sans le briser.

L'*arsenic* se rencontre en petites quantités dans un grand nombre de zincs. On n'a pas remarqué qu'il eût une influence sur les propriétés du zinc. On ne possède aucune indication relativement à l'action de grandes quantités d'*arsenic* sur les propriétés du zinc.

Karsten n'a pu trouver de *soufre* dans aucun des nombreux échantillons de zinc qu'il a analysés. *Eliot* et *Storer*, ainsi que *A. Taylor* ont au contraire trouvé de petites quantités de soufre dans toute une série de zincs. Il n'a point été effectué de recherches en vue de la détermination de l'influence du soufre sur les propriétés du zinc. Les petites quantités de soufre trouvées dans ce métal ne semblent pas devoir agir défavorablement.

Le *carbone* a été trouvé en très petite quantité par *Jacquelain* (0,003 p. 100) dans une sorte de zinc. *Rodwell*² a trouvé dans des flocons noirs, résidus de la dissolution de zinc du commerce dans l'acide sulfurique, du sulfate de plomb, du carbone et une trace de fer.

¹ *Traité de métallurgie* (édition allemande), p. 560.

² *Chem. News*, janv. 1861, n° 57.

Il est impossible de savoir si ce carbone était dissous par le zinc ou n'y était mélangé que mécaniquement. En tout cas, une faible teneur en carbone ne semble pas avoir d'action sur les propriétés du zinc. Jusqu'à présent il n'a été publié aucun résultat de recherches relativement à l'influence de grandes quantités de carbone sur les propriétés du zinc.

Le *chlore* a été trouvé par C. *Künzel* dans la proportion de 0,2 à 0,3 p. 100 dans un zinc belge, qui avait été préparé avec des crasses de fer galvanisé. Ce zinc, qui ne contenait que des traces de fer et de plomb, ne pouvait pas être laminé.

Propriétés chimiques du zinc.

Dans l'air sec, le zinc ne subit aucune altération à la température ordinaire. Dans l'air humide, il se recouvre au contraire, en présence d'acide carbonique, d'une couche mince de carbonate basique de zinc hydraté. Cette couche est si dense qu'elle préserve le métal sous-jacent contre toute attaque ultérieure par les agents atmosphériques.

Le zinc compact n'est pas attaqué à la température ordinaire par l'eau non aérée, mais en présence d'air et d'acide carbonique il est transformé par l'eau en le carbonate basique hydraté que nous venons de mentionner.

Si l'on chauffe le zinc au contact de l'air, il s'enflamme à une température voisine du rouge (à 503°, d'après *Daniell*) et il brûle avec une flamme éclairante blanc verdâtre et blanc bleuâtre en se transformant en oxyde, dont une partie flotte sous forme d'une croûte à la surface du métal en combustion et l'autre forme des flocons blanc de neige (*lana philosophica*).

Le zinc chauffé au rouge décompose l'eau en se transformant en oxyde avec l'oxygène de cette dernière, dont l'hydrogène devient libre. Le zinc très divisé décompose l'eau même à la température ordinaire, mais à un faible degré. La décomposition est favorisée par la présence d'acides et d'alcalis.

Le zinc se dissout dans la plupart des acides. Dans l'acide sulfurique étendu et l'acide chlorhydrique il se dissout avec dégagement d'hydrogène. La dissolution est plus ou moins rapide, suivant l'état moléculaire et la pureté du métal. D'après *Bolley*, le zinc fondu à une basse température se dissout plus lentement que le métal fondu au rouge. Le zinc chimiquement pur se dissout plus lentement que le zinc dont la pureté est altérée par de petites quantités de métaux étrangers (Fe, Cu, Pb). Suivant *L'Hôte*¹, le zinc pur n'est pas attaqué par l'acide sulfurique étendu.

D'après *Werren*², le zinc chimiquement pur se dissout difficilement dans les acides, parce que lorsqu'on plonge le métal dans ces liquides il est immédiatement entouré d'une enveloppe d'hydrogène. Si l'on détruit celle-ci en portant le liquide à l'ébullition, le zinc se dissout. Le zinc se dissout facilement dans l'acide azotique froid, parce que celui-ci oxyde l'hydrogène séparé. La dissolution du zinc dans l'acide sulfurique est favorisée par une addition d'acide chromique et de peroxyde d'hydrogène. Le zinc impur se dissout facilement dans les acides, parce que l'hydrogène ne se sépare pas sur le zinc, mais sur les métaux étrangers plus électro-négatifs.

¹ *Comptes-rendus*, 1885, t. CI, p. 1153.

² *Ber. d. chem. Ges.*, 1891, t. XXIV, p. 1785.

Au rouge, le zinc est transformé par l'acide carbonique en oxyde de zinc, avec formation d'oxyde de carbone.

Les solutions des alcalis caustiques attaquent le zinc en dégageant de l'hydrogène, mais beaucoup plus lentement que les acides. Leur action est plus énergique, si le zinc est réuni en un élément galvanique avec du fer ou du platine. Le zinc est alors facilement dissous par une lessive de potasse, si l'on emploie comme vase à dissolution une chaudière en fer.

Tous les métaux lourds malléables, le fer et le nickel exceptés, sont précipités à l'état métallique de leurs solutions par le zinc, qui n'est au contraire séparé à l'état métallique de ses solutions par aucun autre métal fixe à la température ordinaire.

Le soufre se combine au rouge avec le zinc en formant du sulfure de zinc. La combinaison est cependant incomplète parce que le zinc, même s'il est finement pulvérisé et mélangé intimement avec la poudre de soufre, est enveloppé par le sulfure de zinc infusible formé à la surface du mélange. Le zinc peut être complètement transformé en sulfure par chauffage rapide avec du cinabre, ainsi que par fusion avec du sulfure de potassium.

Lorsqu'on fond le zinc avec de l'oxyde de plomb, il se transforme en oxyde, tandis que l'oxyde de plomb est réduit en plomb.

Fondu avec les carbonates des métaux alcalins, le zinc est transformé en oxyde, avec production d'oxyde de carbone. Si l'on traite le zinc de la même manière par les sulfates des métaux alcalins, on obtient, outre de l'oxyde de zinc, du sulfate de zinc, en même temps qu'il se dégage de l'acide sulfureux.

Le zinc peut au rouge faible être combiné avec le phosphore en différentes proportions ; le produit obtenu est un phosphure de zinc.

Le zinc s'unit à l'arsenic, à une chaleur modérée, en différentes proportions, en produisant des alliages. Le zinc fond d'autant plus difficilement qu'il contient de plus grandes quantités d'arsenic. Les alliages qui renferment de grandes quantités d'arsenic ne peuvent plus en général être fondus.

Le zinc forme des alliages avec un grand nombre de métaux.

Réactions chimiques des combinaisons du zinc ¹.

Oxyde de zinc (ZnO).

Le zinc ne forme avec l'oxygène qu'une seule combinaison, l'oxyde de zinc. Celui-ci se trouve dans la nature sous forme de zinc oxydé ou minerai rouge. On l'obtient artificiellement en brûlant du zinc, en chauffant du zinc en poudre fine avec du salpêtre, du chlorate de potassium, de l'acide arsénique, en calcinant du carbonate de zinc, de l'hydroxyde de zinc, des sulfite, sulfate et azotate de zinc, ainsi qu'en soumettant du sulfure de zinc à un grillage oxydant.

C'est une poudre blanche ou légèrement jaunâtre. Il se colore en jaune citron lorsqu'on le chauffe, mais reprend sa couleur blanche en se refroidissant.

L'oxyde de zinc est infusible *per se* et assez fixe à une température pas trop élevée. Au rouge intense, il est volatil. D'après les expériences de *Stahlschmidt* ², l'oxyde de zinc pur commence à se volatiliser à la température de fusion de l'ar-

¹ Il ne sera question ici que des réactions importantes à connaître pour l'extraction du zinc.

² *Berg - u. Hüttenm. Zeitung*, 1875, p. 69.

gent. La volatilité est déjà très grande (15 p. 100) à la température de fusion du cuivre. Au rouge blanc, l'oxyde de zinc se volatilise rapidement.

L'oxyde de zinc est insoluble dans l'eau pure. Les acides le dissolvent facilement, de même que les solutions de potasse et de soude caustiques, d'ammoniaque et de carbonate d'ammonium. Il se combine avec l'acide sulfureux en formant du sulfite de zinc.

Bien que l'oxyde de zinc soit une base forte, il se combine cependant aussi avec d'autres bases (avec les terres alcalines et avec l'alumine).

L'oxyde de zinc se combine avec l'eau, et l'hydroxyde ainsi produit repasse à l'état d'oxyde lorsqu'on le chauffe.

L'oxyde de zinc est réduit en zinc au rouge intense par le charbon et l'oxyde de carbone. D'après les expériences de *Hempel*¹, la réduction commence au-dessous du point d'ébullition du zinc et elle est terminée à une température supérieure à ce point (du rouge clair au rouge blanc). Dans la réduction de l'oxyde de zinc par le charbon, il se forme de l'oxyde de carbone, tandis que dans celle par l'oxyde de carbone, c'est de l'acide carbonique qui prend naissance. L'oxyde de carbone est sans action sur le zinc à toutes les températures ; le zinc transforme au contraire au rouge l'acide carbonique en oxyde de carbone. Dans un cas donné, en présence d'un mélange d'oxyde de carbone et d'acide carbonique, la quantité du zinc oxydé par ce dernier devrait dépendre d'une part des proportions relatives de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique, et d'autre part de la température. (Voyez réduction de l'oxyde de zinc par l'hydrogène.)

Lorsqu'on chauffe jusqu'à la température de réduction de l'oxyde de zinc avec une quantité suffisante de charbon, du zinc est d'abord séparé par le charbon. Mais l'oxyde de carbone qui se forme exerce aussi sur l'oxyde de zinc une action réductrice en se transformant en acide carbonique. Ce dernier ne trouve pas l'occasion d'agir comme oxydant sur le zinc, parce qu'il est immédiatement réduit par le charbon incandescent en oxyde de carbone. Par conséquent, tant qu'il y a une quantité suffisante de charbon incandescent, il ne se forme que du zinc et de l'oxyde de carbone. L'oxyde de zinc qui a pu se produire en petite quantité par oxydation de zinc, est à son tour réduit en zinc par du charbon et de l'oxyde de carbone. Ces processus devraient aussi se produire lors de la préparation en grand du zinc avec son oxyde. L'oxyde de carbone agissant aussi comme réducteur de la manière qui vient d'être indiquée, un mélange très intime de l'oxyde de zinc avec le charbon et une division de ces corps en poudre très fine ne sont pas nécessaires.

L'oxyde de zinc préparé par grillage à mort de blende (ZnS) est plus difficilement réductible que l'oxyde de zinc obtenu par calcination de calamine (carbonate de zinc).

Au rouge, l'oxyde de zinc est réduit en zinc par l'hydrogène. Mais le zinc est réoxydé en plus ou moins grande quantité par la vapeur d'eau résultant de la réaction. D'après les expériences de *Deville*² et de *Dick*³, on obtient surtout du zinc, si l'on fait passer de grandes quantités d'hydrogène en un courant rapide sur l'oxyde de zinc chauffé au rouge, tandis que presque tout le zinc est réoxydé si l'on fait passer lentement l'hydrogène sur l'oxyde de zinc. L'action oxydante

¹ *Berg -u. Hüttenm. Zeitung*, 1893, nos 41 et 42.

² *Annales de Chimie et de Physique* [3], t. XLIII, p. 479.

³ *Percy, Traité de métallurgie*, t. V, p. 428.

de la vapeur d'eau sur le zinc devrait dépendre aussi bien des proportions relatives de la vapeur d'eau et de l'hydrogène que de la température. *Deville* pense que la température joue ici le rôle principal, parce qu'il doit, avec un courant rapide d'hydrogène, se produire un abaissement de température, ce qui n'a pas lieu avec un courant lent. A cette température plus basse, la vapeur d'eau ne peut pas exercer une action oxydante sur le zinc, comme c'est le cas à une température plus haute. Il reste à décider par de nouvelles expériences jusqu'à quel point cette opinion est exacte.

Le soufre agissant à chaud sur l'oxyde de zinc donne lieu à la production de sulfure de zinc et d'acide sulfureux.

Le fer¹ réduit l'oxyde de zinc en zinc à une haute température.

Au rouge blanc, l'oxyde de zinc se combine avec l'acide silicique, en donnant des silicates.

D'après les expériences de *Percy*², il ne fut pas possible de fondre le bisilicate même au rouge blanc le plus intense, tandis que le singulosilicate et les degrés de silicification inférieurs entrèrent en fusion à cette température, en donnant des scories plus ou moins transparentes, de couleur jaune blanc et jaune-verdâtre. Le silicate de zinc naturel fondait à la même température en une masse opaque pierreuse, d'un gris verdâtre. Sur les parois extérieures des moufles à distiller le zinc, qui sont traversés par des vapeurs de zinc, il se produit fréquemment, d'après *Stelzner* et *Schulze*³, des incrustations de silicates de zinc. Dans un cas, un pareil silicate contenait 56,11 p. 100 ZnO, 0,81 p. 100 Fe²O³ et 42,77 p. 100 SiO². Dans les parties bleues des parois du moufle, ils ont trouvé à côté de spinelle de zinc et d'alumine et de tridymite, un fluor composé de silicate de zinc.

L'alumine se combine à une haute température avec l'oxyde de zinc en formant des aluminates. En chauffant un mélange intime de 1 équivalent d'oxyde de zinc et de 6 équivalents d'alumine anhydre, *Percy*⁴ a obtenu une masse compacte, grise, pierreuse, qui rayait le flint-glass. Dans les parois colorées en bleu des vases à distiller le zinc, *Wohlfart*, *Stelzner* et *Schulze* (loc. cit.) ont trouvé du spinelle bleu de zinc et d'alumine, dans lequel une petite portion de l'oxyde de zinc était remplacée par de l'oxydure de fer et offrant la formule ZnO, Al²O³ avec 42,60 p. 100 ZnO, 1,12 p. 100 FeO et 55,61 p. 100 Al²O³.

Chauffé avec huit fois son poids d'oxyde de plomb, l'oxyde de zinc donne une masse très fluide de couleur jaune pâle⁵. On n'obtient qu'un produit pâteux lorsque l'oxyde de plomb ne représente que 6 à 7 fois celui de l'oxyde de zinc. En diminuant encore l'oxyde de plomb, la masse devient difficilement fusible et finalement infusible.

Il sera question de la manière dont le sulfure de zinc se comporte avec l'oxyde de zinc à propos du sulfure de zinc.

L'oxyde de zinc fond avec les carbonates alcalins fixes en masses fluides, incolores et transparentes, s'il n'entre pas pour plus de 20 p. 100 dans la composition du mélange⁶.

¹ *Percy*, *Traité de métallurgie*, t. V, p. 431.

² *Traité de métallurgie*, t. V, p. 431.

³ *Jahrbuch f. das Berg- u. Hüttenwesen im Königreich Sachsen*, 1881; *Berg- u. Hüttenztg.*, 1886, p. 150.

⁴ *Traité de métallurgie*, t. V, p. 435.

⁵ *Berthier*, *Traité des essais par la voie sèche*, t. I, p. 515.

⁶ *Berthier*, *Ibid.*, t. II, p. 367.

L'oxyde de zinc est dissous et transformé en chlorure par une solution de perchlorure de fer, pendant qu'une quantité équivalente de fer se sépare à l'état d'hydroxyde.

Sulfure de zinc (ZnS).

Le sulfure de zinc se trouve dans la nature sous forme de blende. Cette combinaison peut être préparée artificiellement aussi bien par voie sèche que par voie humide. Par voie sèche, on l'obtient en chauffant de l'oxyde de zinc avec du soufre, en chauffant de l'oxyde de zinc dans un courant d'hydrogène sulfuré, en chauffant des copeaux de zinc avec du cinabre, en chauffant de la limaille ou des grenailles de zinc avec des polysulfures alcalins, en chauffant au rouge blanc du sulfate de zinc avec du charbon. Comme on l'a déjà dit, la formation du sulfure de zinc n'est qu'incomplète lorsqu'on chauffe du soufre et du zinc, on a au contraire obtenu du sulfure de zinc en soumettant à plusieurs reprises du zinc et du soufre à une forte pression.

Par voie humide, on obtient du sulfure du zinc, sous forme d'une poudre amorphe blanche, en précipitant des solutions de zinc par l'hydrogène sulfuré ou le sulfure d'ammonium.

Le sulfure de zinc est infusible. D'après les expériences de *Percy*¹, il semble se volatiliser un peu à une haute température.

Il peut être fondu dans une certaine proportion avec d'autres sulfures métalliques. Il rend les mattes difficilement fusibles. Il fond aussi avec les scories dans une certaine mesure et il les rend difficilement fusibles, si elles ne contiennent pas de grandes quantités de protoxyde de fer.

Si l'on chauffe au rouge au contact de l'air du sulfure de zinc pulvérisé, il se dégage de l'acide sulfureux et il se forme de l'oxyde et du sulfate de zinc. Lorsqu'on élève la température jusqu'au rouge cerise, ce dernier se décompose en acide sulfurique, acide sulfureux et oxygène et sulfate de zinc basique. Si la température est élevée au rouge plus clair, se rapprochant du rouge blanc, le sulfate basique se décompose également en oxyde de zinc, anhydride sulfurique, acide sulfureux et oxygène.

Lorsqu'on chauffe du sulfure de zinc dans de la *vapeur d'eau*, il se produit de l'oxyde de zinc et de l'hydrogène sulfuré. La décomposition du sulfure de zinc est cependant incomplète et exige une élévation de température jusqu'au rouge blanc.

Quand on chauffe au rouge du sulfure de zinc avec du *charbon* ou simplement dans un creuset brasqué, il disparaît complètement, d'après *Percy*², et ce n'est que s'il contenait du fer qu'il reste un résidu de sulfure de fer sans la moindre trace de zinc. On ne dit pas si le sulfure de zinc se volatilise tel quel ou s'il est réduit par le charbon (avec formation de sulfure de carbone), dans lequel cas on devrait avoir obtenu du zinc métallique. En tous cas, les expériences en question ont besoin d'éclaircissement.

Si l'on chauffe du sulfure de zinc avec du charbon et de la *chaux*, on obtient du zinc et du sulfure de calcium³. Mais la décomposition est incomplète et dépendrait, d'après *Berthier*, de la température.

¹ *Traité de métallurgie*, t. V, p. 436.

² *Traité de métallurgie*, t. V, p. 440.

³ *Berthier, Traité des essais par la voie sèche*, t. II, p. 570.

Le sulfure de zinc est décomposé au rouge clair par le *fer* avec formation de sulfure de fer et dégagement de vapeurs de zinc. Il est probable qu'une petite quantité de sulfure de zinc doit se combiner avec le sulfure de fer et échapper ainsi à la décomposition.

D'après les expériences de *Percy*¹, le sulfure de zinc n'est décomposé qu'incomplètement au rouge clair par l'*étain*.

L'*antimoine* ne semble pas, d'après les expériences de *Percy*², décomposer à chaud le sulfure de zinc. Le *plomb*, suivant *Percy*³, ne paraît décomposer que très incomplètement le sulfure de zinc. D'après les expériences de *Percy*⁴, le sulfure de zinc est décomposé au rouge blanc par le *cuivre*, avec formation d'une matle cuivreuse.

Suivant *Berthier*⁵, l'*hydrogène* est sans action sur le sulfure de zinc. D'après *Morse*⁶, le sulfure de zinc peut en apparence être sublimé dans un courant d'hydrogène. Cela doit tenir à ce que le sulfure métallique, sous l'influence de l'excès d'hydrogène est réduit avec production d'hydrogène sulfuré et à ce que le métal volatilisé réabsorbe à une plus basse température le soufre de l'hydrogène sulfuré.

L'*oxyde* et le sulfure de zinc se combinent à chaud, d'après *Berthier*, en toutes proportions en donnant des oxysulfures fusibles.

*Percy*⁷ conclut d'expériences assez incomplètes que le sulfure de zinc et l'oxyde de zinc se décomposent à de hautes températures comme les oxydes du cuivre et le sulfure de cuivre. D'après cela, l'oxyde et le sulfure étant en proportions convenables, tout le zinc pourrait se séparer avec dégagement d'acide sulfureux. (Avec un excès d'oxyde de zinc, il resterait de l'oxyde dans le résidu, avec un excès de sulfure il y resterait au contraire une partie de ce dernier.) Si l'opinion de *Percy* est exacte, on pourrait de cette manière obtenir de grandes quantités de zinc. Les résultats des expériences en question ont cependant encore besoin d'être vérifiés.

D'après des expériences de *Percy*⁸, également incomplètes, le sulfure de zinc et le protoxyde de cuivre semblent se décomposer incomplètement en un régule ayant l'aspect du cuivre et une matle.

Suivant *Berthier*⁹, le sulfure de zinc et l'oxyde de plomb, chauffés ensemble en proportions convenables, se décomposent en produisant du plomb métallique, de l'oxyde de zinc et de l'acide sulfureux. Il faut, d'après *Berthier*, que le sulfure de zinc soit mélangé avec 25 fois son poids d'oxyde de plomb, pour que l'oxyde de zinc produit se dissolve dans l'excès d'oxyde de plomb. On obtient alors une scorie vitreuse, d'un brun résineux. En chauffant un mélange de 24,08 gr. de blende avec 55,78 gr. de litharge, *Berthier* a obtenu 29,2 gf. de plomb aigre avec 1,8 p. 100 de soufre et 0,8 p. 100 de zinc. Le bouton de plomb était recouvert d'une masse composée des sulfures et oxydes du plomb et du zinc et de soufre.

Au rouge, l'*acide carbonique* est sans action sur le sulfure de zinc.

¹ *Traité de métallurgie*, t. V. p. 440.

² *Ibid.*, p. 441.

³ *Ibid.*, p. 441.

⁴ *Ibid.*, p. 442.

⁵ *Annales des Mines*, [3], t. XI, p. 46.

⁶ *Chemiker-Zeitung*, 1889, p. 179.

⁷ *Loc. cit.* p. 440.

⁸ *Traité de métallurgie*, t. V, p.

⁹ *Traité des essais par la voie sèche*, t. I, p. 403.

Lorsqu'on chauffe du sulfure de zinc avec du *salpêtre*, on obtient de l'oxyde de zinc et du sulfate de potassium.

En chauffant au rouge du sulfure de zinc avec des *carbonates alcalins*, on obtient un mélange d'oxyde de zinc, de sulfate de zinc et de sulfures alcalins.

D'après *Berthier*¹, le sulfure de zinc et la *chaux* ne se décomposent qu'en présence de carbone, en donnant naissance à du zinc et à du sulfure de calcium. La quantité de zinc obtenu dépendrait de la température. En calcinant à une très haute température 6,32 gr. de carbonate de calcium et 6,03 gr. de sulfure de zinc, il se volatilisa plus des 5/6 du zinc, tandis que le résidu pesant 4,6 gr. ne renfermait que très peu de sulfure de zinc. *Percy*² chauffa au rouge blanc 35 gr. de blende avec 35 gr. de chaux *sans carbone*, dans un creuset en chaux, qui était placé dans un creuset de graphite et séparé de celui-ci par une couche de chaux, et il obtint une masse incomplètement fondue, poreuse, brun clair, du poids de 27 gr., qui cédait à l'eau bouillante un peu de sulfure métallique soluble (poly-sulfure de calcium) et se dissolvait dans l'acide chlorhydrique en dégageant de l'hydrogène. La solution contenait du zinc.

Il est difficile de savoir, d'après la deuxième expérience, si la décomposition du sulfure et de l'oxyde de zinc a été tant soit peu complète. On a cherché à utiliser en grand, pour l'extraction du zinc, la séparation de zinc par chauffage de sulfure de zinc, d'oxyde de zinc et de charbon, mais, la décomposition du sulfure et de l'oxyde de zinc étant incomplète, on y a renoncé.

Silicate de zinc.

Le silicate de zinc se trouve dans la nature sous forme de willemite (Zn^2SiO^4) et combiné avec de l'eau sous forme de calamine siliceuse ou hémimorphite ($Zn^2SiO^4 + H^2O$). Comme on l'a dit, on l'obtient artificiellement en chauffant au rouge blanc de l'oxyde de zinc et de l'acide silicique.

Du silicate naturel ou artificiel, on peut, par chauffage au *rouge blanc* avec du *charbon*, séparer complètement le zinc.

D'après les expériences de *Percy*³, le zinc peut aussi être complètement séparé du silicate, si on calcine la poudre fine de ce dernier sans addition de charbon dans un creuset brasqué. Mais dans un pareil creuset la réduction est incomplète, si l'on emploie le silicate de zinc en morceaux gros comme des lentilles.

Si l'on chauffe du silicate de zinc à une haute température avec du *charbon* et de la *chaux*, la séparation du zinc est également complète.

Carbonate de zinc ($ZnCO_3$).

Le carbonate de zinc se trouve dans la nature à l'état de calamine ou smithsonite, sous la forme d'un sel basique hydraté à l'état de zinconise ou hydrozincite ($ZnCO_3 + 2 ZnH^2O^2$). On l'obtient artificiellement sous forme de sel basique hydraté par expulsion de l'ammoniaque de solutions d'oxyde de zinc dans le carbonate d'ammonium.

En chauffant jusqu'au rouge le carbonate de zinc, on en expulse l'acide carbonique et il ne reste que de l'oxyde de zinc. Lorsqu'on le chauffe avec du charbon

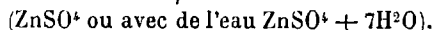
¹ *Traité des essais par la voie sèche*, t. II, p. 570.

² *Traité de métallurgie*, t. V, p. 445.

³ *Traité de métallurgie*, t. V, p. 432.

et de l'oxyde de carbone jusqu'à la température de réduction de l'oxyde de zinc, ce dernier est réduit en zinc.

Sulfate de zinc.



Le sulfate de zinc se rencontre dans la nature à l'état hydraté, sous forme de zinc sulfaté ou goslarite. On l'obtient artificiellement en dissolvant du zinc, de l'oxyde de zinc et du carbonate de zinc dans l'acide sulfurique, ainsi qu'en soumettant du sulfure de zinc à un grillage oxydant à une température aussi basse que possible.

Le sulfate de zinc peut être transformé par la chaleur en oxyde de zinc. Il perd alors son acide sulfurique partie sous forme d'anhydride, partie décomposé en acide sulfureux et oxygène.

Le sulfate de zinc est décomposé à chaud par le charbon. Au rouge, on obtient un mélange d'oxyde de zinc et de charbon, et il se dégage de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique. A une plus haute température, l'oxyde de zinc est réduit en zinc par le charbon. Si au contraire on chauffe rapidement au rouge blanc un mélange de sulfate de zinc et de charbon, il se forme du sulfure de zinc et il se dégage de l'oxyde de carbone.

De la solution du sulfate de zinc, le zinc ne peut pas être précipité par d'autres métaux fixes à la température ordinaire.

Des solutions du sulfate de zinc, le zinc peut être séparé à la cathode par le courant électrique, tandis que le radical acide se rend à l'anode.

Chlorure de zinc (ZnCl_2).

On obtient le chlorure de zinc en dissolvant du zinc, de l'oxyde de zinc et du carbonate de zinc dans l'acide chlorhydrique, en faisant agir du perchlorure de fer sur de l'oxyde de zinc, ainsi qu'en soumettant du sulfure de zinc à un grillage chlorurant. Le chlorure de zinc est volatil au rouge. De la solution du chlorure de zinc, de même que d'autres solutions de zinc, le zinc ne peut pas être précipité par les métaux stables à la température ordinaire. Des solutions de chlorure de zinc, le zinc est séparé à la cathode par le courant électrique, le chlore à l'anode.

Alliages du zinc.

Le zinc s'allie facilement avec un grand nombre de métaux, par exemple avec l'or, l'argent, le cuivre, le plomb, le nickel, l'étain, l'antimoine.

Il a une plus grande affinité pour l'argent que le plomb. C'est pour cela que du plomb argentifère fondu l'argent peut être extrait à l'aide de zinc. On obtient dans ce cas un mélange de différents alliages de zinc, plomb et argent, duquel la majeure partie du plomb peut être ressuée. En l'absence de cuivre dans le plomb argentifère et dans le zinc, ainsi que lorsqu'on ajoute une petite quantité d'aluminium au zinc, on peut même obtenir un alliage zinc-argent assez pur. De l'alliage zinc-plomb-argent, le zinc peut être éliminé par distillation, oxydation, scorification, ainsi que par traitement au moyen d'acide sulfurique.

De l'alliage zinc-argent, le zinc peut être isolé par électrolyse, distillation, ainsi que par dissolution dans l'acide sulfurique étendu.

C'est pour cela qu'on emploie le zinc pour transformer du plomb pauvre en

argent en plomb riche, et pour rassembler l'argent dans un alliage, soit dans un alliage ternaire de plomb, de zinc et d'argent, soit dans un alliage de zinc et d'argent.

En chauffant des alliages de zinc jusqu'au point d'ébullition de ce dernier, le zinc peut être séparé sous forme de vapeurs et obtenu par condensation de celles-ci.

Si l'on dirige un courant de vapeur d'eau dans un alliage de plomb-zinc-argent ou de plomb-zinc liquide et chauffé au rouge, la vapeur est décomposée par le zinc de l'alliage; il se forme de l'oxyde de zinc et il se dégage de l'hydrogène, tandis qu'il reste un alliage plomb-argent ou du plomb.

En fondant les alliages de zinc dont il vient d'être question avec de l'oxyde de plomb, on peut en séparer le zinc sous forme d'oxyde.

En fondant des alliages plomb-zinc ou plomb-zinc-argent avec du chlorure de sodium, on peut transformer le zinc en chlorure, tandis qu'il reste du plomb ou un alliage plomb-argent.

A l'aide de l'électrolyse, en employant un électrolyte et une densité de courant convenables, on peut dissoudre le zinc de ses alliages et le précipiter à la cathode (électrolyse d'alliages zinc-argent).

Minerais de zinc.

Les minerais de zinc les plus importants sont la blende, la calamine ordinaire (zinc carbonaté) et la calamine siliceuse (zinc silicaté). Les autres minerais, la zinconise ou hydrozincite, la zincite (zinc oxydé rouge), la franklinite, n'ont pas, à cause de leur rareté, l'importance métallurgique des minerais nommés en premier lieu.

Blende ou sphalérite (ZnS).

La *blende* est actuellement la principale matière première pour l'extraction du zinc. Elle se compose rarement exclusivement de sulfure de zinc; elle contient presque toujours du sulfure de fer en assez grande quantité, ainsi que de petites quantités de sulfure de cadmium et de sulfure d'argent en mélange isomorphe. La teneur en zinc de la blende pure s'élève à 67 p. 100. La teneur en fer oscille ordinairement entre 1 et 18 p. 100, et celle en cadmium va jusqu'à 3 p. 100.

La blende se rencontre dans la plupart des pays. En Europe, on en rencontre en Allemagne (Harz Supérieur, Harz Inférieur, Erzgebirge, Silésie, Westphalie, Provinces rhénanes, Hesse-Nassau, Bade), en Autriche-Hongrie (Carinthie, Hongrie, Tyrol, Bohême), en Italie (Sardaigne, Lombardie, Piémont), en Belgique (Corphalie, Engis), en Angleterre (Pays de Galles, Cornouailles, Cumberland, Île de Man, Anglesea, Denbigh, Shropshire), en France, en Espagne (province de Santander), en Suède (Ammeberg, Copparberg), en Russie (Allagir et district du Donetz), en Grèce. En Afrique, on trouve de la blende en Algérie; en Australie, dans la Nouvelle-Galles du Sud (Broken-Hill); en Asie, dans la Sibérie (Altai); en Amérique, aux Etats-Unis (New-Jersey, Missouri, *Pennsylvanie*, Wisconsin, Colorado), au Mexique et dans l'Amérique du Sud (Huanchaca).

La blende est souvent accompagnée de pyrite de fer, de pyrite de cuivre, de galène, de combinaisons d'arsenic et d'antimoine, ainsi que de quartz, de spath calcaire, de dolomie, de fer spathique, souvent aussi de mica, de chlorite et de hornblende.

Calamine ordinaire, zinc carbonaté ou smithsonite (ZnCO₃).

Ce minerai était autrefois la matière première la plus importante pour l'extraction du zinc. Mais actuellement une grande partie des gisements proprement dits de calamine est épuisée. D'autres gisements de zinc, qui contenaient de la calamine dans les parties supérieures, ont été ouverts plus profondément comme gisements de blende. C'est pour cela que le traitement de la calamine est devenu beaucoup moins important.

La calamine est rarement du carbonate de zinc pur; elle contient le plus souvent des carbonates du cadmium, du fer, du manganèse, du calcium et du magnésium en mélange isomorphe. La calamine composée de carbonate de zinc pur contient 52 p. 100 de zinc, tandis que la teneur en zinc de la calamine contenant des carbonates étrangers descend jusqu'au dessous de 40 p. 100. La teneur en cadmium peut s'élever jusqu'à plusieurs unités pour cent.

La calamine se trouve en Europe : en Allemagne (Silésie Supérieure, Provinces rhénanes, Westphalie, Bade), en Autriche-Hongrie (Carinthie), en Belgique, en Russie (Pologne), en Grèce (Laurium), en Italie (Sardaigne), en Espagne (Province de Santander, Grenade, Carthagène, Almería, Castillon); en Amérique : aux Etats-Unis (Missouri, Virginie, New-Jersey, Tennessee, Arkansas, Pennsylvanie); en Afrique : en Algérie.

La calamine est ordinairement mélangée avec de l'argile, de l'hématite brune, de l'hématite rouge, de la galène, de la dolomite et du carbonate de calcium.

La calamine *blanche* contient surtout de l'argile, la calamine *rouge* du peroxyde de fer, de l'hydroxyde de fer et de l'oxyde de manganèse

Calamine siliceuse, zinc silicaté ou hémimorphite (Zn²SiO₄ + H₂O).

Ce minerai contient 53,7 p. 100 de zinc et est fréquemment mélangé à la calamine ordinaire. Il se trouve en grandes quantités à Altenberg, près Aix-la-Chapelle, en Sardaigne (Iglesias), en Espagne et aux Etats-Unis de l'Amérique du Nord (New-Jersey, Pennsylvanie, Missouri, Wisconsin).

Willemite ou hebetine (Zn²SiO₄).

Ce minerai est un silicate de zinc anhydre et il se trouve, mélangé avec de la calamine siliceuse, en grandes quantités à Altenberg, près Aix-la-Chapelle et aux Etats-Unis de l'Amérique du Nord (New-Jersey). Il contient 58 p. 100 de zinc.

Zinconise ou hydrozincite (ZnCO₃ + 2ZnH₂O₂).

La zinconise contient 57,10 p. 100 de zinc et se trouve en petites quantités dans un grand nombre de gisements de minerais de zinc. On la rencontre en grandes quantités dans les environs de Santander, en Espagne.

Zinc oxydé rouge ou zincite (ZnO).

Ce minerai contient à l'état pur 80,20 p. 100 de zinc. Il est coloré en rouge par du peroxyde de fer et renferme aussi toujours de l'oxyde de manganèse. La teneur en manganèse va jusqu'à 12 p. 100. Il se trouve en grandes quantités aux Etats-Unis de l'Amérique du Nord, dans l'Etat de New-Jersey.

Franklinite, $3(\text{FeZn})\text{O} + (\text{FeMn})_2\text{O}_3$.

La franklinite contient 12 à 21 p. 100 de zinc et se trouve avec de la zincite dans l'Etat de New-Jersey (Amérique du Nord).

Produits métallurgiques zincifères.

Indépendamment des minerais, on emploie aussi pour l'extraction du zinc des produits métallurgiques zincifères. Parmi ces produits, nous citerons les cadmies de fourneau (ce sont les dépôts contenant de l'oxyde de zinc, qui se forment dans les fours où l'on traite des minerais zincifères de plomb, de cuivre, d'argent et de fer), les fumées zincifères, la poussière de zinc, les crasses zincifères, les minerais d'argent zincifères grillés. On extrait le zinc comme produit secondaire d'alliages zinc-argent, d'alliages zinc-plomb-argent et d'alliages zinc-cuivre-plomb-argent.

EXTRACTION DU ZINC

L'extraction du zinc des minerais et des produits métallurgiques peut être effectuée :

- 1° *Par voie sèche ou ignée;*
- 2° *A l'aide de la voie humide, jusqu'à un certain degré (voies sèche et humide réunies);*
- 3° *Par la voie électrométallurgique.*

On n'obtient du zinc métallique que par la voie sèche et la voie électrométallurgique. Comme le zinc ne peut pas être séparé de ses dissolutions sous forme de métal par les métaux fixes à la température ordinaire, on ne peut préparer par voie humide que des combinaisons du zinc (oxyde de zinc), desquelles le métal doit être séparé par voie sèche. La voie humide ne peut par suite être considérée que comme un procédé auxiliaire pour la voie sèche.

L'extraction du zinc des minerais et des produits métallurgiques par *voie sèche* a lieu, si le zinc ne se trouve pas déjà sous forme d'oxyde, de silicate ou d'alliage dans les minerais ou les produits métallurgiques, par transformation du métal en oxyde et par réduction de l'oxyde ou du silicate à l'aide de charbon. Les produits métallurgiques, qui sont formés d'un mélange d'oxyde de zinc et de zinc métallique sont soumis directement à la réduction. Des alliages avec des métaux qui sont moins volatils que le zinc, ce dernier est simplement séparé par distillation.

L'extraction directe du zinc du sulfure de zinc par chauffage de cette combinaison avec du charbon et de la chaux ne s'est pas montrée convenable.

Pour extraire le zinc par *la voie sèche et la voie humide réunies*, on fait passer le zinc des minerais et des produits métallurgiques sous la forme de solutions aqueuses, on transforme le zinc des dissolutions en oxyde de zinc et on réduit ce dernier par le charbon.

Pour extraire le zinc par *la voie électrométallurgique*, on fait passer le zinc des minerais et des produits métallurgiques sous la forme de solutions aqueuses et on sépare le métal de celles-ci à l'aide d'un courant électrique.

Si le zinc se trouve sous la forme d'alliages, on emploie ceux-ci comme anodes du circuit électrique.

Parmi les méthodes d'extraction du zinc dont il vient d'être question, on

emploi jusqu'ici presque exclusivement la *voie sèche*, dès que les minerais ou les produits métallurgiques offrent une teneur en zinc suffisante. Malgré les grandes imperfections de cette méthode, desquelles nous parlerons plus loin, on n'a pu réussir jusqu'à présent à la remplacer avec avantage par les voies sèche et humide réunies ou par la voie électrométallurgique.

On a essayé d'appliquer à des minerais *pauvres* la méthode par voie sèche et voie humide réunies, mais jusqu'à présent elle n'a pu faire son chemin, à cause des nombreux inconvénients qu'elle présente et des frais élevés qu'elle nécessite. Elle n'a été adoptée définitivement que dans les cas où il s'agit, non pas de l'obtention de zinc métallique, mais de la séparation du zinc d'autres métaux ou combinaisons métalliques de valeur et de son extraction comme produit secondaire sous la forme de combinaisons marchandes (sulfate de zinc, chlorure de zinc, carbonate basique de zinc, oxyde de zinc). Mais il n'est pas absolument impossible que la méthode en question puisse aussi trouver emploi dans l'extraction proprement dite du zinc comme procédé auxiliaire de la voie sèche en vue de la préparation de combinaisons riches en zinc avec des minerais ou des produits métallurgiques pauvres.

La *voie électrométallurgique* n'a été jusqu'à présent employée pour des *minerais de zinc proprement dits* (qui outre le zinc ne renferment pas d'autre métal extractible) qu'à titre d'essai et avec des résultats variables. Bien que la possibilité de son application industrielle à ces minerais ait été démontrée par une longue période de travail, on ne peut pas encore dire actuellement si elle est supérieure à la voie sèche.

Elle peut être employée avec avantages pour des alliages formant des anodes solubles dans un circuit électrique. Depuis quelque temps elle est aussi employée pour l'extraction du zinc des cendres de pyrite, et on s'en servira bientôt pour l'extraction du zinc de mélanges de minerais de zinc et de plomb argentifères, qui ne peuvent pas être complètement séparés par préparation mécanique. (Broken-Hill.)

Purification du zinc.

La pureté du zinc obtenu par voie sèche ou par voie sèche et voie humide réunies est dans la plupart des cas encore altérée par des éléments étrangers (plomb, fer), qui, comme on l'a dit précédemment, le rendent impropre aux usages industriels. C'est pour cela qu'il est nécessaire avant de s'en servir de lui faire subir une purification, un raffinage. Le raffinage est effectué par voie sèche.

I. Extraction du zinc par voie sèche

A. EXTRACTION DU ZINC DES MINERAIS

La méthode par voie sèche usitée jusqu'à ce jour pour l'extraction du zinc de ses minerais est basée sur la propriété que possèdent le carbone et les substances contenant du carbone, de séparer à une haute température le zinc à l'état métallique de son oxyde et de ses silicates. Les méthodes qui ont été proposées il y a quelque temps ¹ et plus récemment ² en vue de la décomposition du *sulfure de zinc* par le fer n'ont pas encore jusqu'à présent été appliquées.

¹ Brevet anglais n° 5029 de 1887.

² Brevet allemand de Bievent, n° 81358 du 7 août 1894.

Les minerais dont on se sert pour l'extraction du zinc sont l'oxyde de zinc (zinc oxydé rouge, franklinite), les silicates de zinc (calamine siliceuse, willemite), les carbonates de zinc (calamine ordinaire, zinconise) et le sulfure de zinc (blende). Les minerais qui se composent d'oxyde et de silicate de zinc renferment le zinc dans un état de combinaison immédiatement convenable pour la réduction ; ceux dans lesquels le zinc se trouve sous forme de carbonate peuvent être transformés en oxyde de zinc par calcination et ceux qui le renferment à l'état de sulfure peuvent également être convertis en oxyde par grillage oxydant. Mais la réduction complète de l'oxyde de zinc n'a lieu qu'à une haute température. Elle commence au-dessous du point d'ébullition du zinc, au rouge modéré, mais elle ne s'achève qu'à la température rouge clair, voisine du rouge blanc. Il est, par suite, nécessaire dans l'extraction du zinc d'élever la température au-dessus du point d'ébullition du zinc, de sorte que le métal est séparé à l'état gazeux et doit être condensé en zinc liquide.

Les processus chimiques qui se passent lors de l'extraction du zinc de son oxyde et de son silicate sont les suivants : Lorsqu'on chauffe ces corps avec du charbon jusqu'à la température nécessaire, le zinc est séparé et il se forme de l'oxyde de carbone. Mais ce dernier agit aussi de son côté comme réducteur sur l'oxyde de zinc en formant de l'acide carbonique. Celui-ci, qui à son tour oxyde le zinc au rouge blanc, est, immédiatement après qu'il s'est produit, réduit l'oxyde de carbone par le charbon, dont il doit y avoir un excès, et cet oxyde de carbone agit de nouveau comme réducteur sur l'oxyde de zinc. L'oxydation du zinc par l'acide carbonique, en présence d'une quantité suffisante de charbon, est par suite exclue. Nous ne savons pas jusqu'à présent dans quelle mesure l'oxyde de carbone contribue à la réduction de l'oxyde de zinc. Plus le mélange de l'oxyde de zinc avec le charbon est intime, mieux se fait la réduction.

Le zinc sous forme de vapeurs doit être condensé à l'état liquide. Comme les vapeurs de zinc sont oxydées par l'air, la vapeur d'eau et l'acide carbonique, elles ne doivent pas arriver au contact de ces gaz. La condensation des vapeurs de zinc en *zinc liquide*, qui constitue la partie la plus difficile de l'extraction du zinc, n'est possible qu'entre des limites déterminées de température et seulement lorsque les vapeurs du métal ne sont pas trop fortement diluées par d'autres gaz. Si la température descend au-dessous du point de fusion du zinc (413°), les vapeurs se solidifient sous forme de poussière ; si la température dépasse beaucoup 530°, le zinc reste à l'état gazeux.

Si les vapeurs de zinc sont mélangées avec des gaz étrangers, leur condensation en zinc liquide est rendue difficile. A un certain degré de dilution par des gaz étrangers, ces vapeurs ne peuvent plus en général être condensées à l'état liquide, mais elles se solidifient par le refroidissement sous la forme de zinc pulvérulent.

La température à laquelle peuvent être condensées en zinc liquide les vapeurs de zinc diluées d'oxyde de carbone, que l'on obtient en grand par réduction de l'oxyde de zinc avec du charbon, se trouve entre 415 et 530°.

La nécessité d'employer dans l'extraction du zinc une température dépassant le point d'ébullition de ce métal, la facile oxydabilité des vapeurs de zinc par l'air, l'acide carbonique et la vapeur d'eau et surtout la difficulté de la liquéfaction des vapeurs de zinc diluées par d'autres gaz font de l'extraction de ce métal une des opérations métallurgiques les plus difficiles et les plus imparfaites.

La facile oxydabilité des vapeurs de zinc exige que la réduction soit effectuée

à l'abri du contact de l'air, la haute température nécessaire pour la réduction du zinc nécessite l'emploi d'une bonne matière réfractaire pour la construction des appareils de réduction.

Ces derniers sont actuellement des vases clos (tubes, mouffles) en argile réfractaire avec une capacité relativement faible et d'une résistance limitée, ce qui fait que leur fabrication nécessite une grande dépense de combustible et de travail. Comme on ne parvient pas à condenser complètement les vapeurs de zinc, comme aussi les parois des vases de réduction sont perméables aux gaz à un certain degré et se fissurent facilement, comme en outre la matière de ces vases retient toujours une certaine quantité de zinc sous la forme d'aluminate et comme il reste toujours dans les résidus une certaine quantité de zinc, il se produit inévitablement dans l'extraction de ce métal des pertes importantes (dans le cas le plus favorable environ 10 p. 100 de la teneur en zinc du minerai, dans beaucoup de cas 25 à 30 p. 100). Pour les raisons exposées, les minerais dont la teneur en zinc descend au-dessous de certaines limites, ne peuvent plus être traités avec avantage par voie sèche.

On comprend donc que l'on se soit efforcé, il y a déjà longtemps, de perfectionner ce procédé défectueux de l'extraction du zinc.

On ne peut éluder le procédé par distillation que par l'emploi de l'électrolyse, parce que le zinc, à cause de ses propriétés électropositives, n'est précipité à l'état métallique de ses dissolutions par aucun autre des métaux stables à la température ordinaire. Mais jusqu'à présent l'extraction du zinc de minerais à l'aide de l'électrolyse ne s'est pas encore montrée supérieure au procédé par distillation, tel qu'il est actuellement pratiqué.

Les nombreuses tentatives qui ont été faites en vue de la réduction de l'oxyde de zinc dans des fours à réverbère et des fours à cuve n'ont donné que des résultats négatifs, toutes les fois qu'il s'est agi de l'extraction du zinc à l'état métallique. Avec des fours à réverbère on n'obtenait que de l'oxyde de zinc. Avec les fours à cuve, on obtenait bien des vapeurs de zinc, mais celles-ci (même avec emploi d'air fortement chauffé) étaient tellement diluées d'oxyde de carbone et d'azote qu'il n'était pas possible de les condenser en zinc liquide. On ne pouvait en séparer que du zinc pulvérulent. C'est pour cela qu'on ne pourra probablement se servir des fours à cuve que pour le traitement de minerais pour produits intermédiaires riches en zinc (mélange de zinc pulvérulent avec de petites quantités d'oxyde de zinc), desquels le zinc doit être extrait par distillation dans des cornues.

Il résulte de là que jusqu'à présent les perfectionnements dans l'extraction du zinc par voie sèche, abstraction faite du grillage de la blende, ont dû se borner aux procédés de distillation en vases clos. Parmi ces perfectionnements nous devons mentionner l'introduction du chauffage au gaz, l'amélioration de la matière réfractaire des vases distillatoires, la fabrication de vases plus denses au moyen de presses, l'agrandissement des fours de distillation, une meilleure condensation des vapeurs de zinc et l'élimination des gaz de la fumée des ateliers des usines à zinc.

L'extraction du zinc, telle qu'elle est actuellement pratiquée, comprend :

- 1° La préparation préliminaire des minerais pour la réduction par calcination ou grillage.
- 2° La réduction ou le traitement pour zinc des minerais calcinés ou grillés.

I. — PRÉPARATION PRÉLIMINAIRE DES MINÉRAIS POUR LA RÉDUCTION

Les *minerais de zinc* qui renferment ce métal à l'état d'oxyde n'ont pas besoin de subir une préparation préliminaire avant la réduction.

Les *silicates du zinc* ne sont que rarement l'objet d'un traitement particulier pour zinc, parce qu'ils se trouvent le plus souvent en compagnie de calamine et subissent pour cette raison le même traitement que cette dernière. S'ils se trouvent à l'état isolé, il faut, s'ils sont hydratés, en expulser l'eau (par calcination), parce que celle-ci, pendant la réduction, oxyderait le zinc. Une autre préparation préliminaire n'est pas nécessaire, parce que le zinc est réduit de ses silicates par le charbon. Les silicates anhydres ont tout au plus besoin d'un grillage désagrégant.

Les minerais qui renferment le zinc sous forme de *carbonate* ou de *sulfure*, la calamine (y compris la zinconise) et la *blende*, doivent avant la réduction être transformés en oxyde de zinc.

De la calamine on pourrait aussi réduire le zinc sans la transformer préalablement en oxyde de zinc, mais alors l'expulsion de l'acide carbonique et de l'eau du minerai et les pertes de chaleur qui en seraient la conséquence retarderaient d'une manière fâcheuse le processus de réduction et en outre l'acide carbonique et la vapeur d'eau oxydéraient les vapeurs de zinc. Afin d'éviter ces inconvénients, il est absolument nécessaire d'expulser l'eau et l'acide carbonique de la calamine au moyen d'un grillage décomposant, qui est désigné sous le nom de *calcination*, opération qui a aussi le précieux avantage de produire la *désagrégation* du minerai. La réduction du zinc est de cette façon rendue beaucoup plus facile, parce qu'on donne à l'oxyde de carbone l'occasion de pénétrer à l'intérieur de la calamine désagrégée et d'y exercer son action réductrice.

Comme jusqu'à présent on n'a pu séparer directement le zinc de la *blende* à l'aide de la chaux et du charbon, et qu'on n'a pas encore mis en pratique le procédé de décomposition par le fer proposé il y a quelque temps pour ce minerai, la *blende* doit être transformée en oxyde de zinc par un grillage oxydant, combiné avec un grillage décomposant en vue de la décomposition du sulfate de zinc résultant du premier grillage.

Broyage des minerais de zinc.

Parmi les minerais dont il vient d'être question, la *blende* a besoin d'être broyée à une grosseur de grain de 1 à 2^{mm} pour que son grillage soit complet. Ce broyage doit aussi avoir lieu pour les fragments de *blende* qui avant le grillage proprement dit ont subi un grillage préliminaire en tas, en stalles ou en fours à cuve.

Si la *blende* n'est pas livrée à l'état de schlich par les ateliers de préparation mécanique, le broyage des morceaux est effectué, après un concassage préalable dans des machines spéciales, à l'aide de cylindres ou de moulins à meules verticales. Les cylindres broyeurs à friction de *Swarzmänn* se sont montrés particulièrement convenables et résistants (Silésie Supérieure).

Comme la *calamine* peut être calcinée en morceaux, elle n'a besoin d'être broyée qu'après la calcination. La méthode de réduction belge exige un broyage poussé beaucoup plus loin que la méthode silésienne.

On emploie pour les minerais durs (*calamine siliceuse*, *willemite*) des cylindres,

pour les minerais tendres des moulins à meules verticales, des moulins à boulets et des moulins centrifuges.

Nous avons maintenant à considérer comme opérations préparatoires pour la réduction des minerais amenés à la forme nécessaire au moyen des appareils dont il vient d'être question :

- a. La calcination de la calamine et
- b. Le grillage de la blende.

a. — Calcination de la calamine.

En calcinant la calamine, on a pour but d'en éliminer l'acide carbonique et l'eau, c'est-à-dire de transformer le carbonate de zinc en oxyde et de désagréger le minerai. Si d'autres corps contenant de l'eau et d'autres carbonates sont mélangés avec la calamine, l'eau et l'acide carbonique doivent également en être éliminés. On atteint ce but au moyen d'un grillage dit décomposant, c'est-à-dire en chauffant le minerai à la température à laquelle le carbonate de zinc se double en oxyde de zinc et acide carbonique ou aux températures auxquelles les carbonates étrangers abandonnent aussi leur acide carbonique. L'acide carbonique peut être expulsé de la calamine au rouge modéré, tandis que la décomposition complète du carbonate de calcium n'a lieu qu'au rouge clair. La perte de poids que la calcination fait subir au carbonate de zinc pur s'élève à 35,5 p. 100, l'élimination de l'acide carbonique et de l'eau étant complète. La calamine siliceuse perd en poids 7,5 p. 100, après expulsion complète de son eau. Ordinairement, la calamine calcinée retient encore des quantités plus ou moins grandes d'acide carbonique, jusqu'à 17 p. 100.

Comme l'oxyde de zinc préparé par calcination de la calamine attire peu à peu l'acide carbonique de l'air, ce que de son côté la chaux fait aussi très rapidement, il est nécessaire de soumettre à la réduction la calamine calcinée peu de temps après la calcination, et même immédiatement après lorsqu'elle contient de la chaux.

La calcination de la calamine peut être effectuée en tas, en stalles, en fours à cuve et en fours à réverbère.

La *calcination en tas et en stalles*, qui exige que la calamine soit en morceaux, sera absolument exclue parce qu'elle ne permet pas la décomposition complète de la calamine et que le combustible est incomplètement utilisé.

Elle est beaucoup plus coûteuse que le grillage des *sulfures métalliques* en tas et en stalles, parce que la majeure partie de la chaleur nécessaire pour le grillage de ces composés leur est fournie par l'oxydation du soufre, tandis que la chaleur nécessaire pour l'expulsion de l'eau et de l'acide carbonique de la calamine ne peut être produite que par la combustion de combustible étranger.

Suivant *Thum*¹, la calcination *en tas* avec emploi de bois comme combustible est en usage dans le Nord de l'Espagne, et la calcination *en stalles* dans les montagnes pauvres en bois du Sud de l'Espagne.

On calcinera toujours la calamine en morceaux dans des *fours à cuve* ou des *fours à flamme à cuve*, la calamine broyée dans des *fours à flamme à sole* (fours à réverbère).

¹ *Bemerkungen über Zink-Industrie*, in *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1876, n° 17, p. 138.

Les fours à flamme à cuve offrent, sur les fours à cuve proprement dits, cet avantage que la cendre du combustible ne peut pas altérer la pureté de la calamine calcinée, comme cela a lieu dans les fours à cuve, où le combustible est en contact immédiat avec le minerai.

Calcination de la calamine en fours à cuve

La calcination de la calamine en fours à cuve n'exige qu'une dépense de combustible relativement faible (3 à 6 p. 100 du poids du minerai), elle permet de traiter en un temps déterminé une grande quantité de minerai et elle ne demande qu'une faible dépense de travail, mais par contre la pureté de la calamine calcinée est altérée par la cendre du combustible. A une température trop élevée, du zinc peut aussi être réduit.

Comme combustibles, on emploie des houilles maigres pauvres en cendres, des lignites et des menus de coke également pauvres en cendres, ainsi que du menu de charbon de bois. Ces combustibles sont chargés dans le four en couches alternantes avec la calamine. On peut ainsi charger avec la calamine en morceaux une certaine quantité de minerai menu (15 à 20 p. 100).

Les fours de calcination ne diffèrent pas beaucoup des fours en usage pour la cuisson de la chaux. Les anciens fours sont renflés et possèdent un muraillement épais. Il sera convenable, dans les fours que l'on construira désormais, de remplacer le muraillement par une enveloppe en tôle. Leur hauteur s'élève, suivant la nature de la calamine, à 3-6 mètres, leur diamètre à 1, 3-3 mètres. Leur sole est plane ou munie d'un cône d'éboulement.

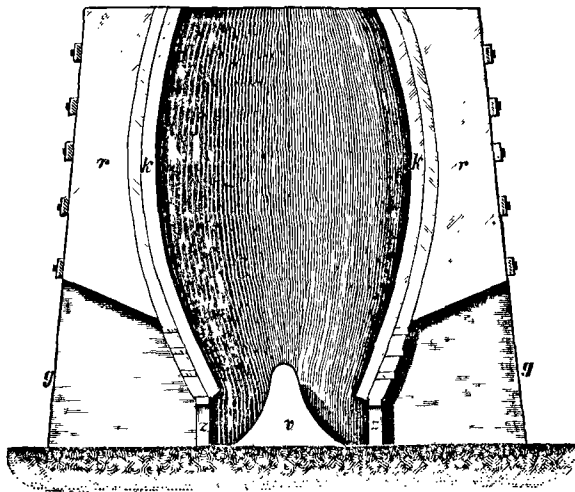


Fig. 1. — Ancien four à cuve d'Altenberg pour la calcination de la calamine.

La quantité de minerai que l'on peut y passer par jour (24 heures) varie avec la nature de la calamine (et les matières étrangères avec lesquelles elle est mélangée) et la grandeur des fours. Elle est d'autant plus faible que la calamine est plus riche en carbonate de calcium et en blende. Dans des circonstances favorables, elle peut s'élever avec de grands fours à 25-30 tonnes.

La consommation de combustible oscille également, suivant la nature de la calamine et de ses mélanges, entre 3 et 6 p. 100 du poids du minerai brut.

La calcination de la calamine en fours à cuve était ou est encore en usage à Moresnet, en Belgique, à Dortmund, en Westphalie, au Laurium, à Lehigh (Pennsylvanie), ainsi que dans le district d'Iglesias, en Sardaigne.

A *Altenberg*, près *Moresnet*, aux environs d'Aix-la-Chapelle ¹, on se servait autrefois pour la calcination de la calamine et du zinc silicaté d'un four à cuve offrant la disposition représentée par la figure 1.

k est la chemise intérieure, *r* le muraillement, *v* le cône d'éboulement, *g*, *g* sont des voûtes (au nombre de 4), donnant accès aux ouvertures de décharge. La cuve a au gueulard 2,20 mètres de diamètre, au milieu 2,95 m et aux ouvertures de décharge 1,70 m. Le cône d'éboulement a 1,05 m de hauteur. La hauteur du four, du sommet du cône au gueulard s'élève à 5^m,35 (*Thum*).

Dans ces fours on calcinait, avec de la houille maigre et du coke menu, de la calamine qui était mélangée de zinc silicaté. Les couches de minerai, qui alternaient avec les couches de combustible, avaient une épaisseur de 15 cm. On déchargeait six fois en 24 heures. La quantité passée dans ce temps s'élevait à 25 tonnes. La consommation de combustible était de 3 à 4 p. 100 du poids du minerai. La perte en poids à la calcination s'élevait à 27 p. 100 du poids du minerai brut. Du minerai calciné on séparait par klaubage et triage à la main la calamine siliceuse, ainsi que celle qui contenait du fer et, après broyage, on calcinait de nouveau.

A *Monteponi*, près *Iglesias en Sardaigne*, où il y a des fours à cuve, qui au lieu d'un cône d'éboulement possèdent une grille conique ², on emploie comme combustible du menu de charbon de bois, dont on consomme 4 à 6 p. 100 du poids du minerai.

Calcination de la calamine en fours à cuve à flamme

La calcination de la calamine en morceaux dans des fours à cuve à flamme donne un produit, dont la pureté n'est pas altérée par la cendre du combustible (il contient tout au plus de petites quantités de fumées); le danger de la réduction et de la volatilisation de zinc est aussi moins à redouter que lorsque la calamine et le combustible sont en contact immédiat, mais l'opération exige un peu plus de combustible que lorsqu'elle est pratiquée dans des fours à cuve ordinaires. On ne peut employer pour le chauffage que des combustibles non carbonisés et le gaz. La consommation en combustible brut s'élève, suivant sa nature et celle du minerai, à 6-9 p. 100 du poids de ce dernier à l'état brut. Les fours sont disposés d'une manière analogue à celle des fours à chaux à foyers latéraux. Ils ont une section horizontale circulaire et sont rétrécis vers leur partie inférieure. Leur hauteur s'élève à 2,5-5 mètres; leur diamètre est de 1,50 à 1,75 m. dans la partie la plus large de la cuve, et de 0,50 à 0,60 m dans la partie la plus étroite (près du foyer). Le nombre des foyers, qui se trouvent latéralement dans la partie inférieure du four, est de 1 ou 2. La quantité de matière que l'on peut passer en 24 heures oscille entre 6 et 14 tonnes, suivant la grandeur du four, la nature des minerais et le nombre des foyers.

De pareils fours sont en usage dans le Sud de l'Espagne.

¹ Thum, *Zinkhüttenbetrieb der Altenberger Gesellschaft*, in *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1839, p. 405, 1860, p. 4 (Kerl, *Metallhüttenkunde*, 1881, p. 433).

² *Oesterr. Zeitschrift*, 1886, n° 40.

La disposition de l'un de ces fours avec un seul foyer est mise en évidence par la figure 2¹. S est la cuve, R le foyer à grille, Z l'ouverture pour le déchargement de la calamine calcinée. Le cendrier A du foyer est fermé. L'air nécessaire pour la combustion arrive sous la grille par un canal K ménagé dans la maçonnerie du four, où il subit un certain échauffement. La calamine à calciner est chargée dans le four par l'ouverture O. Le gueulard est recouvert d'un toit conique T, qui débouche dans une petite cheminée W et est muni inférieurement d'un registre pour régler le tirage.

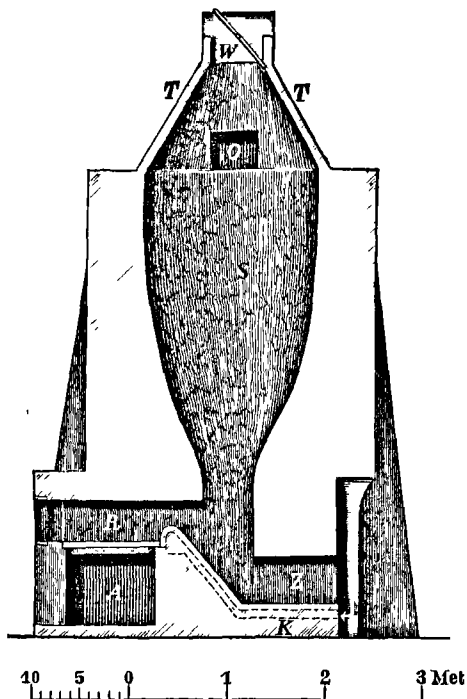


Fig. 2. — Four à cuve à flamme avec un seul foyer pour la calcination de la calamine (Sud de l'Espagne).

Dans un pareil four à un foyer, on prépare en 24 heures 5 à 8 tonnes de calamine calcinée, avec une consommation en houille de 8 à 9 p. 100 du poids du minerai calciné. (La calamine brute perd à la calcination au moins 20 p. 100 de son poids.) Dans un four de même grandeur à deux foyers, on prépare en 24 heures jusqu'à 10 tonnes de calamine calcinée, avec la même consommation de houille. Le service du four exige un personnel de 6 hommes par 24 heures.

Calcination de la calamine en fours à réverbère.

Dans les fours à réverbère (fours à flamme à sole), on ne calcine que le minerai menu. Les morceaux sont calcinés beaucoup plus avantageusement dans des

¹ *Berg- und Hüt. Zeitung*, 1862, p. 360.

fours à cuve ordinaires ou des fours à cuve à flamme. Les fours à réverbère exigent plus de combustible et une plus grande dépense de travail que les fours à cuve ordinaires et à flamme, mais s'ils sont bien disposés on peut y passer en 24 heures la même quantité de minerai que dans les fours à cuve à flamme, c'est-à-dire 8 à 10 tonnes.

On emploie des fours à réverbère fixes ou des fours à laboratoire mobile, et ces fours sont conduits indépendamment des fours de réduction (fours à distiller le zinc) ou bien ils sont chauffés par les flammes perdues de ces derniers. Les fours à réverbère indépendants des fours de réduction sont chauffés par un foyer à grille ou l'aide du gaz.

Lorsque la calamine est calcinée à la *mine*, ce qui est à recommander, si le combustible y est à un prix peu élevé et si le minerai doit être transporté à des usines métallurgiques situées à de grandes distances, les fours de calcination indépendants sont tout indiqués. Lorsque la calamine est calcinée dans les usines, le mieux est de rendre la calcination tout à fait indépendante des fours de réduction et d'utiliser la chaleur perdue de ces derniers pour réchauffer l'air destiné à brûler les combustibles ou (lorsqu'il s'agit de chauffage au gaz) pour réchauffer ces derniers eux-mêmes. Les gaz des fours de réduction ne peuvent être employés pour la calcination de la calamine que dans les cas où, après avoir réchauffé l'air comburant (ou le gaz de chauffage), ils possèdent encore une chaleur suffisante pour expulser l'eau et l'acide carbonique de la calamine.

Fours à réverbère indépendants des fours de réduction.

Fours à réverbère fixes.

Dans ces fours, le minerai sera presque toujours brassé par travail manuel; ce n'est que si la main d'œuvre est à un prix très élevé qu'on peut se servir de fours dans lesquels le brassage des minerais est effectué mécaniquement.

Calcination en fours à réverbère fixes à travail manuel.

On emploiera exclusivement pour la calcination de la calamine des fours à longue sole et à travail continu, dits *fours à pelletage continu*. Dans ces fours, le minerai est chargé sur le point le plus froid de la sole (près du rampant) et de là il est amené par portions, à des intervalles déterminés, vers les parties les plus chaudes du four, jusqu'à ce qu'enfin il soit retiré à l'état calciné près du pont de chauffe.

Les fours à travail discontinu, dits *fours à râbles*, dans lesquels on charge en une seule fois toute la masse de minerai à calciner et desquels, la calcination étant terminée, on la retire aussi en une seule fois, ne sont pas à recommander à cause de la grande dépense en main d'œuvre et en combustible qu'ils exigent.

Les fours à pelletage continu à une seule sole doivent être préférés aux fours de cette espèce avec deux soles superposées, parce que avec ces derniers le travail sur la sole supérieure est incommode et que lorsqu'une des soles a besoin de réparations le four tout entier doit être mis hors feu. L'usage de fours avec deux ou un plus grand nombre (trois) de soles ne peut, par suite, être justifié que lorsque le terrain est cher ou qu'on manque d'espace.

La sole est horizontale ou offre une certaine inclinaison (four *Ferraris*). Le four à calciner la calamine se distingue des fours à pelletage continu pour le grillage des combinaisons sulfurées du fer, de l'argent, du cuivre et du plomb, par sa

longueur et sa largeur moindres. Il faut considérer que, lors du grillage des sulfures métalliques que nous venons de nommer, ces composés dégagent eux-mêmes une grande quantité de chaleur, que l'air nécessaire pour leur oxydation pénètre par les portes de travail et que cet air, s'il n'arrive pas en quantité immodérée, développe de la chaleur par suite de son action sur les sulfures métalliques. Au contraire, lors de la calcination de la calamine, il ne se dégage pas de chaleur du minerai lui-même et l'accès de l'air n'est pas nécessaire. C'est pour cela qu'en vue d'une bonne utilisation de la chaleur du combustible on ne munit les fours que du nombre de portes de travail strictement nécessaire pour le râblage et le pelletage des minerais. En outre, il est inutile de donner à la sole une longueur et une largeur immodérées, parce que l'expulsion de l'acide carbonique exige toujours une température relativement élevée et que généralement il n'y a pas à compter sur un dégagement de chaleur de la masse, comme cela se produit avec des sulfures métalliques, même dès qu'ils se trouvent dans le voisinage du rampant

On ne donnera pas à la sole une longueur de plus de 12 à 13 mètres. S'il s'agit de fours à sole double et à un seul foyer, on ne devra pas non plus dépasser cette longueur pour les deux soles réunies. Lorsque les fours sont chauffés au gaz la longueur de la sole peut dépasser un peu ces dimensions (14 m.). Ainsi, par exemple, dans le four à chauffage direct et à double sole des usines de la Société d'Altenberg, les deux soles ont ensemble (sole inférieure et sole supérieure) une longueur de 12^m,20 ; les fours à chauffage direct de Letmathe, près Iserlohn, en Westphalie, dans lesquels la calamine était autrefois calcinée, avaient deux soles superposées avec une longueur totale de 8^m,20.

Le four de *Ferraris* en usage à Monteponi, près Iglesias, en Sardaigne, lequel est chauffé au gaz et est à sole inclinée, a une longueur totale de 13^m,30.

Pour la largeur de la sole, on ne dépassera pas beaucoup 2^m,50, parce que, autrement, avec des ouvertures de travail d'un seul côté, le minerai menu qui se trouve sur la sole ne peut plus être bien râblé et pelleté. Ainsi, la sole avait à Letmathe 1^m,88 de largeur, et celle des fours de la Société d'Altenberg a 2^m,30. Le four à gaz de Monteponi, près Iglesias, a 2^m,50 de largeur.

La hauteur de la voûte du laboratoire ne doit pas dépasser 40 à 60^{cm} au plus. Pour utiliser le mieux possible la chaleur, on peut donner à la voûte une légère inclinaison vers le rampant ou bien donner à la sole la forme d'un plan incliné ascendant vers le rampant ou la diviser en terrasses de plus en plus élevées dans la direction de ce dernier. La sole peut être faite en briques ordinaires, excepté dans le voisinage du pont de chauffe, où l'on devra employer des briques réfractaires.

Les ouvertures de travail sont distantes l'une de l'autre de 1^m,83 à 2^m,20 (d'un milieu à l'autre).

La quantité de calamine qui peut être calcinée en 24 heures, dépend de la nature des substances qui y sont mélangées, de la grandeur du four et de l'espèce du combustible. Elle oscille entre 3 et 10 tonnes par four. La consommation de combustible varie de 10 à 15 p. 100 du poids du minerai brut.

Le nombre des ouvriers nécessaires pour le service d'un four est de 2 à 3 par journée (12 heures).

Les figures 3 et 4 représentent la disposition d'un four à réverbère avec *foyer à grille* des usines de la *Vieille-Montagne*. Le four a deux soles II et J. La calamine est d'abord desséchée sur la voûte G de la sole supérieure, d'où on la fait

ensuite tomber sur la sole inférieure par les ouvertures *o, o*, qui peuvent être fermées. Après un séjour de 6 heures sur cette sole, elle est amenée par les ouvertures *p, p*, sur la sole inférieure, d'où, au bout de 6 autres heures, elle est déversée par les ouvertures *q, q* dans les caves *K, K*. *F* est le foyer à grille, *T* le canal du rampant, par lequel les gaz du foyer se rendent dans la cheminée; *a, a*

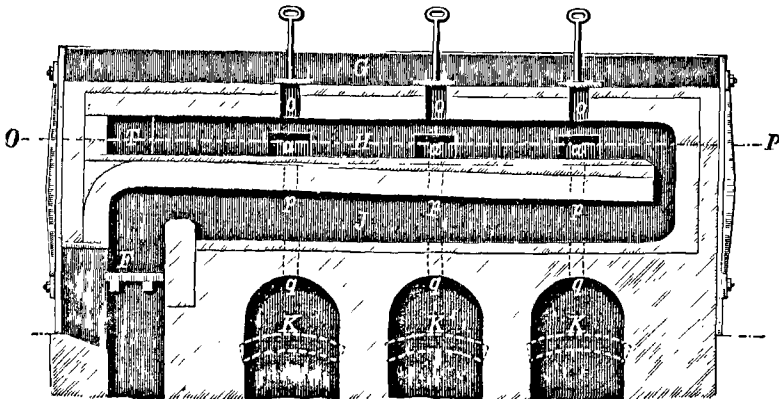


Fig. 3. — Four à réverbère à deux soles de la Vieille-Montagne pour la calcination de la calamine ; coupe verticale et longitudinale suivant la ligne MN de la figure 4.

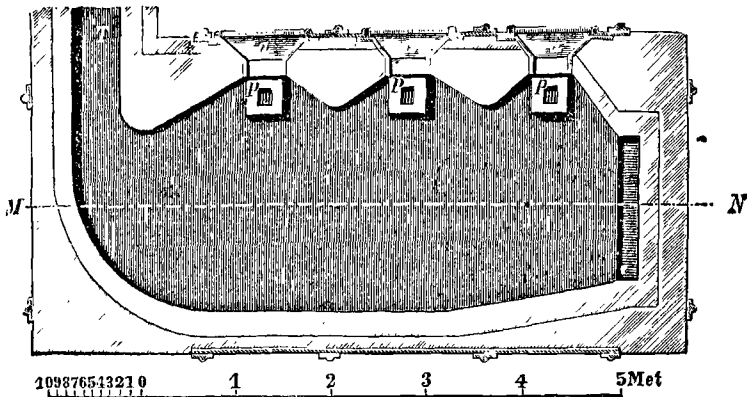


Fig. 4. — Four à réverbère à deux soles de la Vieille-Montagne ; coupe horizontale suivant la ligne OP de la figure 3.

sont les ouvertures de travail, qui peuvent être fermées au moyen de plaques de tôle. La figure 4 représente la sole supérieure avec les ouvertures *p, p*, par lesquelles on fait tomber la calamine sur la sole inférieure. Les ouvertures *q, q* servant au déchargement de la calamine sont placées du côté opposé aux premières. En 24 heures, on calcine dans ce four 4 charges formant un poids total de 8 tonnes, avec une dépense en combustible de 824 à 880 hectolitres de houille. (*Thum, loc. cit.*)

A l'usine située près de *Cilli*, en *Autriche*¹, de la calamine en grains fins est calcinée dans des fours à pelletage continu, qui sont réunis deux par deux par l'un des longs côtés en un seul massif et munis chacun sur l'autre côté long de quatre ouvertures de travail. Le chauffage est effectué avec du lignite brûlé sur des grilles à gradins. En 24 heures, on traite 7 charges de chacune 600 kilogr. Pour 800 kilogr. de calamine calcinée, on consomme 25 kilogr. de charbon.

Dans l'usine dite *Paulshütte*, près *Rosdzin* (*Silésie Supérieure*), il y a trois soles à pelletage continu superposées, qui ont chacune un foyer particulier. Chaque sole a 5^m,45 de longueur et 2^m,40 de largeur. Sur une sole on calcine en 24 heures 15 tonnes de calamine avec une consommation de 1,5 tonnes de houille. Le service du four exige 1 homme par 12 heures.

Fig. 5. — Four Ferraris à sole inclinée pour la calcination de la calamine ; coupe longitudinale et verticale (Monteponi en Sardaigne).

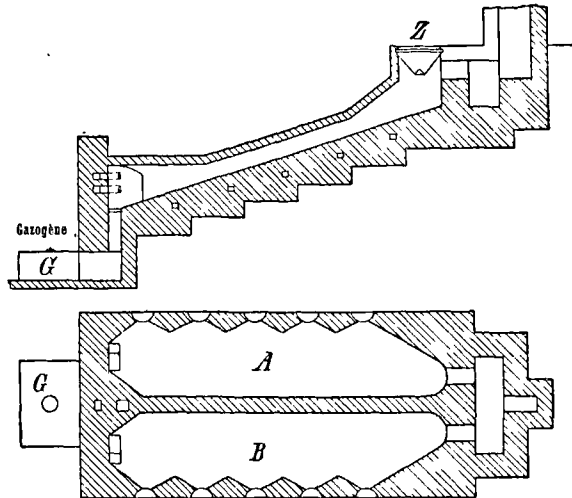


Fig. 6. — Four Ferraris à sole inclinée pour la calcination de la calamine ; coupe horizontale.

La disposition d'un four à réverbère avec chauffage au gaz (*four Ferraris*), en usage à la mine de *Monteponi*, près *Iglesias*, en *Sardaigne*, est mise en évidence par les figures 5 et 6². Ce sont deux fours à soles inclinées A et B, accolés par leurs parois postérieures. Le gazogène G commun aux deux fours est disposé d'après le système *Boëtius*. Les minerais sont chargés à l'extrémité supérieure de chaque four par la trémie Z et poussés peu à peu par pelletage de cette extrémité à l'extrémité inférieure.

En 12 heures, on passe dans ce four double 20 tonnes de minerai, avec une consommation de combustible (charbon de Cardiff) égale à 15,11 p. 100 du poids du minerai brut. Le service de deux fours est fait par 5 hommes. La calamine perd en poids à la calcination 23 p. 100.

¹ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*. 1894, p. 31.

² Marx, *Geognostische und bergmännische Mittheilungen über den Bergbaubezirk von Iglesias auf der Insel Sardinien*, in *Zeitschr. für Berg- Hütten- und Salinenwesen, im Pr. Staate*, t. XL.

Calcination en fours à réverbère fixes à travail mécanique,

Ce mode de calcination ne devrait être nulle part employé pour la calamine, à moins que celle-ci ne soit mélangée avec de grandes quantités de blende. Il ne pourrait en être question que si la main-d'œuvre était extraordinairement chère. Dans ce cas, on devrait avoir recours aux fours d'O'Harra (voy. t. I, p. 66), au four annulaire de Pearce¹ et au four en fer à cheval de Brown (voy. *Grillage de la blende*), dont les rendements sont beaucoup plus grands que ceux des fours à réverbère à travail manuel et du four de Parkes (voy. t. I, p. 68).

Calcination en fours à réverbère à sole mobile.

Les fours de cette espèce avec râbles fixes ou mobiles ne devraient guère être employés pour la calcination de la calamine, à cause de leur rendement relativement faible. Parmi ces fours, nous mentionnerons celui de Brunton², qui sert pour le grillage de minerais d'étain contenant de l'arsenic et celui de Gibbs et Gielstharpe (voy. t. I, p. 204), qui est employé pour le grillage chlorurant des cendres de pyrite cuprifères.

Calcination en fours à réverbère à laboratoire mobile.

Il peut être question de ces fours lorsque la main-d'œuvre est à un prix élevé. Ce sont des cylindres rotatifs à travail intermittent ou continu.

Les fours à travail intermittent, qui sont employés avec succès pour le grillage des minerais de cuivre et dont le plus connu est le four de Brückner (voy. t. I, p. 70), n'ont pas trouvé emploi pour la calcination de la calamine. Parmi les fours à travail continu, le four d'Oxland est employé avec succès dans le district minier d'Iglesias, en Sardaigne.

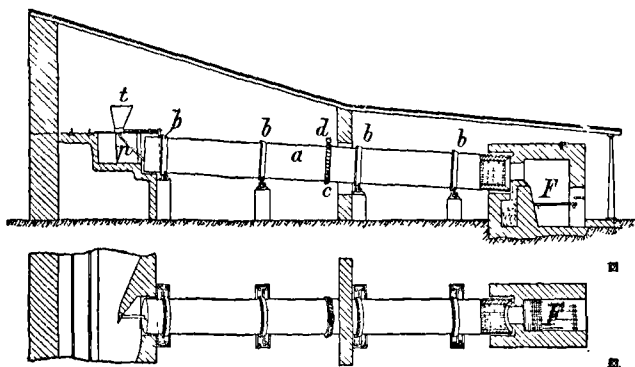


Fig. 7 et 8. — Four d'Oxland pour la calcination de la calamine (Monteponi en Sardaigne).

La disposition de ce four, tel qu'il est employé à la mine de Monteponi, près Iglesias, est représentée par les figures 7 et 8³.

¹ Brevet allemand, Cl. 40, n° 70807, du 28 décembre 1892.

² Schnabel, *Allgem. Hüttenkunde*, p. 432.

³ Marx, *loc. cit.*

a est le cylindre rotatif incliné, muni d'un revêtement en briques réfractaires. b, b sont des couronnes lisses reposant sur des galets. c est une couronne dentée, dans laquelle s'engrène la vis sans fin d , mue par une machine à vapeur et à l'aide de laquelle le cylindre est mis en rotation. Le minerai est chargé dans une trémie, de laquelle il tombe sur une plaque de fonte, qui sert de couvercle pour le four et sur laquelle il est desséché. De là, il arrive par l'entonnoir t dans le tube p , par lequel il tombe dans le cylindre. Par suite de la rotation lente de ce dernier, qui ne fait que 15 tours par heure, le minerai arrive peu à peu à l'extrémité inférieure du cylindre, d'où il sort à l'état calciné. F est le foyer à grille. Le mélange des particules de minerai est favorisé par quatre ailettes adaptées dans le cylindre.

En 24 heures, on calcine 12 tonnes de minerai avec une dépense en combustible (charbon de Cardiff) de 12,41 p. 100 du poids du minerai brut. La perte en poids de ce dernier s'élève à 28 p. 100. Le four est servi par deux ouvriers dans la journée (12 heures).

Fours à reverbère chauffés par la chaleur perdue des fours de réduction.

Les fours à réverbère de cette espèce peuvent être combinés aussi bien avec les fours de réduction silésiens qu'avec les fours belges. Dans le premier cas, ils sont placés entre deux ou quatre fours de réduction ou devant ces derniers, tandis que dans le second ils sont établis sur les fours de réduction. Les fours à réverbère sont des espaces voûtés de différentes formes et grandeurs de sole. Les figures 9 et 10 représentent un four à réverbère combiné avec un four de

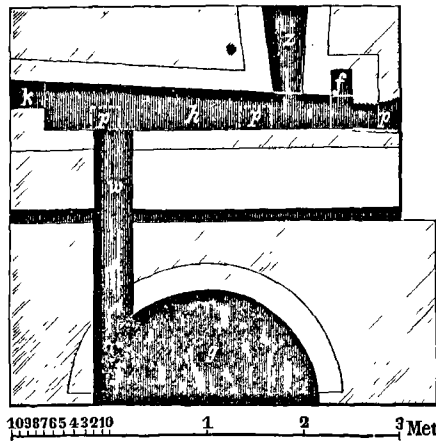


Fig. 9. — Four à calciner la calamine chauffé par la chaleur perdue d'un four de réduction belge; coupe verticale.

réduction belge, tel qu'il était autrefois en usage à Moresnet. Les gaz perdus des fours de réduction pénètrent par la fente k dans le laboratoire h et de ce dernier, par le rampant f , dans une cheminée haute de 7 mètres. Les minerais sont chargés dans le four par l'ouverture x , ménagée dans la voûte du laboratoire. Par le canal vertical w , les minerais calcinés sont déversés dans une cave voûtée

g, *p*, *p* sont des ouvertures de travail pour le râblage des masses qui se trouvent dans le four. Dans un pareil four, on calcine en 24 heures 1,8 à 2 tonnes de calamine.

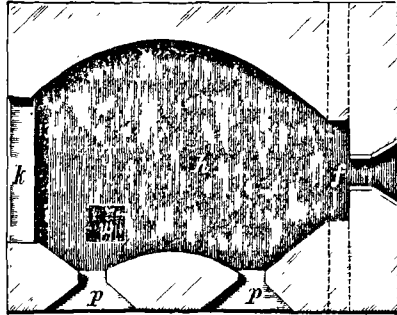


Fig. 10. — Four à calciner la calamine chauffé par la chaleur perdue d'un four de réduction belge; coupe horizontale.

Les fours à calciner combinés avec les fours de réduction silésiens ont une surface de sole de 0,94 à 4,9 mètres carrés et ils sont établis à côté des anciens fours à zinc silésiens, ainsi que près de quelques-uns des nouveaux fours. Ils influent cependant défavorablement sur le rendement en zinc aussi bien par refroidissement des parois du four que par la perturbation qu'ils apportent dans le tirage, et c'est pour cela qu'on ne combine pas les fours à calciner avec les plus récents dispositifs de réduction ou qu'on les établit à une certaine distance de ceux-ci. Les laboratoires de calcination des différentes sortes de fours silésiens sont visibles dans les figures par lesquelles ces derniers fours seront ultérieurement représentés. On y calcine non seulement de la calamine pulvérisée, mais encore de la calamine en morceaux.

Les laboratoires de calcination des anciens fours à zinc silésiens ont une surface de sole de 4,9 mètres carrés. On y calcine en 12 heures 1,5 tonne de calamine. Dans les laboratoires à calciner des fours à cheminée qui ont une surface de sole 0,94 m. carré, on calcine en 8 heures 425 kilogr. de calamine, et 700 kilogr. également en 8 heures, dans ceux des fours à courant d'air forcé sous la grille, dont la surface de sole est égale 1,56 m. carré.

A *Lipine*, où l'on se sert de fours de réduction avec chauffage au gaz et canaux amenant ce dernier, il y a dans le milieu du massif du four, de chaque côté, un petit four à calciner. La longueur de ce dernier s'élève à 2^m,20, sa largeur à 80^{cm} et sa hauteur à 70^{cm}. En 24 heures, on calcine 2250 à 3000 kilogr. de calamine. Le service de ce four est fait par les ouvriers de la brigade du four de réduction.

En grande moyenne, la calamine de Silésie calcinée retient encore 17 p. 100 d'acide carbonique¹. Ce dernier, s'il ne se dégage pas avant la réduction de l'oxyde de zinc, doit être réduit dans les mouffles en oxyde de carbone par un excès de charbon.

b. Grillage de la blende.

Le grillage de la blende a pour but la transformation du sulfure de zinc en oxyde au moyen de l'air atmosphérique. Les autres sulfures métalliques contenus

¹ Steger, *Eisen und Metall.*, 1888, p. 67.

dans la blende ou qui y sont mélangés doivent en même temps être transformés en oxydes. Les carbonates mélangés à la blende doivent également être convertis en oxydes. L'arsenic et l'antimoine des combinaisons de ces corps qui peuvent se trouver dans le minerai doivent autant que possible être volatilisés.

Le grillage doit être conduit de façon qu'il reste aussi peu que possible de soufre dans le minerai grillé, parce que le sulfure de zinc, qu'il se trouve sous la forme de blende restée indécomposée lors du grillage ou qu'il se soit produit par réduction de sulfate de zinc pendant la réduction, reste inaltéré lors de la réduction du zinc du minerai grillé, de sorte que le zinc qu'il renferme n'est pas séparé et est par conséquent perdu.

Mais l'élimination complète du soufre du minerai soumis au grillage ne peut être qu'exceptionnellement obtenue, parce que les dernières portions de soufre ne peuvent être que difficilement séparées de la blende et que, lors du grillage, on ne peut pas éviter la formation de sulfate de zinc, dont la décomposition complète n'est possible qu'au rouge clair, voisin du rouge blanc. En outre, la blende est souvent accompagnée de corps (galène, sulfure de cuivre, sulfure d'antimoine, silicates de fer et de manganèse), qui sous l'influence de la chaleur ont de la tendance à s'agglomérer ou à fondre. Ces corps enveloppent des particules de blende et les soustraient ainsi à l'action de l'oxygène de l'air.

Dans ces conditions, on ne peut pas éviter qu'il reste dans le minerai grillé de petites quantités de soufre (1 à 2 p. 100), même avec le grillage le plus soigné.

Pour arriver à un grillage aussi complet que possible, il est nécessaire de soumettre au grillage la blende à l'état broyé (1 à 2 mm. de grosseur de grain; en tout cas pas au-dessus de 2 mm.) et, à la fin de l'opération, d'élever convenablement la température pour produire la décomposition du sulfate de zinc (sulfate basique). Mais une haute température a l'inconvénient de provoquer la volatilisation d'oxyde de zinc et la réduction d'oxyde de zinc en zinc par suite de son contact avec les particules de charbon de la flamme, et en outre de produire l'agglomération et la fusion de certaines parties de la masse. En incorporant du charbon dans la masse, on ne peut décomposer qu'incomplètement le sulfate de zinc.

Lorsqu'on grille de la blende pulvérulente uniquement composée de sulfure de zinc, le soufre, dès que la température est élevée jusqu'au rouge faible, est oxydé et transformé en acide sulfureux, et le zinc qui était combiné à ce soufre est converti en oxyde. Une partie de l'acide sulfureux se volatilise, tandis que l'autre partie, au contact des particules incandescentes de la masse du minerai et des parois du four portées au rouge (action de contact) est transformée en acide sulfurique, qui se combine avec une partie de l'oxyde de zinc en donnant naissance à du sulfate de zinc. Il se forme d'autant plus de sulfate de zinc que la température est plus basse et que la blende contient une plus grande quantité d'autres sulfures métalliques (galène, pyrite de cuivre, antimoine sulfuré, pyrite de fer). Ainsi, dans des expériences effectuées par l'auteur, 40 p. 100 de la teneur en zinc d'un mélange intime à parties égales de blende et de galène (de Broken-Hill, dans la Nouvelle Galles du Sud) grillé au rouge faible, furent transformés en sulfate de zinc. Parmi les sulfures métalliques, c'est la pyrite de fer qui favorise le plus la formation du sulfate de zinc. Si l'on élève la température jusqu'au rouge cerise, le sulfate de zinc (neutre) se transforme en sulfate de zinc basique et en anhydride sulfurique ou en acide sulfureux et oxygène. Si l'on continue à élever la température, en la portant jusqu'au rouge le plus clair, le sulfate basique se décompose

aussi en oxyde de zinc, anhydride sulfurique ou acide sulfureux et oxygène. Schlapp a trouvé, en décomposant par la chaleur sur une grande échelle du sulfate de zinc aussi déshydraté que possible, que de l'acide sulfurique de ce sel il se dégagait environ 30 p. 100 d'anhydride indécomposé, tandis que le reste était décomposé en acide sulfureux et oxygène.

Si le grillage a lieu en fours à réverbère, l'oxyde de carbone contenu dans les gaz du foyer exerce, à la haute température nécessaire pour la décomposition du sulfate de zinc basique, une action réductrice sur l'oxyde de zinc. Les gaz du foyer entraînent avec eux les vapeurs de zinc ainsi produites, et celles-ci sont réoxydées par l'air aussi bien que par l'acide carbonique, ce qui naturellement entraîne des pertes de zinc.

En continuant le grillage pendant un temps suffisamment long et en employant une température suffisamment élevée, il est possible, d'après ce qui vient d'être dit, de transformer tout le sulfure de zinc en oxyde. Mais ordinairement, comme on l'a fait remarquer, il reste dans le produit grillé de petites quantités de soufre, à cause de la difficulté d'arriver à décomposer complètement le sulfate de zinc basique et à oxyder les dernières portions du soufre (du sulfure de zinc).

La teneur en soufre de trois sortes de blendes grillées dans un four *Hasenclever* formé de trois moufles superposés subit les diminutions indiquées dans le tableau suivant ¹ :

Teneur en soufre p. 100 du minerai cru et du minerai grillé.

| | Minerai n° I | Minerai n° II | Minerai n° III |
|--|--------------|---------------|----------------|
| Blende avant son chargement dans le four | 19,2 | 26,8 | 26,5 |
| A l'extrémité du 1 ^{er} moufle . . . | 17,6 | 19,4-19,9 | 15,9 — 21,4 |
| » » » 2 ^o » | 12,0 | 14,2-14,3 | 9,9 — 12,4 |
| » » » 3 ^o » | 3,4 | 4,02-4,48 | 0,75 — 4,06 |
| Après le grillage | 0,6 | 0,35-1,02 | — |

La température du premier moufle (le supérieur) devait s'élever à 580-690°; celles des deux moufles inférieurs (les 2^{mo} et 3^{mo}) à 750-900°. Si, comme cela arrive très fréquemment, la blende contient du sulfure de fer en mélange isomorphe, il se produit d'abord lors du grillage de l'oxyde salin et du sulfate de fer. Sous l'influence d'une élévation de la température, l'oxyde salin de fer est transformé en peroxyde, et le sulfate de fer en acide sulfureux, oxygène et sulfate de fer basique; ce dernier, la température étant encore plus élevée, se décompose en peroxyde de fer, anhydride sulfurique et en partie aussi en acide sulfureux et oxygène. Cette décomposition a lieu au-dessous de la température de décomposition du sulfate de zinc. Les produits gazeux résultant de la décomposition du sulfate de fer, l'acide sulfureux et l'oxygène d'une part et surtout l'anhydride sulfurique d'autre part, donnent lieu à la formation de sulfate de zinc aux dépens du sulfure de zinc.

¹ *Revue universelle des mines*, 1890, p. 48.

A la fin du grillage, le sulfure de fer est transformé en peroxyde, de sorte qu'on obtient comme produit de cette opération un mélange de peroxyde de fer et d'oxyde de zinc avec de petites quantités de sulfate de zinc ou de sulfure de zinc indécomposé.

D'après *Jensch*¹, le soufre à l'état de sulfure contenu dans la blende grillée à mort se trouve exclusivement combiné au fer. Un grillage à 0,5 p. 100 de soufre (c'est-à-dire de soufre présent sous la forme de sulfures métalliques) ne semble par suite indiqué que pour les blendes exemptes de fer ou très pauvres en ce métal.

La blende, malgré la préparation mécanique la plus soignée, est fréquemment mélangé avec de la pyrite de fer, de la pyrite de cuivre, de la galène, de l'antimoine sulfuré, des arséniures et des sulfoarséniures métalliques, du fer spathique, de la baryte sulfatée, du quartz, du spath calcaire, de la dolomite, ainsi qu'avec des silicates. Souvent aussi elle contient de l'argent en quantité extractible.

Lors du grillage, la *pyrite de fer* est transformée en peroxyde de fer. Par suite de sa facile oxydabilité, elle favorise le début du grillage et l'incandescence de la masse, mais elle donne lieu à la formation de plus grandes quantités de sulfate de zinc. S'il reste du sulfure de fer indécomposé, celui-ci agit défavorablement lors de la réduction, en pénétrant dans les parois des vases de distillation. En présence de quartz, il peut, à la haute température du grillage, facilement se former du silicate de protoxyde de fer par suite de l'action de gaz réducteurs ou de noir de fumée sur le peroxyde de fer, et alors ce silicate non-seulement enveloppe des particules de blende, mais encore, lors de la réduction, exerce une action destructrice sur les parois des vases distillatoires, en formant des silicates doubles facilement fusibles.

La *pyrite de cuivre* est transformée pendant le grillage en un mélange de bioxyde de cuivre et de peroxyde de fer et elle a les mêmes inconvénients que la pyrite de fer. Le sulfate de cuivre résultant du grillage de la pyrite de cuivre se décompose à une température plus basse que le sulfate de zinc basique. Comme, en outre, à cause du sulfure de cuivre qu'il renferme, il a une certaine tendance à s'agglomérer, il enveloppe facilement des particules de blende non grillée, lors que la température est élevée dès le début.

La *galène* est transformée en un mélange d'oxyde et de sulfate de plomb. Comme elle s'agglomère avec facilité, elle enveloppe aussi facilement des particules de blende, si au début du grillage la température n'est pas maintenue assez basse. Elle favorise également la formation du sulfate de zinc (par action, sur de l'oxyde ou du sulfure de zinc, d'acide sulfureux et d'oxygène, de même que d'anhydride sulfurique). Le sulfate de plomb qui n'est pas décomposé à la température du grillage, fond tout aussi bien que l'oxyde de plomb à la température nécessaire pour la décomposition du sulfate de zinc. Les deux corps enveloppent des particules de la masse soumise au grillage.

En présence de quartz, il se forme du silicate de plomb, qui est également facilement fusible et enveloppe des particules de la masse. L'oxyde de plomb, tant qu'il ne se trouve pas en trop grande quantité (moins de 8 p. 100) dans la masse soumise au grillage, est lors de la réduction réduit en plomb (tant que les gaz contenus dans les vases distillatoires se composent d'oxyde de carbone), dont une partie passe avec le zinc dans les récipients, l'autre restant dans les

¹ *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1894, p. 50.

résidus. S'il est en plus grande quantité et s'il y a des gaz oxydants (air) dans les vases distillatoires, il est en partie transformé en silicate de plomb. Ce dernier donne lieu, lors de la réduction, à la formation de scories facilement fusibles et entraîne la destruction rapide des parois des vases distillatoires. En outre, le plomb qu'il renferme est réduit et passe dans le zinc.

L'*antimoine sulfuré* s'agglomère très-facilement et enveloppe des particules de blende non grillée. Son soufre est transformé en acide sulfureux et favorise la formation de sulfate de zinc. L'antimoine est converti en oxyde, dont une partie se volatilise et dont l'autre forme des antimonates. Ces derniers se produisent en partie par action de l'oxyde d'antimoine sur le sulfate. Lors du grillage, les antimonates restent en majeure partie indécomposés et se trouvent par suite tels quels dans le minerai grillé.

Les *arséniures* et les *arsénio-sulfures métalliques* abandonnent le soufre sous forme d'acide sulfureux et une partie de l'arsenic à l'état d'acide arsénieux. Une autre portion de l'arsenic forme des arséniates avec les métaux, dont les arséniates sont fixes (nickel, cobalt, fer, argent). On obtient par suite, comme produit final du grillage, un mélange d'oxydes métalliques et d'arséniates. Lors de la réduction, l'arsenic de ces derniers est réduit et passe dans le zinc.

Le *fer spathique* est transformé par le grillage en oxyde salin, qui lors de la réduction donne lieu à la formation de silicates doubles facilement fusibles et entraîne ainsi la destruction des parois des vases de distillation. S'il y a en même temps du quartz dans le minerai, il peut même pendant le grillage se former un silicate de fer facilement fusible, qui enveloppe des particules du minerai. La présence de manganèse dans le fer spathique favorise, par suite de la facile fusibilité du silicate de manganèse, la production de silicates doubles facilement fusibles.

Le *quartz* seul n'a pas d'action nuisible lors du grillage, parce qu'il ne se combine qu'au rouge blanc avec l'oxyde de zinc pour former un silicate de zinc. Mais il donne lieu à la production de silicates facilement fusibles, si le minerai renferme en même temps de la pyrite de fer, de la pyrite de cuivre ou du fer spathique.

La *baryte sulfatée* reste inaltérée lors du grillage. Pendant la réduction, elle est convertie en sulfure de baryum, qui provoque la formation de sulfure de zinc¹.

Le *spath calcaire* est transformé partie en chaux, partie en sulfate de calcium.

Lors de la réduction, la chaux forme avec le protoxyde de fer (et l'acide silicique des parois des vases) des silicates doubles facilement fusibles, qui attaquent les parois des vases. Le sulfate de calcium est converti pendant la réduction de l'oxyde de zinc en sulfure de calcium et donne ainsi lieu à la formation de résidus riches en zinc. Suivant *Thum*², les sulfures des terres alcalines, en présence de zinc et de charbon, semblent abandonner la moitié de leur soufre au zinc.

La *dolomite* se comporte comme le spath calcaire.

Le *sulfure d'argent* est transformé en sulfate qui, dans la dernière période du grillage est décomposé en argent, acide sulfureux et oxygène. Une partie de l'argent est volatilisée à la haute température de la dernière phase du grillage.

¹ Thum, *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1876, p. 154.

² *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1876, p. 154.

Si des *silicates facilement fusibles, silicates du fer et du manganèse* surtout, sont mélangés à la blende, ils s'agglomèrent dans la dernière période du grillage et enveloppent des particules de blende.

La perte de poids que la blende éprouve au grillage oscille, suivant les matières étrangères qu'elle renferme et le degré de la température, entre 12 et 20 p. 100.

On peut se rendre compte du degré d'élimination du soufre de la blende broyée et grillée (lors du grillage en fours à réverbère et en fours à moufles) aussi bien au moyen de l'essai par le chlorate de potassium qu'à l'aide de celui par l'acide chlorhydrique. Mais la quantité du soufre retenu sous la forme de sulfates ne peut être déterminée que pondéralement ou par titrage à l'aide du chlorure de baryum.

L'essai par le chlorate de potassium, qui passe pour le plus commode, est effectué de la manière suivante : L'ouvrier chauffe jusqu'au rouge une cuiller en fer dans le feu du four de grillage et ensuite il y fait fondre 2 grammes environ de chlorate de potassium. Sur le sel fondu, il répand ensuite une petite quantité de la masse grillée à essayer. Si l'on ne voit pas apparaître d'étincelles provenant de soufre en combustion, le grillage est terminé. Mais l'apparition de quelques rares étincelles isolées est considérée comme le signe d'un bon grillage, le soufre dans ce cas étant éliminé jusqu'à 1 p. 100.

L'essai par l'acide chlorhydrique est pratiqué comme il suit : Dans un petit ballon, on chauffe une petite quantité du minerai grillé avec de l'acide chlorhydrique étendu et du zinc pur. En présence de soufre dans le minerai essayé, il se dégage de l'hydrogène sulfuré. On reconnaît la quantité de ce dernier, c'est-à-dire celle du soufre qui était présent au moyen d'une bande de papier imprégnée d'une solution d'acétate neutre de plomb, qui suivant la proportion de l'hydrogène sulfuré est colorée en brun clair ou brun foncé. On peut, par cet essai, évaluer une quantité de soufre de 0,5 à 0,25 p. 100, en comparant les colorations obtenues avec celles qui ont été produites sur le même papier par des blendes de teneur en soufre connu et effectuant toujours les essais dans les mêmes conditions.

Pratique du grillage.

Un bon grillage de la blende ne peut être obtenu que dans des fours à flamme ou à moufles.

Les *tas*, les *stalles* et les *fours à cuve* ne peuvent être employés que pour le grillage désagrégant et le grillage préliminaire de la blende. Le grillage dans ces appareils doit par suite être toujours suivi d'un grillage définitif en fours à réverbère ou à moufles.

Les *fours à flamme* (fours à flamme à sole ou fours à réverbère et fours à flamme à cuve) donnent des gaz, dont l'acide sulfureux est mélangé avec des gaz de combustion et extrêmement dilué, ce qui exclut l'utilisation de l'acide sulfureux. On emploie les fours à flamme seulement lorsqu'il ne peut pas être question de l'utilisation des gaz du grillage pour la préparation d'acide sulfurique, par suite du manque d'un débouché pour cet acide, et lorsque ces gaz peuvent être dégagés dans le voisinage de l'usine ou être rendus inoffensifs par des procédés qui n'éprouvent pas trop fortement le travail.

Les *fours à moufles* permettent un grillage de la blende tout aussi bon que celui des fours à flamme et, la chaleur produite par l'oxydation du sulfure de zinc étant

convenablement utilisée, ils n'exigent pas beaucoup plus de combustible que les premiers. Comme les fours à mouffles fournissent des gaz avec une teneur en acide sulfureux telle qu'ils conviennent pour la fabrication d'acide sulfurique, on les emploie exclusivement lorsqu'il y a dans le voisinage de l'usine un marché pour l'acide sulfurique ou lorsque l'acide sulfureux peut être utilisé avantageusement d'une autre manière. Avant l'introduction des nouveaux fours à mouffles, on se servait et on se sert même encore de fours de cette sorte combinés avec des fours à réverbère. Dans les mouffles de ces fours combinés, l'acide sulfureux est produit pour la fabrication de l'acide sulfurique, tandis que sur la sole du four à réverbère a lieu le grillage à mort de la blende. Leur emploi est justifié, lorsque, par suite du peu d'importance du débouché pour l'acide sulfurique, on ne peut traiter pour cet acide qu'une partie de l'acide sulfureux contenu dans les gaz du grillage.

Les *tas* et les *stalles* ne peuvent être employés que pour le grillage désagrégeant de blendes très denses, dans les contrées où l'utilisation des gaz dégagés est exclue et dans lesquelles les environs des aires de grillage ne peuvent être endommagés par l'acide sulfureux. Dans ces cas, le grillage doit être regardé comme une préparation préliminaire pour le broyage des minerais en morceau, laquelle, une fois le broyage effectué, est suivie du grillage à mort en fours à réverbère.

Les *fours à cuve* peuvent être employés pour le grillage préliminaire de blendes se grillant bien, lorsque l'utilisation des gaz dégagés ne peut avoir lieu que dans une certaine mesure. Le grillage préliminaire étant effectué, la blende en morceaux est broyée et ensuite grillée à mort dans des fours à réverbère. La blende pulvérulente qui a été soumise à un grillage préliminaire passe directement au grillage en fours à réverbère. Si, au contraire, on peut utiliser *tout* l'acide sulfureux que dégage la blende soumise au grillage, le grillage en fours à mouffles doit être préféré au grillage combiné en four à cuve et en four à réverbère, parce que dans ces fours on utilise la chaleur résultant de l'oxydation du sulfure de zinc.

Nous avons donc à considérer :

- Le grillage en tas et en stalles,
- Le grillage en fours à cuve,
- Le grillage en fours à réverbère,
- Le grillage en fours à réverbère et fours à mouffles combinés,
- Le grillage en fours à mouffles.

Grillage en tas et en stalles.

Il ne peut être employé qu'exceptionnellement pour le grillage désagrégeant de la blende dans les contrées où le dommage causé à la végétation par les vapeurs d'acide sulfureux ne donne pas lieu à des plaintes, comme cela avait lieu, par exemple, aux mines de la Société Lehigh, à Bethlehem, en Pennsylvanie ¹. La blende en morceaux était réunie en tas de 8^m,50 de longueur, sur 4^m,60 de largeur et 2^m,50 de hauteur, qui étaient établis sur une grille formée de barreaux de fer, reposant sur deux murs extérieurs et un mur moyen, et elle était grillée au moyen d'un feu de bois allumé sous la grille. La blende ainsi désagrégée était broyée et ensuite grillée à mort dans des fours à réverbère.

¹ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1872, p. 53 et 61.

Le mode de grillage en question ne doit plus guère être usité. L'auteur ignore si le grillage en stalles a été employé.

Grillage en fours à cuve.

Les fours à cuve sont employés pour le grillage préliminaire et le grillage désagrégant simultanés de blende en morceaux, ainsi que pour le grillage préliminaire de schlichs de blende. Dans les deux cas, l'acide sulfureux qui se dégage lors du grillage préliminaire doit être utilisé, c'est-à-dire traité pour acide sulfurique. Les masses soumises au grillage préliminaire doivent être désulfurées dans des fours à réverbère, sans utilisation de l'acide sulfureux dégagé.

Le grillage préliminaire de la blende en morceaux est effectué dans des *kilns* ou des *brûleurs à pyrite*. Celui de la blende pulvérulente a lieu dans le four de *Gerstenhöfer*.

Grillage de la blende en morceaux en fours à cuve.

On se sert pour le grillage de la blende en morceaux de kilns et de brûleurs à pyrites.

Les kilns sont des fours à cuve élevés, dans lesquels les masses à griller reposent soit sur une grille, soit sur une sole plane ou en chevalet (voy. t. I, p. 43). Ils se distinguent des brûleurs à pyrites par leur hauteur plus grande (1,5 à 4,5 m.) et à cause de cela ils retiennent mieux la chaleur que les brûleurs. Ils conviennent surtout pour le grillage de blendes qui sont pauvres en soufre. La cuve a une section rectangulaire ou carrée (1 à 1,50 m. de largeur et 1,5 à 2,5 m. de longueur intérieure). Dès que la blende est enflammée, elle continue à brûler d'elle-même par suite de la chaleur dégagée par l'oxydation de ses éléments et elle fournit la température nécessaire pour le grillage. Dans les cas les plus favorables, on parvient à éliminer le soufre jusqu'à ce que la masse grillée n'en retienne plus que 6 à 8 p. 100. La quantité de minerai passée dans une cuve en 24 heures s'élève en moyenne à 1 tonne.

Dans les kilns de *Freiberg*, dont la disposition a été décrite t. I, p. 43, on grille à 8 p. 100 de soufre dans une cuve, en 24 heures, 1,2 tonne de blende avec une teneur en soufre de 30 p. 100, les masses grillées étant retirées du four quatre fois. Le produit du grillage est moulu et ensuite grillé de nouveau à 1 p. 100 de soufre dans des fours à réverbère.

Les *brûleurs à pyrites* sont des fours à cuve bas, dans lesquels les minerais à griller reposent sur une grille formée de barreaux auxquels on peut imprimer un mouvement de rotation. Ces fours ont été décrits et représentés par des figures dans le t. I, p. 40. Ils conviennent pour le grillage préliminaire de blende brûlant bien et ils permettent une grosseur de grain plus petite que les kilns (de la grosseur d'une fève à celle d'une noix). Le grillage est poussé jusqu'à 6 à 8 p. 100 de soufre.

A *Letmathe*, près *Iserlohn*¹, on employait des brûleurs de 1^m,90 à 2^m de longueur et de largeur et de 1,30 à 1,35 m. de hauteur avec deux ouvertures de travail sur les deux côtés libres. (Plusieurs fours étaient réunis en un massif.) Dans une cuve, on grillait en 24 heures à 7 p. 100 de soufre une tonne de blende. Le produit obtenu était ensuite grillé à mort dans des fours à réverbère.

¹ B. Kerl, *Metallhüttenkunde*, p. 439.

A *Lipine*, on emploie (1895) des brûleurs à pyrite dont la hauteur s'élève à 2^m,80 à partir du sol de l'usine. La cuve est carrée et a 1^m,25 de côté. On réunit en un seul massif jusqu'à 26 fours. La hauteur de la couche de blende au-dessus de la grille est de 40^{cm}. En 24 heures, on grille 500 kilogr. de blende à 25 p. 100. Les gaz de grillage contiennent 6 volumes p. 100 d'acide sulfureux. Un ouvrier sert dans la journée de 12 heures 10 fours. La blende grillée est broyée à l'aide de cylindres et ensuite grillée à mort dans des fours à reverbère.

A l'usine dite *Reckehütte*, près *Rosdin*, dans la *Silésie Supérieure*, il y a (1895) des brûleurs de 1^m de longueur et 1^m de largeur de cuve, dont la hauteur totale s'élève à 2^m,50. La blende à griller est en fragments de la grosseur d'une noix et présente une teneur en soufre de 24 à 33 p. 100. La hauteur de la couche de blende au-dessus de la grille est de 60^{cm}. On grille en 24 heures dans une cuve 350 kilogr. de blende jusqu'à abaissement de la teneur en soufre à 7 p. 100. La teneur des gaz du grillage en acide sulfureux s'élève à environ 7 volumes p. 100. 23 à 30 fours sont réunis en un seul massif. Le nombre des ouvriers nécessaires pour le service d'un pareil massif est par jour de deux hommes avec deux aides. La blende grillée est moulue à l'aide de moulins à cylindres et ensuite grillée à mort dans des fours à pelletage continu. Le rendement d'un moulin à cylindres est de 100 tonnes en 12 heures.

Grillage de la blende broyée dans des fours à cuve.

Nous pensons que jusqu'à présent les fours de *Gerstenhöfer* sont les seuls qui aient été adoptés définitivement pour le grillage de la blende pulvérulente. Ces appareils, qui conviennent surtout pour le grillage de blends pyriteuses, sont décrits et représentés par des figures dans le t. I, p. 48. Pour que le grillage se fasse dans de bonnes conditions, ils exigent que la blende soit très divisée, mais alors on a l'inconvénient de la production d'une grande quantité de poussière. Dans les cas les plus favorables, la teneur en soufre ne peut pas être réduite au-dessous de 5 à 6 p. 100, de sorte qu'ici également un grillage complémentaire en fours à reverbère est nécessaire. Pour ce dernier grillage on peut aussi transformer le four de *Gerstenhöfer* en un four à flamme (four à cuve à flamme) en adaptant un foyer latéral à sa partie inférieure. Mais, dans ce cas, les gaz du grillage ne peuvent plus être utilisés pour la fabrication d'acide sulfurique, ce qui fait que l'emploi de fours à flamme à sole (fours à pelletage continu) doit être préféré pour le grillage à mort de la blende. La disposition d'un foyer auxiliaire combiné avec le four *Gerstenhöfer* est représentée par la figure 11. T est la partie inférieure de la cuve, avec les barreaux *t* supportant le minerai. F est le foyer à grille, duquel les gaz de la combustion passent dans la cuve par le canal *c*. Il est une partie de la chambre à poussières. *s* est une vis sans fin, à l'aide de laquelle le produit du grillage est déversé dans le wagonnet *w*. *k* est un canal conduisant dans la cheminée l'acide sulfureux dégagé des résidus.

En 24 heures, on peut griller dans un four de *Gerstenhöfer* 1 à 2 tonnes de blende.

Ce dispositif a l'inconvénient de produire une quantité considérable de poussières et c'est pour cela qu'il n'a été adopté définitivement que dans un petit nombre d'usines. Il est en usage pour le grillage de la blende à la *Mulden-Hütte*, près *Freiberg*, et à *Swansea*, en Angleterre.

Grillage en fours à réverbère.

On emploie exclusivement les fours à flamme à sole ou fours à réverbère pour le grillage de la blende, lorsqu'il ne doit pas être question d'utiliser les gaz dégagés pour la fabrication d'acide sulfurique ou d'une autre manière. Dans les pays cultivés, l'acide sulfureux produit dans ces fours ne doit être dégagé dans l'atmosphère qu'à l'état extrêmement dilué. Autrement il faut le rendre inoffensif.

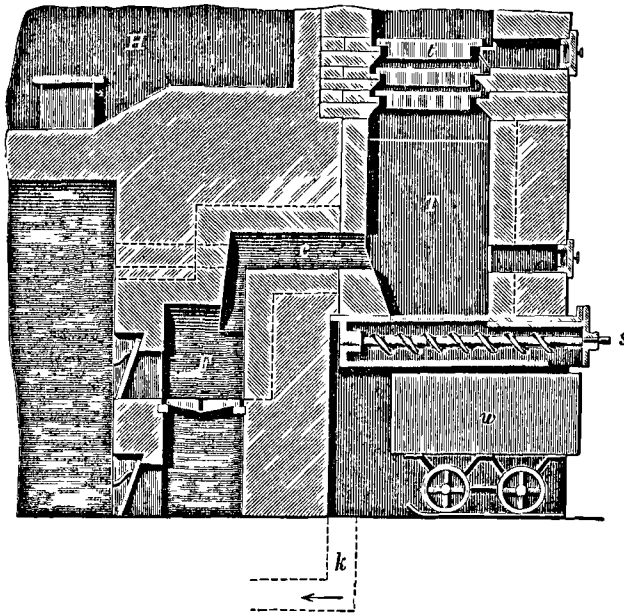


Fig. 11. — Partie inférieure d'un four Gerstenhöfer avec foyer latéral auxiliaire.

Les fours à réverbère permettent un grillage rapide et complet et exigent moins de combustible et de main-d'œuvre que les fours à moufles.

Le brassage et le déplacement de la poudre du minerai, qui sont nécessaires pour l'obtention d'un bon grillage, peuvent être effectués aussi bien par travail manuel que par travail mécanique.

Le laboratoire des fours à réverbère est fixe ou bien il est pourvu d'une sole mobile qui tourne pendant le travail, ou bien encore le laboratoire tout entier est mobile. Nous avons, par suite, à distinguer :

Les fours à réverbère fixes,

Les fours à réverbère avec sole mobile et

Les fours à réverbère avec laboratoire mobile (cylindres rotatifs).

Grillage en fours à réverbère fixes.

Parmi les fours à flamme fixes, on n'emploie que les fours à flamme à sole ou fours à réverbère.

Les fours à flamme à cuve n'ont pas encore jusqu'à présent été employés pour le grillage de la blende. On n'a pas encore déterminé par des expériences si le four à flamme à cuve de *Stetefeldt*, qui rend de si grands services pour le grillage chlorurant des minerais d'argent, relativement à la consommation de combustible, à la main-d'œuvre et au rendement (voy. t. I, p. 642), pourrait aussi convenir pour le grillage oxydant de la blende.

On distingue, parmi les fours à réverbère fixes ceux à travail manuel et ceux à travail mécanique.

On emploiera les fours à travail mécanique dans les régions où la main-d'œuvre est à un prix élevé, tandis que dans les localités où celle-ci est à bas prix on devra préférer les fours à travail manuel à ceux à travail mécanique, ainsi qu'aux fours avec sole ou laboratoire mobiles.

Grillage en fours à réverbère fixes à travail manuel.

Les fours à réverbère ne sont que rarement chauffés par la chaleur perdue des fours de réduction. A cause du soin que réclame le grillage de la blende et des variations de température qu'il nécessite aux différentes périodes de l'opération, une pareille utilisation de la chaleur perdue n'est pas à recommander. C'est pour cela que l'on devra presque toujours effectuer le grillage de la blende sans avoir recours à la chaleur perdue des fours de réduction.

Fours à réverbère à travail manuel indépendants des fours de réduction.

Ces fours doivent être établis comme les fours dits à *pelletage continu*, qui sont des fours à longue sole et à travail ininterrompu.

Les petits fours à travail discontinu (dans lesquels toute la masse de minerai à griller est chargée en une seule fois et en est retirée également en une seule fois lorsque le grillage est achevé), les fours dits à râbles, ne sont pas à recommander à cause de leur faible rendement et de la grande main-d'œuvre et de la grande consommation de combustible qu'ils exigent, et ils ne devraient plus être nulle part employés.

Le mieux est de construire les fours à pelletage continu avec *une seule* sole. Les fours à une sole ont sur les fours à plusieurs soles superposées les avantages suivants : les frais d'établissement sont moins élevés, il ne nécessitent pas autant de réparations et le travail et le chargement y sont plus faciles. On ne devrait se servir des fours à plusieurs soles que lorsqu'on manque d'espace ou que le terrain est à un prix très élevé. Ce que l'on gagne en chaleur avec les fours à plusieurs soles n'est pas considérable. Le même gain peut aussi être obtenu avec des fours à une sole, si l'on entraîne les gaz du foyer par des canaux voûtés établis au-dessous de la sole et si l'on couvre le four lui-même avec un corps mauvais conducteur de la chaleur. Malgré les inconvénients qui viennent d'être signalés, on a jusqu'à présent préféré les fours à deux soles à ceux à une sole.

La longueur à donner à la sole dépend de la teneur en soufre de la blende. Comme le soufre joue le rôle de combustible, la sole peut être d'autant plus longue que la teneur en soufre du minerai est plus grande. Cependant, l'expérience a appris qu'avec les fours à une sole il ne faut pas dépasser une longueur de 12 mètres et qu'avec ceux à deux soles superposées, la longueur totale des deux soles ne doit pas aller au-delà de 15 mètres. Dépasser ces dimensions est sans utilité pour la réussite du grillage et, en outre, on augmente les frais d'établissement et on a besoin d'un plus grand nombre d'ouvriers.

La largeur de la sole doit être telle que les masses puissent être râblées et déplacées commodément. Si le four ne possède des ouvertures de travail que sur l'un des longs côtés, comme cela semble avantageux, lors du grillage de la blende, afin de mieux utiliser la chaleur, on ne pourra pas aller beaucoup au-delà de 2^m,50 de largeur. S'il a au contraire des ouvertures de travail sur les deux longs côtés, la largeur de la sole peut s'élever jusqu'à 4 mètres. Cependant, de pareils fours ne sont employés qu'exceptionnellement, parce qu'un grillage uniforme y est difficile et la consommation de combustible plus grande.

Le nombre des ouvertures de travail doit être aussi restreint que possible, parce qu'elles refroidissent le four. Afin de bien utiliser la chaleur, le four n'est aussi pour cela muni d'ouvertures de travail que sur l'un des longs côtés, bien qu'alors le travail y soit moins commode. L'expérience a appris qu'au point de vue de la facilité du travail la distance entre les lignes moyennes de deux ouvertures voisines ne doit pas dépasser 2^m,50. Les saillies de la maçonnerie entre les ouvertures de travail doivent également être aussi faibles que possible.

Fig. 12. — Four à pelletage continu à deux soles pour le grillage de la blende; coupe verticale.

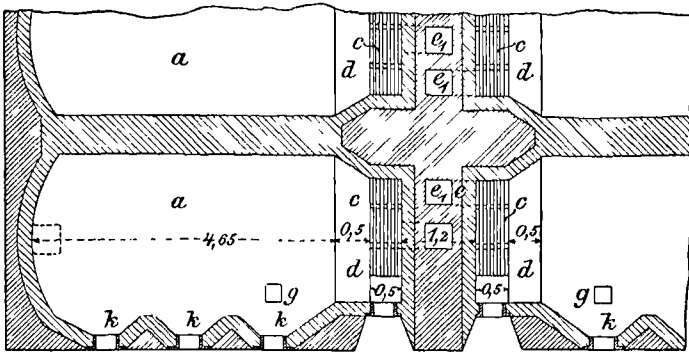
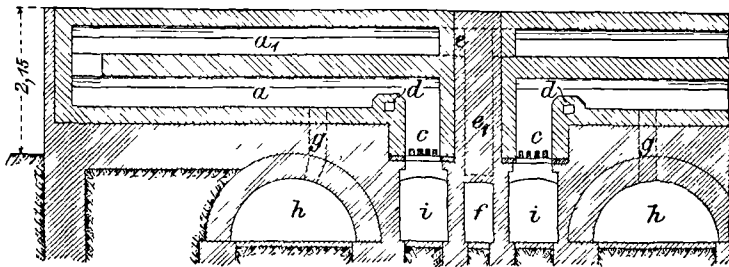


Fig. 13. — Four à pelletage continu à deux soles pour le grillage de la blende ; coupe horizontale.

La distance entre la sole et la voûte ne doit pas dépasser beaucoup 45 cm. Afin d'utiliser la chaleur aussi complètement que possible, on donne à la voûte une certaine inclinaison du côté du rampant ou bien on donne à la sole la forme d'un plan incliné ascendant vers le rampant ou on la divise en terrasses de plus en plus élevées dans la direction de ce dernier.

Comme de très hautes températures ne sont pas nécessaires pour le grillage, le chauffage est presque toujours effectué au moyen d'un foyer à grille. On ne se sert du chauffage au gaz que lorsqu'on n'a que de mauvais combustibles ou qu'on manque de combustibles à longue flamme.

La disposition d'un four à pelletage continu avec une sole, pour le grillage de la blende, abstraction faite des dimensions, ne diffère pas de celle des fours qui ont été décrits et représentés par des figures dans le t. I, p. 63 et 64.

Dans un four à pelletage continu à une seule sole, celle-ci ayant 12 mètres de longueur et 2,5 à 3 mètres de largeur, et chauffé avec un foyer à grille de 2 mètres de longueur et de 45 centimètres de largeur, on peut griller en 24 heures 3 tonnes de blende, avec 1 ouvrier pour la journée de 12 heures et une consommation de houille de 1 tonne¹. Le minerai est chargé, par quantités de 750 kilogrammes, par l'ouverture dont la voûte du four est munie près du rampant, et il est poussé toutes les six heures vers le pont de chauffe. Il y a par conséquent dans le four quatre charges de minerai de 750 kilogrammes et toutes les six heures une charge en est retirée. Tous les quarts d'heure, le minerai est râblé.

Les fours à pelletage continu avec plusieurs soles en ont en général deux superposées. On ne leur en donne qu'exceptionnellement plus de deux.

La disposition d'un four à pelletage continu avec deux soles est mise en évidence par les figures 12 et 13². Quatre fours semblables sont réunis en un seul massif. *c* est la grille, qui se trouve à 0^m,70 au-dessous du pont de chauffe creux *d*, refroidi par de l'air. *a* est la sole inférieure, *a*₁ la supérieure; elles ont chacune 4^m,65 de longueur et 2^m,50 de largeur intérieurement. *e* est le rampant. Les gaz des foyers passent par ce dernier dans les canaux à fumée *e*₁ et ensuite dans le canal *f*, conduisant à la cheminée. Il y a une cheminée pour chaque massif de quatre fours. *i* est le cendrier. *h*, *k* sont les ouvertures de travail. *g* est une ouverture, fermée pendant le grillage, par laquelle la blende grillée est déversée dans la cave *h*.

Dans un pareil four, on grille en 24 heures 3 à 4 tonnes de blende avec 1 homme par 12 heures et une consommation de combustible de 30 p. 100. Des fours à pelletage continu à double sole étaient en usage ou le sont encore, s'ils n'ont pas été remplacés par des fours à mouffles, dans les usines à zinc de la Silésie Supérieure, de la Westphalie et de la Belgique. On y passe en 24 heures, suivant leur grandeur, 2,5 à 6 tonnes de minerais avec une dépense en houille de 25 à 40 p. 100 (suivant la qualité de celle-ci). Avec les petits fours (dans lesquels on ne passe que 3 tonnes en 24 heures), 1 ouvrier suffit pour la journée de 12 heures, tandis que avec les grands fours 2 hommes sont nécessaires.

A *Oberhausen*³, les soles du four ont chacune 6^m,50 de longueur et 2 mètres de largeur. La surface de la grille est égale 2 × 0,40 mètres carrés. En 24 heures, on passe 3 tonnes de minerai avec 600 à 700 kilogr. de houille menue grasse (dont la teneur en cendre est de 11 p. 100). La désulfuration est poussée jusqu'à ce qu'il ne reste plus que 0,57 à 0,83 p. 100 de soufre dans le minerai grillé. La perte en zinc au grillage ne dépasse pas 0,75 p. 100.

A *Ammeberg en Suède*⁴, il y a des fours disposés d'une manière analogue, mais avec chauffage au gaz. En 24 heures, on grille à 1,20-1,25 p. 100 de soufre 3,1

¹ Thum, *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1876, p. 202.

² *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1877, p. 100.

³ Mahler, *Annales des Mines*, 1885, t. VII, p. 152.

⁴ Mahler, *loc. cit.*

tonnes de blende, avec une dépense en menu de houille de 0,545 tonne. Pour le service de 4 fours, il faut 20 ouvriers, dont 10 pour le jour et 10 pour la nuit.

A *Münsterbusch*, près *Stolberg*, on grillait en 24 heures dans un four dont les soles étaient chacune longues de 6^m,28 et larges de 2^m,82 et avaient 5 ouvertures de travail sur chacun des côtés opposés, 2,5 tonnes de blende chargées en quatre portions, et on employait 11 hectolitres de houille. Toutes les six heures, on retirait du four une portion de la masse grillée et on introduisait une nouvelle charge. Trois heures après chaque chargement, toutes les charges contenues dans le four étaient râblées.

A la *Hohenlohe-Hütte*, près *Kattowitz*, dans la *Silésie Supérieure* il y a quatre fours à double sole, avec cinq ouvertures de travail sur l'un des côtés longs. Dans le four, il y a en même temps 3 charges de chacune 1 tonne, 2 sur la sole supérieure et 1 sur l'inférieure. Chaque charge reste à sa place pendant 5 heures, avant d'être poussée plus loin. Elle reste par conséquent en tout 15 heures dans le four. Toutes les 5 heures, on retire une charge du four et on en place une nouvelle sur la sole supérieure. En 24 heures, on grille dans un four à peu près 5 tonnes de blende jusqu'à 1 p. 100 de soufre, avec une dépense en combustible égale à 25 p. 100 du poids du minerai brut. Les gaz du grillage renferment encore 1 volume pour cent d'acide sulfureux. Afin d'absorber ce dernier, on les fait passer dans une tour, où tombe sous forme de pluie un lait de chaux et, après avoir traversé la tour de haut en bas et ensuite de bas en haut, ils sont conduits finalement dans une cheminée haute de 100 mètres.

A la *Silesia-Hütte*, près *Lipine*, on emploie (1895) des fours à pelletage continu avec double sole. La longueur de chacune des deux soles est de 5^m,60 et la largeur de 2 mètres. Le nombre des ouvertures de travail pour chaque sole est de 4 à 5. Dans le four se trouvent en même temps 3 charges de chacune 650 kilogrammes. En 24 heures, on grille dans un four 5100 kilogrammes de blende, avec une consommation de 1200 kilogrammes de charbon de peu de valeur. Le service du four exige dans la journée de 12 heures 2 hommes 1/4, dont deux s'occupent du grillage et du chauffage, tandis qu'un autre ouvrier dans 1/4 de journée charge la blende et amène le charbon.

A *Reckehütte*, près *Rosdzin* (*Silésie Supérieure*), on se sert (1891) de fours à pelletage continu avec deux soles ayant chacune 6 mètres de longueur et 2 mètres de largeur. Le nombre des ouvertures de travail pour chaque sole est de 6. En 24 heures, on grille 3,5 tonnes de blende, avec une consommation de 1 tonne de houille menue. Le service du four est fait par 1 homme dans la journée de 12 heures.

A l'usine de *Cilli*, dans le *Sud de l'Autriche*¹, une partie de la blende (blende pauvre en soufre) est grillée dans des fours à pelletage continu à deux soles superposées, ayant chacune 7^m,50 de longueur et 2^m,50 de largeur, avec portes de travail sur l'un des côtés longs. En 24 heures, on grille 3 charges de chacune 750 kilogrammes.

La diminution du soufre et la formation du sulfate de zinc lors du grillage de la blende dans un four à pelletage continu à double sole aux usines de la *Vieille-Montagne*, près *Flône*, en Belgique, sont mises en évidence par le tableau suivant, dans lequel A désigne le minerai non grillé, Z le minerai grillé retiré du four, 2 à 8 les échantillons prélevés aux différentes phases du grillage.

¹ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1894, n° 4.

| Échantillons | Sulfure de zinc p. 100 | Sulfate de zinc p. 100 | Oxyde de zinc p. 100 |
|--------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------|
| A | 83,0 | 0,0 | 0,0 |
| 2 | 70,5 | 3,7 | 15,2 |
| 3 | 52,2 | 3,9 | 34,6 |
| 4 | 51,5 | 4,2 | 38,0 |
| 5 | 43,0 | 14,0 | 41,5 |
| 6 | 23,2 | 12,3 | 57,8 |
| 7 | 17,7 | 7,8 | 65,0 |
| 8 | 8,6 | 6,2 | 75,5 |
| Z | 1,9 | 5,9 | 81,0 |

Le tableau suivant renferme, groupés de la même manière, les résultats du grillage de blende dans un four à réverbère à une sole, aux usines de la Société Austro-Belge, à Corphalie, en Belgique.

| Échantillons | Sulfure de zinc p. 100 | Sulfate de zinc p. 100 | Oxyde de zinc p. 100 |
|--------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------|
| A | 64,5 | 0,0 | 0,0 |
| 2 | 58,0 | 3,4 | 4,6 |
| 3 | 38,0 | 7,9 | 19,0 |
| 4 | 17,5 | 8,4 | 39,0 |
| 5 | 10,0 | 2,6 | 50,5 |
| Z | 1,2 | 2,2 | 59,7 |

Des fours avec plus de 2 soles sont en usage à *La Salle*, dans l'Etat de *Villinois*¹ (États-Unis de l'Amérique du Nord). Les soles sont établies alternativement les unes au-dessus des autres comme le sont les tablettes dans le four *Malétra* (voy. t. I, p. 54); le minerai est versé sur la sole supérieure et on le fait passer successivement sur toutes les autres, tandis que la flamme et les gaz du feu suivent une voie inverse. Le four représente un cube de 4^m,50 de côté et il est divisé en cinq compartiments juxtaposés de 0^m,90 de largeur et 4^m,50 de longueur. Chacun de ces compartiments a 8 soles superposées, sur lesquelles on fait circuler le minerai comme dans le four *Malétra*. Dans un four (ou 5 compartiments), on passe en 24 heures 1800 kilogrammes de blende. Depuis quelque temps, on emploie à *La Salle* les fours à moufles dont il sera question plus loin.

Fours à réverbère à travail manuel chauffés par la chaleur perdue des fours de réduction.

De pareils fours ont été construits par *Thum*, en Angleterre, où ils sont chauffés par la chaleur perdue des fours de réduction belges. Un four de ce genre avec

¹ Leob, *Jahrb.* 1879, t. XXVII, p. 316.

une sole de 12^m,50 de longueur, sur 3 mètres de largeur, et distante de la voûte de 0^m,60, est employée à Bagilt et l'on y grille 1500 à 1600 kilogrammes de blende en 24 heures.

Dans ces fours, la marche du grillage est tout à fait dépendante de celle des fours de réduction et on ne doit pas, par suite, en recommander l'emploi.

La chaleur perdue des fours à distiller le zinc peut être utilisée plus avantageusement pour d'autres objets (réchauffage de l'air comburant et des gaz pour le chauffage des fours de réduction).

Grillage en fours à réverbère fixes à travail mécanique.

Les fours avec râbles mobiles pour le brassage de la blende appartiennent à cette catégorie. A cause de la haute température qu'exige le grillage de la blende dans sa dernière période, il est convenable de n'employer les râbles mobiles que dans la première partie du grillage (c'est-à-dire sur les soles supérieures) et d'effectuer le grillage à mort du minerai sur des soles à travail manuel. Comme les parties mobiles ont très promptement besoin de réparations et occasionnent de très grandes dépenses, ces fours ne conviennent que dans les régions où la main-d'œuvre est à un prix élevé. Malgré l'économie de main-d'œuvre qu'ils procurent, ils ne sont jusqu'à présent en usage que dans un petit nombre d'usines.

Un four de ce genre, celui de *Ross et Welter*, a été employé à titre d'essai à *Oberhausen*¹.

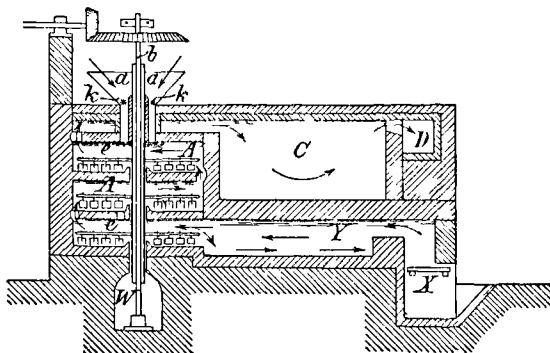


Fig. 44. — Four à travail mécanique, combiné avec une sole à travail manuel pour le grillage de la blende (Vieille-Montagne).

Ce four se compose de trois soles superposées, dont l'inférieure est allongée comme celle des fours à pelletage continu, tandis que les deux supérieures sont circulaires. Sur ces dernières se meuvent, comme dans le four de *Parthes*, des râbles rotatifs en forme de râpeaux, fixés à un arbre vertical (voy. t. I, p. 68). Le minerai est, à l'aide d'un alimentateur, déversé sur la sole supérieure et, au moyen des râbles, qui font un tour par minute, il est brassé et poussé peu à peu sur la deuxième sole. Là, il est de nouveau brassé par les râbles qui, finalement,

¹ Mahler, *loc. cit.*, et *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1886, p. 180.

le font tomber peu à peu sur la sole inférieure, où il est râblé et pelleté par travail manuel.

Les râbles sont adaptés à un manchon, qui est traversé par un arbre creux vertical en fonte. Ce dernier est mû par des roues dentées et transmet son mouvement au manchon. L'arbre creux est traversé par un courant d'air, destiné à le refroidir. Dans ce four, qui est desservi par un ouvrier, on pourrait traiter en 24 heures 3 tonnes de blende, avec une consommation de 750 kilogrammes de charbon.

Ce four serait analogue au four breveté de la Vieille-Montagne ¹, seulement ce dernier a trois soles circulaires. La disposition du four breveté est mise en évidence par la figure 14. A sont les trois soles circulaires superposées; Y est la sole oblongue (à pelletage continu). X est le foyer à grille. Les gaz de ce dernier passent d'abord sur la sole Y et ensuite sur les soles circulaires, comme cela est indiqué dans la figure par les flèches. De la sole supérieure, ils se rendent dans la chambre à poussières C et de celle-ci dans le canal D, conduisant à la cheminée. Le minerai est chargé par la trémie a et déversé par des cylindres cannelés sur la sole supérieure du four, d'où, à l'aide de l'appareil de brassage, il est poussé peu à peu sur les deux autres soles circulaires et finalement sur la sole oblongue à pelletage continu. Là, il est brassé par travail manuel et enfin retiré du four à l'état grillé. L'arbre b de l'agitateur est entouré d'un cylindre en fonte, qui est fixé à l'arbre de façon qu'il puisse se mouvoir avec lui. L'espace vide qui se trouve entre l'arbre et le cylindre est, en vue du refroidissement de cette partie de l'appareil, traversé par un courant d'air venant du canal W et qui s'échappe par l'ouverture supérieure du cylindre en dehors du four. On peut aussi employer un arbre creux : dans ce cas (comme cela a lieu dans le four *Ross et Welter*), les râbles sont fixés à un manchon composé de deux parties. Le manchon lui-même est fixé à l'aide de goupilles à l'arbre, c'est-à-dire au cylindre en fonte. Il y a pour chaque sole deux râbles fixés à l'arbre. L'un est pourvu de pièces dentées dans la direction du rayon, l'autre de plaques fixées sous un certain angle d'inclinaison. La masse soumise au grillage est brassée par les pièces dentées, tandis que par les plaques inclinées elle est, suivant la position de celles-ci, poussée vers le milieu ou la périphérie de la sole, d'où elle tombe sur la sole immédiatement inférieure, par les ouvertures ménagées à cet effet.

A *Oberhausen* (Vieille-Montagne), il y a actuellement en activité des fours à mouffles avec râbles mobiles.

Un autre four à réverbère à travail mécanique, le four de *O' Harra* (voy. t. I, p. 66), qui se distingue par son grand rendement et sa faible consommation de combustible, n'a été jusqu'à présent employé que pour le grillage de minerais de cuivre et de plomb. Il devrait cependant aussi convenir pour le grillage préliminaire de la blende sur les soles supérieures d'un four à réverbère à plusieurs soles. Le grillage à mort de la blende devrait dans ce cas être effectué sur une sole particulière à travail manuel.

Le four à sole annulaire de *Pearce* et le four en fer à cheval (*horse-shoe-furnace*) de *Brown*, qui se distinguent tous les deux par leur grand rendement, conviennent aussi pour le grillage de la blende dans les conditions qui viennent d'être indi-

¹ Brevet allemand n° 24155.

quées. Le four en fer à cheval est tout particulièrement apprécié, parcequ'il n'a pas besoin de grandes réparations.

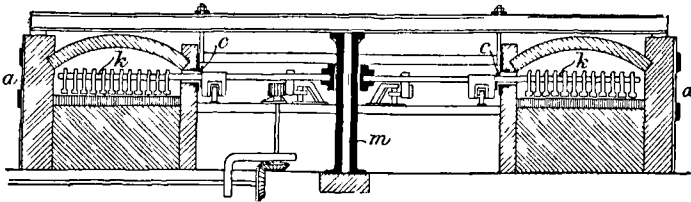


Fig. 15. — Four annulaire de Pearce.

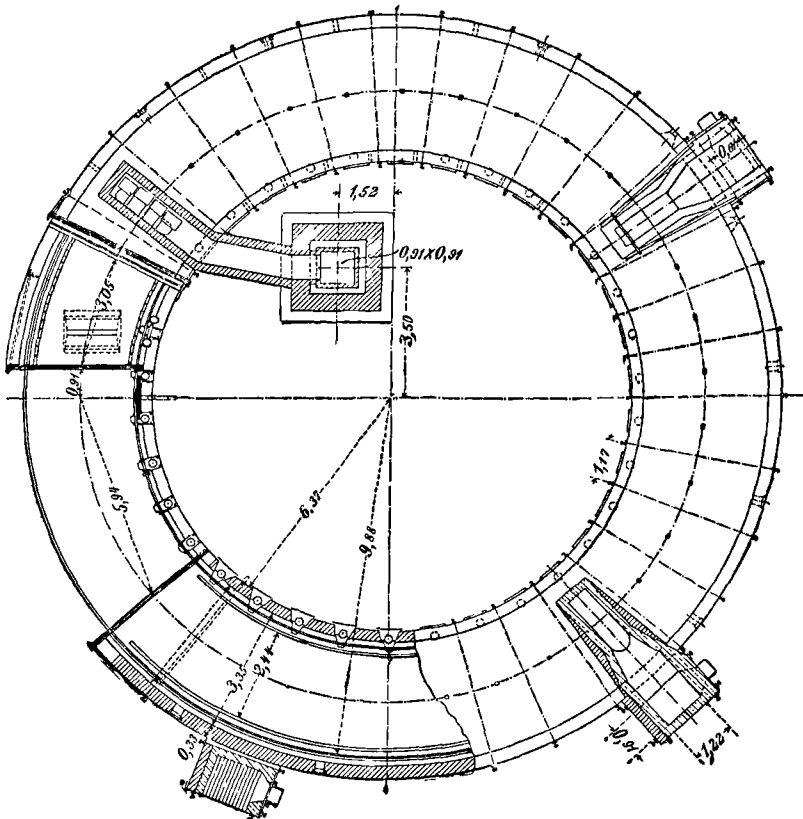


Fig. 16. — Four en fer à cheval de Brown pour le grillage de la blende (États-Unis); plan.

Le four de Pearce¹ a été employé jusqu'à présent très avantageusement aux États-Unis de l'Amérique du Nord pour le grillage de minerais de cuivre.

Sa disposition générale est représentée par la figure 15. Ce four se distingue du

¹ Brevet allemand, cl. 40, n° 70807, du 28 décembre 1892.

four *O' Harra-Brown* en ce qu'il ne possède qu'une seule chambre de grillage annulaire, et en ce que les râbles mobiles sont fixés à un arbre rotatif, qui se trouve au centre de l'espace libre intérieur entouré par la sole annulaire et est mù par la vapeur. Les foyers sont établis sur le côté extérieur du four. Le rampant se trouve dans la voûte au-dessus de la sole annulaire. Le minerai grillé est évacué par une fente ménagée dans la sole. m est l'arbre vertical avec les bras agitateurs, auxquels sont fixés les râbles k , k . c est la fente ménagée dans la paroi intérieure de la sole et par laquelle les bras agitateurs pénètrent dans le laboratoire. La fente peut être fermée par un anneau tournant avec les agitateurs. Le rendement de ce four serait très grand. En outre, il est moins coûteux à établir que le four *O' Harra*.

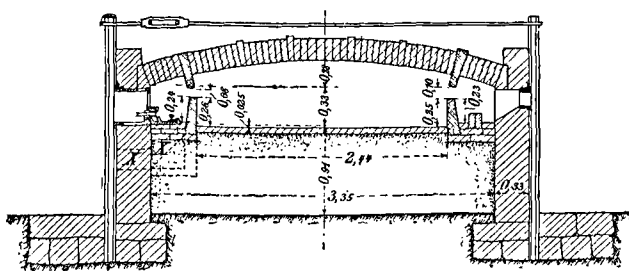


Fig. 17. — Four en fer à cheval de Brown ; coupe verticale à travers le four proprement dit.

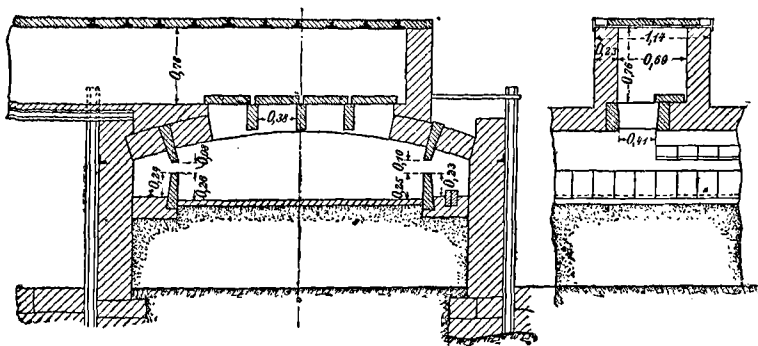


Fig. 18. — Four de Brown ; coupe verticale par le laboratoire et le canal de la cheminée.

Fig. 19. — Four de Brown ; coupe verticale par le canal de la cheminée et le rampant.

Le four en fer à cheval de Brown, que l'on a commencé tout récemment à employer pour le grillage de la blende dans quelques usines des États-Unis de l'Amérique du Nord, est un four annulaire interrompu qui par sa forme imite celle d'un fer à cheval.

La disposition de ce four, qui est construit par la Maison *Fraser et Chalmers*, de Chicago, est mise en évidence par les figures 16 à 22 (les nombres inscrits sont des mesures métriques). La figure 16 représente le plan, la figure 17 une coupe verticale à travers le four proprement dit, la figure 18 une coupe ver-

tical par le laboratoire et le canal de la cheminée, la figure 19 une coupe verticale par le canal de la cheminée et le rampant, la figure 20 une coupe verticale par le foyer à grille et le laboratoire, la figure 21 une coupe verticale à travers le four à son extrémité postérieure, où est retiré le minerai, enfin la figure 22 une coupe verticale par l'extrémité antérieure du four, où a lieu le chargement du minerai.

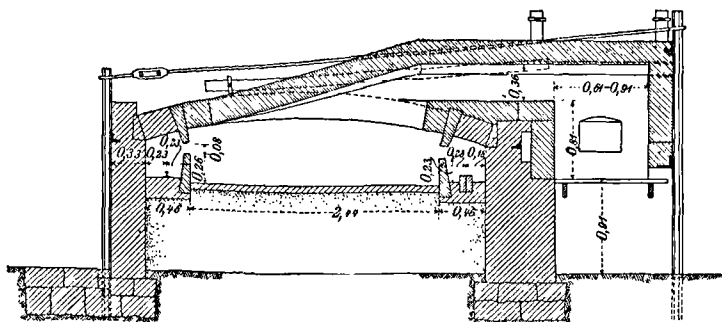


Fig. 20. — Four de Brown ; coupe verticale par le foyer et le laboratoire.

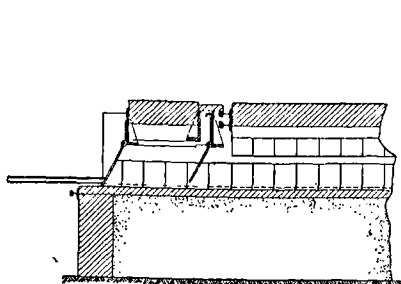


Fig. 21. — Four de Brown ; coupe verticale à travers le four à son extrémité postérieure.

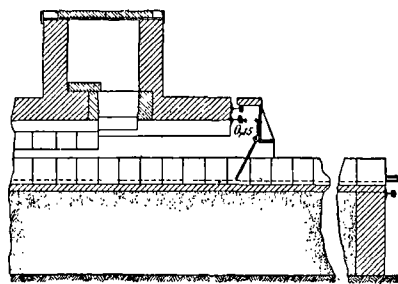


Fig. 22. — Four de Brown ; coupe verticale par l'extrémité antérieure.

Comme le montre le plan du four, le laboratoire de ce dernier occupe les quatre cinquièmes environ de sa surface annulaire. Un cinquième de cette surface se trouve entre les deux extrémités du four. L'espace qui se trouve au-dessus est libre et sert pour refroidir les râbles qui le traversent. De chaque côté du laboratoire, se trouvent des compartiments annulaires, qui communiquent avec lui par une large fente. Dans le compartiment tourné du côté du centre du four, il y a un rail, sur lequel roulent des chariots munis de râbles. Dans le compartiment externe se trouve une voie en argile réfractaire, sur laquelle circulent des chariots à larges roues, qui sont également munis de râbles. Les roues et par suite les râbles sont mis en mouvement au moyen d'un câble sans fin se mouvant circulairement, qui est guidé et tendu au moyen de poulies. Les foyers à grille, au nombre de trois, sont établis sur la périphérie extérieure du four. Des foyers, les gaz pénètrent dans un canal horizontal court, et de ce dernier ils se rendent dans le laboratoire par une ouverture pratiquée dans la voûte de celui-ci (fig. 20). Ils traversent ensemble le laboratoire et arrivent à son extrémité,

dans le voisinage de l'appareil servant au chargement du minerai, pour passer, par plusieurs rampants ménagés dans la voûte du four, dans le canal qui les conduit à la cheminée établie dans le milieu de l'espace circonscrit par le four (fig. 18, 19 et 16).

Le minerai est chargé au moyen d'un alimentateur automatique à l'extrémité du four voisine des rampants (fig. 21 et 16). Au moyen des râbles, dont il y a toujours deux dans le four, il est poussé en avant et déchargé à l'autre extrémité (fig. 21). Les deux extrémités du four sont fermées chacune par deux portes en tôle suspendues à des charnières et qui sont soulevées par le mouvement des râbles et retombent ensuite d'elles-mêmes. Ces portes sont placées à une faible distance l'une de l'autre (fig. 21), et de façon que l'une se ferme, avant que l'autre s'ouvre. De cette façon, on empêche l'introduction d'air froid aux extrémités du four. Dans la paroi extérieure de ce dernier, sont ménagés à des intervalles déterminés des regards, par lesquels peut en même temps pénétrer dans le laboratoire l'air nécessaire pour l'oxydation. La force nécessaire pour le fonctionnement du four serait égale à 1 cheval 1/2.

Ce four est employé avec succès pour le grillage de la blende aux usines de la *Collinsville Zinc Company*, à *Collinsville Ill*, et aux *Glendale zinc works*, à *South Saint-Louis*. Aux usines de *Collinsville*, on obtient en 24 heures, dans un four avec 4 foyers, avec de la blende à 30 p. 100 de soufre, 10 tonnes de blende grillée ne contenant plus que 0,85 à 1 p. 100 de soufre. La quantité de houille consommée (6 tonnes de déchets en 24 heures) ne peut pas servir de point d'appui, à cause de la mauvaise qualité du combustible.

Grillage en fours à réverbère à sole mobile.

A cause de la grande consommation de combustible qu'ils entraînent et de leur rendement relativement faible comparé à celui des fours fixes, les fours à sole mobile ne sont qu'exceptionnellement employés, et leur usage n'a guère de chance de se répandre, précisément à cause des inconvénients qui viennent d'être signalés et aussi de la haute température nécessaire pour le grillage de la blende.

Jusqu'à présent, ils n'ont été employés avec avantage, dans les contrées où la main-d'œuvre est chère, que pour le grillage chlorurant des minerais de cuivre, opération qui exige une très basse température (four de *Gibbs* et *Gelstharpe*, t. I, p. 204), ainsi que pour le grillage de minerais d'étain contenant de l'arsenic, qui ne demandent pas non plus une haute température (four de *Brunton*).

Kuschel et *Hinterhuber* ont indiqué pour le grillage de la blende, un four qui est employé à la *Johannisthaler Hütte*, en *Carniole*¹.

C'est un four avec une sole circulaire rotative et des râbles formés de dents en argile réfractaire, qui traversent la voûte du four et peuvent être séparés des bras qui les portent, mais sont fixes pendant le travail. Il y a deux bras avec chacun cinq dents; celles-ci sont disposées de façon que pendant la rotation de la sole, celles de l'un des bras correspondent aux intervalles laissés entre les dents de l'autre bras. Les dents sont creuses et servent aussi pour l'introduction de la poudre du minerai dans le four. Lorsque ce dernier doit être chargé, on ouvre les extrémités supérieures des différentes dents qui font saillie au-dessus de la voûte du four et sont fermées avec des bouchons en argile pendant le

¹ *Berg- und Hüttenm.*, 1871, p. 320, 1872, p. 200.

grillage, on soulève les dents et au moyen d'un entonnoir on y introduit le minerai en poudre. Pendant que la sole tourne lentement, le minerai s'y dissémine ensuite de lui-même. Lorsqu'il faut vider le four, on descend sur la sole par une fente radiale pratiquée dans la voûte, comme dans le four de *Gibbs* et *Gelstharpe* (t. I, p. 204), une grille formée de plaques de fer placées obliquement, qui pousse le minerai grillé dans quatre ouvertures ménagées sur le bord de la sole, par lesquelles les masses tombent dans une cave qui se trouve au-dessous du four.

Le diamètre de la sole est égal à 4 mètres. La hauteur du laboratoire est de 525 millimètres dans le milieu et 175 millimètres à la périphérie ; la voûte qui le recouvre a une épaisseur de 30 centimètres. Le four est chauffé au moyen de deux foyers à grille placés l'un à côté de l'autre ; les gaz du feu sortent par 13 rampants qui se trouvent vis-à-vis des foyers. Afin de favoriser le grillage, on introduit de la vapeur d'eau dans la dernière période du travail. En 24 heures, on grillerait dans ce four 1 à 2 tonnes de blende avec une dépense en houille de 1,2 tonne. Le grillage ne doit pas être complet.

L'usage de ce four ne s'est pas répandu, à cause des inconvénients signalés plus haut.

Grillage en fours à réverbère à laboratoire mobile.

Les fours de cette espèce sont des cylindres rotatifs à travail intermittent ou continu et jusqu'à présent ils n'ont été employés avec des avantages réels que pour le grillage oxydant de minerais de cuivre et le grillage chlorurant de minerais d'argent dans les contrées où la main-d'œuvre est à un prix élevé.

L'auteur ne suppose pas qu'ils aient encore trouvé emploi pour le grillage de la blende. Il n'est pas douteux que ce minerai puisse ainsi être grillé dans ces fours. Comme la blende exige un long temps pour son grillage et que dans la dernière période de celui-ci une haute température est nécessaire, les fours à marche continue (cylindres inclinés en fonte ou en fer avec revêtement en argile réfractaire et munis d'un alimentateur automatique, t. I, p. 71) devraient être préférés aux fours à travail intermittent (four *Brückner*, t. I, p. 70). Comme il est douteux que le grillage puisse être effectué complètement dans un de ces cylindres, on pourrait, le cas échéant, associer ensemble plusieurs appareils. Il ne peut être question de ces fours que dans les contrées où la main-d'œuvre est à un prix élevé.

Procédés pour rendre inoffensifs les acides du soufre dégagés pendant le grillage en fours à réverbère.

Dans le grillage de la blende en fours à réverbère, que celle-ci soit à l'état cru ou qu'elle ait déjà subi un grillage préliminaire, il est très important de rendre inoffensifs l'acide sulfureux contenu dans les gaz dégagés et l'anhydride sulfurique, dont ces derniers renferment également une petite quantité.

Dans les pays qui ne sont encore que peu cultivés, ainsi que dans les régions dont la végétation est déjà ravagée par les gaz de grillage, ceux-ci sont dégagés à l'état naturel directement dans l'atmosphère. Dans toutes les autres contrées, ces gaz doivent être rendus inoffensifs. Par exemple, en Prusse, le principal siège de l'extraction du zinc, on ne doit laisser échapper dans l'atmosphère que des gaz avec une teneur assez faible en acide sulfureux pour qu'on n'ait plus à craindre qu'ils exercent une action nuisible sur la végétation.

La transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique, la meilleure manière et en même temps la plus avantageuse de rendre ce gaz inoffensif, ne peut pas être effectuée avec les gaz des fours à réverbère, parce que ceux-là renferment l'acide sulfureux dans un état de trop grande dilution (moins de 2 volumes p. 100) et que des gaz provenant des combustibles y sont mélangés, gaz qui, lors de la fabrication de l'acide sulfurique, agissent défavorablement sur les gaz nitreux. C'est précisément pour cette raison que les fours à réverbère sont employés pour le grillage de la blende dans les cas où l'utilisation de l'acide sulfureux à la fabrication d'acide sulfurique est exclue, à cause du manque d'un débouché pour ce dernier acide.

Les procédés au moyen desquels l'acide sulfureux contenu dans les gaz de grillage des fours à réverbère est rendu inoffensif ne permettent qu'exceptionnellement leur utilisation simultanée. Ils augmentent en général considérablement les frais du grillage. Tous les efforts qui ont été faits jusqu'à présent pour rendre inoffensifs les gaz des fours à réverbère et pour en même temps les utiliser sont restés stériles, parce que les procédés proposés dans ce but revenaient trop cher. Il y a donc encore ici un vaste champ ouvert à l'esprit inventif des métallurgistes.

On a rendu ou on rend encore inoffensif l'acide sulfureux par dilution des gaz de grillage avec de l'air, par absorption de ceux-ci à l'aide d'eau, d'acide sulfurique à 50° B., à l'aide d'un lait de chaux, à l'aide de pierre calcaire et d'eau, à l'aide d'oxyde de zinc, de carbonate de zinc basique, de magnésie, de peroxyde de fer, de sulfate ferrique, de solutions de sulfure de sodium ou de sulfure de calcium, de fer maintenu humide, enfin en les injectant dans des haldes de minerais d'alun.

La dilution de l'acide sulfureux au moyen d'air peut être produite en conduisant les gaz du grillage dans les régions élevées de l'atmosphère à l'aide de cheminées très hautes. L'acide sulfureux se dissémine alors dans de larges couches d'air et il est dilué par celles-ci de telle façon qu'en retombant il n'exerce plus d'action nuisible sur la végétation. Mais cette dilution de l'acide sulfureux ne peut être réellement obtenue que si on ne grille que des quantités déterminées de blende, c'est-à-dire que si on ne dégage que des quantités limitées de gaz de grillage. Autrement, son action nuisible se fera sentir avec le temps dans une plus grande étendue autour des ateliers de grillage. Si les conditions du terrain le permettent, on établit les cheminées sur une haute montagne et on les fait communiquer avec les fours à réverbère au moyen de canaux ascendants. La hauteur des cheminées oscille, suivant leur position, entre 100 et 150 mètres (Hamborn = 100 mètres, Freiberg = 142 mètres).

Comme on ne peut plus augmenter l'énergie du tirage de la cheminée en élevant celle-ci au-dessus de 50 mètres¹, tous les frais d'établissement qui dépassent ceux de l'érection d'une cheminée avec cette hauteur sont à la charge de la suppression de l'action délétère de l'acide sulfureux. Ces frais sont très considérables, mais ils ne grèvent que peu la fabrication, parce que la suppression proprement dite de la nocuité de l'acide sulfureux ne coûte rien.

Par conséquent, si les gaz de grillage ne sont dégagés qu'en quantités relativement faibles, l'emploi de hautes cheminées pour les rendre inoffensifs est le procédé qui mérite le plus d'être recommandé.

¹ Voy. C. Schnabel, *Lehrbuch der allgemeinen Hüttenkunde*, p. 251.

La suppression de l'action nuisible des gaz du grillage à l'aide d'eau ne peut être réalisée qu'incomplètement, parce que ce liquide, lorsqu'il tombe sous forme d'une pluie ou s'écoule goutte à goutte dans une tour à coke n'enlève à des gaz dilués que relativement peu d'acide sulfureux et même pour ainsi dire pas du tout, lorsque les gaz sont chauds. Les expériences qui ont été faites en vue de rendre inoffensifs les gaz des fours à réverbère en les faisant passer dans des tours en plomb remplies de coke et dans lesquelles de l'eau tombait sous forme de pluie, non seulement n'ont pas conduit à des résultats favorables relativement à l'absorption de l'acide sulfureux, mais encore ont exigé l'élimination des poussières entraînées, le refroidissement préalable des gaz, des tours à grande section et des ventilateurs énergiques afin d'entretenir le tirage.

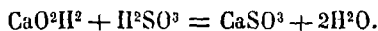
C'est pour cela que l'absorption de l'acide sulfureux des gaz des fours à réverbère à l'aide de l'eau seule n'a pas été mise en pratique.

La destruction de la nocuité des gaz de grillage à l'aide d'acide sulfurique à 50° B., qui a été tentée pour les gaz des fours à blende de la fabrique de produits chimiques la Rhenania, près Stolberg, s'est également montrée défectueuse, parce que l'acide sulfurique, qui absorbait bien les petites quantités d'anhydride sulfurique contenues dans les gaz de grillage, n'absorbait pas l'acide sulfureux. Le dispositif employé consistait en une tour remplie de coke, dans laquelle tombait une pluie d'acide sulfurique. Abstraction faite de l'absorption défectueuse de l'acide sulfureux, on retrouvait ici les mêmes inconvénients qu'avec l'absorption au moyen d'eau dans des tours à coke. C'est pour cela que ce procédé n'a pas non plus trouvé emploi.

L'acide sulfureux et l'anhydride sulfurique peuvent être absorbés facilement par un lait de chaux. Il se forme du sulfite de calcium et (aux dépens de l'anhydride) du sulfate de calcium. Le sulfite de calcium se transforme peu à peu au contact de l'air en sulfate. On obtient donc comme produit de l'absorption un mélange de sulfite et de sulfate de calcium. Ce mélange, comme l'ont montré des expériences effectuées à la Hohenlohe-Hütte, près Kattowitz, dans la Haute-Silésie, peut être employé comme désinfectant, pour la destruction des insectes nuisibles, ainsi que comme engrais en mélange dans certaines proportions avec des engrais animaux, ou tel quel dans des terrains riches en humus et bien fumés.

Mais les quantités de ce sel qui jusqu'à présent ont trouvé emploi sont si faibles relativement aux grandes masses produites qu'il semble qu'on doive le considérer non seulement comme un corps sans valeur, mais encore comme un produit embarrassant, exigeant beaucoup d'espace.

L'absorption de l'acide sulfureux a lieu d'après l'équation suivante :



Elle se produit par contact et exige, pour être complète, un excès de l'agent absorbant. C'est pour cela que, pour la produire, on expose les gaz de grillage dans des tours à une pluie de lait de chaux et que l'on emploie une seconde fois comme absorbant le produit ainsi obtenu, qui contient encore une grande quantité d'hydrate de chaux libre.

Le sel offre, d'après Grosser, de Kattowitz, la composition suivante :

| | | |
|--|-------|--------|
| Chaux. | 37,75 | p. 100 |
| Magnésie | 1,45 | » |
| Alumine. | 4,14 | » |
| Peroxyde de fer | 1,10 | » |
| Acide sulfureux | 38,40 | » |
| Acide sulfurique. | 2,85 | » |
| Acide carbonique | 4,15 | » |
| Acide silicique soluble et résidu. | 5,53 | » |
| Eau | 3,40 | » |
| | <hr/> | |
| | 98,77 | p. 100 |

La teneur en sulfite de calcium s'élève par suite à 72 p. 100, celle en sulfate de calcium à 4,84 p. 100.

En grande moyenne, le sel, tel qu'il est obtenu à la Hohenlohe-Hütte, près Kattowitz (Haute-Silésie), contient 34 p. 100 SO^2 et 5 p. 100 SO^3 , ou 64 p. 100 de sulfite de calcium et 8,5 p. 100 de sulfate de calcium¹, ainsi que 6 à 10 p. 100 d'eau.

L'absorption de l'acide sulfureux par un lait de chaux est en usage dans plusieurs grandes usines métallurgiques de la Haute-Silésie. C'est à la *Hohenlohe-Hütte, près Kattowitz*, qu'elle est appliquée sur la plus grande échelle.

Dans cette usine, les gaz du grillage sont, au moyen du tirage d'une cheminée, aspirés dans une tour recevant une pluie de lait de chaux, qu'ils traversent d'abord de bas en haut et ensuite de haut en bas, et ne contenant plus maintenant que de très petites quantités d'acide sulfureux, ils passent dans une cheminée haute de 100 mètres, par laquelle les dernières portions de SO^2 sont amenées dans des régions de l'atmosphère assez élevées pour qu'elles ne puissent plus exercer d'action nuisible.

Les masses précipitées dans les tours sont conduites dans des bassins, où le sel se dépose. Celui-ci est enlevé à l'aide d'appareils élévatoires et déversé dans des haldes, tandis que l'eau qui le surnage est retournée dans les tours. Bien que ce procédé soit coûteux, il remplit cependant parfaitement son but et jusqu'à présent il n'a pu encore être remplacé par aucun autre.

L'acide sulfureux des gaz des fours à réverbère peut également être rendu inoffensif au moyen d'eau et de pierre calcaire ou de dolomite. Dans ce but, on remplit des tours avec des fragments des corps en question et on fait ruisseler de l'eau dans les intervalles. L'acide sulfureux des gaz introduits par la partie inférieure de ces tours forme du sulfite de calcium ou de magnésium. L'absorption par la pierre calcaire ou la dolomite et l'eau est moins énergique que par le lait de chaux et elle exige des tours avec une grande section, de grandes quantités de liquide et un bon tirage. C'est pour cela que jusqu'à présent ce procédé n'est pas employé dans les usines à zinc.

L'oxyde de zinc, le carbonate basique de zinc et la magnésie n'ont été employés qu'à titre d'essai pour rendre inoffensif l'acide sulfureux des gaz des fours à réverbère. Cet acide forme avec l'oxyde de zinc ou la magnésie des sulfites qui, lorsqu'on les chauffe, se décomposent facilement en dégageant de l'acide sulfureux concentré. On peut donc avec ces corps transformer l'acide sulfureux dilué des gaz de grillage en acide concentré, en régénérant l'agent d'absorption.

¹ Kosmann, *Oberschlesien* etc., p. 199.

On peut aussi transformer les sulfites en sulfates, en les exposant pendant longtemps au contact de l'air et les humectant.

Mais pour absorber l'acide sulfureux, il était nécessaire de refroidir préalablement les gaz de grillage et d'en éliminer les poussières entraînées; en outre, pendant l'absorption il se formait aussi, indépendamment de sulfite de zinc ou de magnésium, de grandes quantités de sulfate de zinc ou de magnésium, sels qui, lors de la préparation d'acide sulfureux concentré par calcination ne se laissent décomposer qu'incomplètement; c'est à cause de ces inconvénients que l'emploi des corps en question pour détruire l'action nuisible de l'acide sulfureux n'a pas été adopté définitivement.

Les tentatives qui ont été faites pour transformer, à l'aide d'eau, en acide sulfureux concentré, l'acide dilué des gaz de grillage, se sont heurtées au mauvais pouvoir absorbant de l'eau pour l'acide sulfureux dilué. On voulait faire absorber par de l'eau l'acide sulfureux et ensuite l'en expulser à l'état concentré en chauffant le liquide. Ce procédé, qui sera décrit plus loin avec détails, n'est applicable qu'aux gaz de grillage qui renferment au moins 4 volumes p. 100 d'acide sulfureux.

Du peroxyde de fer maintenu humide absorbe lentement l'acide sulfureux avec formation de sulfate ferrique et de sulfate ferreux; le sulfate ferrique l'absorbe en formant du sulfate ferreux. Cependant, à cause de l'absorption peu énergique et du peu de valeur des produits obtenus, ces deux corps n'ont pas été employés.

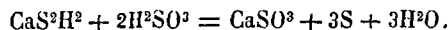
Toutes les tentatives faites pour préparer du soufre avec les gaz des fours à réverbère de grillage, en réduisant l'acide sulfureux à l'aide de charbon, ont fourni des résultats extrêmement peu satisfaisants, et ceux que l'on a obtenus en essayant de séparer du soufre en faisant agir de l'hydrogène sulfuré sur les gaz dilués l'ont été encore moins.

Une solution de sulfure de sodium absorbe bien l'acide sulfureux en formant du sulfate de sodium et du soufre, mais elle est trop coûteuse.

Il en est de même des solutions des polysulfures de calcium, qui absorbent aussi facilement l'acide sulfureux des fours de grillage, avec séparation de soufre. Le monosulfure de calcium ne peut pas être employé tel quel comme absorbant, à cause de sa difficile solubilité dans l'eau.

Kosmann¹ propose de transformer le monosulfure de calcium en sulfhydrate de calcium en le traitant par l'acide carbonique et l'eau, comme le fait aussi Chance dans son procédé d'utilisation des résidus de la fabrication de la soude Leblanc à la préparation d'hydrogène sulfuré ou de soufre, et de se servir du sulfhydrate de calcium pour absorber l'acide sulfureux des fours à réverbère de grillage.

Les acides du soufre sont absorbés par le sulfhydrate de calcium, avec formation de sulfite ou de sulfate de calcium et séparation de soufre, d'après l'équation suivante :



On obtient ainsi un précipité de sulfite et de sulfate de calcium et de soufre.

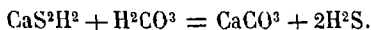
Lorsqu'on fait agir de l'acide carbonique sur du sulfure de calcium, il se forme d'abord du sulfhydrate et du carbonate de calcium, d'après l'équation :



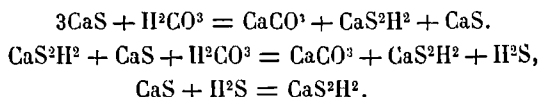
L'action de l'acide carbonique continuant, il se dégage aux dépens du sulfhy-

¹ Glückauf, *Berg- und Hüttenmänn Zeitung in Essen*, n° 35 du 2 mai 1894.

drate de calcium de l'hydrogène sulfuré, en même temps qu'il se forme du carbonate de calcium, d'après l'équation :

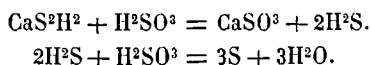


Kosmann arrête le processus lorsque la majeure partie du sulfure de calcium a été transformée en sulphydrate et il dirige l'hydrogène sulfuré qui se produit sur une autre portion de monosulfure de calcium, qui est également transformée en sulphydrate par l'hydrogène sulfuré. D'après *Kosmann*, ce processus se passe de la manière suivante :



On obtient ainsi, avec 4 molécules de sulfure de calcium et 2 molécules d'acide carbonique, 2 molécules de sulphydrate de calcium et 2 molécules de carbonate de calcium ou, avec 2 molécules de sulfure de calcium, 1 molécule de sulphydrate de calcium.

La lessive de sulphydrate de calcium doit, à l'aide d'un injecteur à vapeur, être insufflée, en même temps que de la vapeur d'eau, dans les gaz de grillage. Elle absorbe l'acide sulfureux d'après les équations :



Par conséquent, 2 molécules d'acide sulfureux sont absorbées par 1 molécule de sulphydrate avec formation de 1 molécule de sulfite ou de sulfate de calcium et séparation de 3 atomes de soufre.

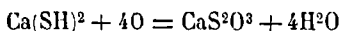
Maintenant, comme 2 molécules de sulfure de calcium sont nécessaires pour l'obtention de 1 molécule de sulphydrate, on pourrait, si le processus se passait d'une manière exactement conforme à la théorie, rendre inoffensive, avec 1 molécule de sulfure de calcium, 1 molécule d'acide sulfureux et séparer en même temps 1 atome 1/2 de soufre.

Le soufre est obtenu mélangé avec du sulfite ou du sulfate de calcium. Il doit être séparé de ce mélange par ébullition avec de la chaux caustique ; on obtient ainsi un polysulfure de calcium, qui doit être employé comme agent d'absorption pour l'acide sulfureux. La majeure partie du soufre est alors séparée et en même temps il se forme du sulfite et du sulfate de calcium. Du précipité ainsi obtenu, le soufre doit être séparé par distillation.

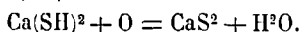
Ce procédé, bien conçu, n'est pas jusqu'à présent entré dans la pratique.

Bien que le sulphydrate et le polysulfure de calcium absorbent l'acide sulfureux beaucoup mieux que le lait de chaux, il faut cependant songer que la préparation de l'acide carbonique (par calcination de pierre calcaire ou combustion de coke), que nécessite le procédé, occasionne des frais assez grands, que le carbonate de calcium obtenu lors de la préparation du sulphydrate ne peut pas être utilisé et constitue par suite un corps encombrant qui exige beaucoup d'espace, que la préparation du sulfure de calcium (par réduction de sulfate de calcium), si on n'en a pas à sa disposition sous la forme de résidus de soude Leblanc, est également très-coûteuse et que du calcium qui s'y trouve contenu la moitié seulement est transformée en sulfite ou en sulfate, l'autre moitié étant convertie en carbonate lors de la préparation du sulphydrate. Avec le sulfite ou le sulfate, le sulfure

de calcium peut être régénéré, mais non avec le carbonate. Un apport continu de sulfate de calcium (la moitié de ce qui est entré dans l'opération) est donc indispensable pour la préparation du sulfure de calcium nécessaire pour la formation du sulfhydrate. Enfin, il faut beaucoup plus de sulfhydrate que ce qui est indiqué par le calcul, parce que les gaz de grillage des fours à réverbère qu'il s'agit de rendre inoffensifs contiennent toujours de l'air et de l'acide carbonique, qui réagissent également sur le sulfhydrate. L'oxygène de l'air transforme le sulfhydrate, partie en hyposulfite de calcium, partie en polysulfure de calcium, d'après les équations :



et



Tandis que le polysulfure de calcium absorbe de l'acide sulfureux, l'hyposulfite n'est pas attaqué par ce dernier. Tout le sulfhydrate, qui est transformé par l'air en hyposulfite, est par suite perdu pour l'absorption de l'acide sulfureux. En outre, le polysulfure de calcium formé n'a pas pour l'acide sulfureux un pouvoir absorbant aussi grand que le sulfhydrate, 2 molécules du premier ne pouvant absorber que 3 molécules d'acide sulfureux et non 4 comme le sulfhydrate.

L'acide carbonique en agissant sur le sulfhydrate donne naissance à du carbonate de calcium en formant de l'hydrogène sulfuré, de sorte que le calcium du sulfhydrate est soustrait à l'action de l'acide sulfureux.

Le fer métallique humecté avec de l'eau, qui a été proposé par *Winkler*, convient bien pour les gaz riches en acide sulfureux (comme ceux qui sont obtenus lors de l'affinage de l'or par l'acide sulfurique), mais il est moins actif avec des gaz acides étendus, comme ceux qui résultent du grillage de la blende dans des fours à réverbère.

En Belgique (Flône), on a rendu les gaz du grillage inoffensifs en les injectant dans des *haldes de minerais d'alun* et de cette façon désagrégé ces derniers. Mais l'emploi de ce procédé n'est possible que dans certaines conditions locales.

On trouvera dans les mémoires suivants des indications détaillées relativement aux tentatives qui ont été faites pour rendre inoffensif l'acide sulfureux : *Reich*, Die bisherigen Versuche, etc., Freiberg, 1858 ; *Winkler*, Freiburger Jahrbuch, 1880, p. 50 ; *Schnabel*, Preuss. Zeitschrift für Berg- Hütten- und Salinenwesen, 1881, t. XXIX, p. 395 ; *Hasenclever*, Wagner-Fischer, Jahresbericht, 1881, p. 173, 1886, p. 257 et Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure, 1886 ; *C.-A. Hering*, Die Verdichtung des Hüttenrauchs, Stuttgart, 1888.

Grillage en fours à réverbère et fours à moufles combinés.

Ces fours sont employés lorsqu'une partie seulement de l'acide sulfureux dégagé par le grillage de la blende doit être traitée pour acide sulfurique ou utilisée autrement, l'autre devant se dégager sans être recueillie. Dans ce cas, on conduit dans des chambres de plomb ou ailleurs l'acide sulfureux produit dans le four à moufle, tandis que les gaz qui se dégagent du four à réverbère sont envoyés directement dans l'atmosphère ou préalablement rendus inoffensifs.

Le principe de ces fours consiste à chauffer les vases (moufles) dans lesquels a lieu la première partie du grillage de la blende au moyen des gaz du foyer des fours à réverbère où est effectué le grillage à mort du minerai. Les moufles sont partiellement inclinés ou horizontaux.

Le four à moufle partiellement incliné, dit four *Hasenclever-Helbig*, a été ima-

giné en 1874 par *Hasenclever* et *Helbig* et il a été employé très avantageusement dans les Provinces rhénanes, la Westphalie et la Silésie. Il est actuellement remplacé dans la plupart des usines par les *fours à moufles* dont il sera bientôt question, lesquels permettent une utilisation complète des acides du soufre résultant du grillage. Quelques-uns de ces fours sont encore en activité près Lipine, mais ils doivent disparaître d'ici peu de temps.

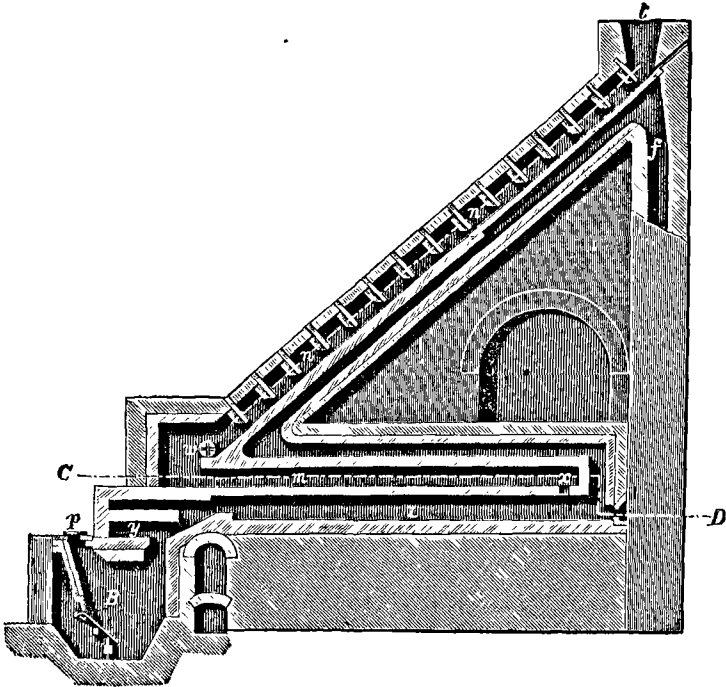


Fig. 23. — Four à moufle et à réverbère de Hasenclever-Helbig ; coupe verticale suivant la ligne AB de la figure 24.

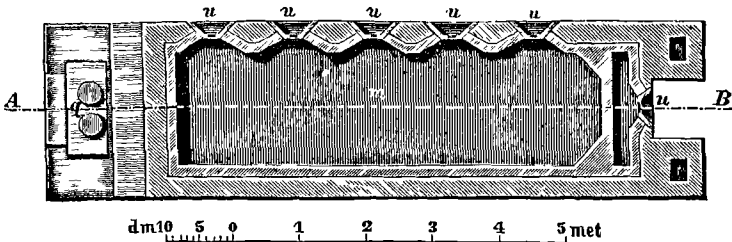


Fig. 24. — Four à moufle et à réverbère ; coupe horizontale suivant la ligne CD de la figure 23.

Il représente, comme le montrent les figures 23 et 24, un moufle brisé, qui est établi au-dessus d'un four à réverbère. La partie inférieure *m* du moufle est

horizontale, tandis que la partie supérieure *n*, qui s'y rattache, présente une inclinaison de 43°. Dans cette dernière partie se trouvent des cloisons en terre cuite écartées de 50 centimètres les unes des autres et ne laissant entre elles et la sole qu'un passage de quelques centimètres. Ces cloisons ont pour but d'étaler en une couche mince le minerai chargé à la partie supérieure du moufle et descendant sur la sole. Afin qu'elles ne mettent pas obstacle au passage des gaz résultant du grillage, elles sont munies d'ouvertures latérales alternant à droite et à gauche, par lesquelles les gaz circulent en serpentant sur la couche de minerai, comme l'indiquent les flèches dans la figure 25.

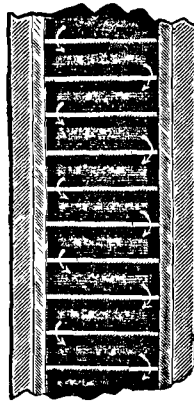


Fig. 25. — Four à moufle et à réverbère ; coupe suivant *nm* de la figure 23.

La blende pulvérulente est chargée par la trémie *t* à l'extrémité supérieure du moufle, elle descend sur la sole de ce dernier et à des intervalles déterminés (de 2 à 5 minutes) elle est poussée, par le cylindre cannelé *w*, mû par une roue à eau, dans la partie inférieure horizontale du moufle, où elle est étalée et où son grillage se continue. A l'extrémité de la partie horizontale du moufle, se trouve une ouverture *x*, par laquelle la blende est déversée dans le laboratoire *z* du four à réverbère, où a lieu son grillage à mort. Les gaz du foyer et ceux qui résultent du grillage dans le four à réverbère réchauffent d'abord la sole, puis la voûte de la partie horizontale du moufle et, en passant sous la sole de la partie inclinée de ce dernier, ils se rendent dans le canal *f* conduisant à la cheminée. Les gaz produits dans la partie horizontale du moufle passent dans la partie inclinée de celui-ci, où ils se réunissent à ceux qui se dégagent dans cette dernière partie et avec lesquels ils se rendent à l'extrémité supérieure du moufle dans un canal, qui les conduit à la fabrique d'acide sulfurique. A l'extrémité du moufle, la blende a perdu 60 p. 100 de sa teneur en soufre (elle contient encore 8 à 10 p. 100 de soufre), tandis que les gaz dégagés dans le moufle contiennent au moins 6 volumes pour cent d'acide sulfureux et conviennent par suite pour la fabrication d'acide sulfurique. Sur la sole du four à réverbère, qui représente un four à pelletage continu avec ouvertures de travail *u*, *u* sur l'un des longs côtés, la blende est désulfurée jusqu'à 4 p. 100 de soufre. Le chauffage a lieu au moyen d'un foyer à grille ou l'aide du gaz. Le dispositif représenté par les figures est avec

chauffage au gaz. Le gazogène B est du type *Boëtius*. L'air réchauffé dans ses parois pénètre en *y*. Le combustible est chargé par *p*.

Dans la partie inclinée du moufle, la température est encore si élevée qu'elle atteint le point de fusion de l'antimoine (432°).

Dans le four en question, on peut griller en 24 heures à 1 p. 100 de soufre 3 à 4 tonnes de blende, avec une consommation en houille de 28 à 50 p. 100 du poids du minerai brut.

A la *Reckehütte*¹, on grillait autrefois en 24 heures dans un pareil four, à 1 p. 100 de soufre, 3500 kilogrammes de blende brute avec une dépense en houille menue de 2 tonnes.

A *Oberhausen*², les principales dimensions du four étaient les suivantes : section du gazogène 0,60 × 1,80 m. carrés, sole de la partie horizontale du moufle 1,80 × 7,50 m. carrés, de la partie inclinée du moufle 1,80 × 10 m. carrés, de la sole du four à réverbère 1,80 × 5,70 m. carrés. De la teneur en soufre de la blende, 50 p. 100 étaient utilisés dans le moufle. La teneur en soufre du minerai s'élevait au début du grillage à 26,44 p. 100, à l'extrémité de la partie inclinée du moufle au rouge à 8,20 p. 100, à l'extrémité de la partie horizontale du moufle au rouge vif à 6,20 p. 100, à la fin du grillage à 0,55-1,30 p. 100. On grillait en 24 heures 3,5 tonnes de minerai avec une consommation en houille de 1,05 tonne. Deux fours exigeaient deux ouvriers pour la journée de 12 heures. Les gaz conduits des moufles dans la fabrique d'acide sulfurique contenaient 5 à 6 volumes p. 100 d'acide sulfureux.

Le four en question exige des frais d'établissement plus élevés et une plus grande dépense de travail que les fours à réverbère, mais il offre cet avantage de permettre d'utiliser ou de rendre inoffensive la moitié au moins de l'acide sulfureux dégagé.

Même en tenant compte de l'avantage résultant de la fabrication d'acide sulfurique, les frais de grillage dans ce four sont cependant plus élevés que ceux de la même opération dans des fours à réverbère à pelletage continu. Comparé au four à moufles, ce dispositif a l'inconvénient de ne permettre d'utiliser qu'une partie de l'acide sulfureux dégagé. C'est pour cela qu'il a été remplacé par les fours à moufles.

A la *Reckehütte*, dans la Haute-Silésie, on emploie avec avantage un *four à réverbère combiné avec un four à moufles horizontaux*. C'est un four à réverbère au-dessus duquel se trouvent deux moufles horizontaux communiquant entre eux. La flamme passe d'abord au-dessus de la sole du four à réverbère, puis contourne le moufle inférieur et finalement le supérieur. Les gaz du foyer, avec l'acide sulfureux dégagé sur la sole du four à réverbère, se rendent dans des tours, où ils sont dépouillés de l'acide sulfureux et de l'anhydride sulfurique qu'ils renferment au moyen d'une pluie d'eau de chaux, et s'échappent ensuite dans la cheminée. Les gaz dégagés dans le moufle inférieur passent dans le moufle supérieur et ensuite, avec ceux qui se produisent dans ce dernier, ils se rendent à la fabrique d'acide sulfurique.

La blende brute est chargée à l'extrémité du moufle supérieur; après avoir traversé ce dernier, elle arrive dans le moufle inférieur et finalement sur la sole du four à réverbère.

¹ *Berg-und Hüttenm. Zeitung*, 1877, p. 71.

² Mahler, *Annales des Mines*, 1885, t. VII, p. 152.

Dans ce four, on grille en 24 heures à moins de 1 p. 100 de soufre 6 tonnes de blende brute, avec une dépense en houille de 30 p. 100 du poids du minerai brut.

Ce four, qui est dérivé de celui d'*Hasenclever*, fournit de meilleurs résultats que le four primitif de ce dernier.

Grillage en fours à moufles.

La nécessité de rendre inoffensifs les gaz résultant du grillage de la blende et la difficulté de supprimer l'action délétère des gaz pauvres en acide sulfureux (avec moins de 2 volumes p. 100) dégagés lors du grillage de ce minerai en fours à réverbère, ont conduit dans ces vingt dernières années à l'invention de fours à moufles, dans lesquels on peut, tout en grillant complètement la blende, produire des gaz riches en acide sulfureux (5 à 8 volumes p. 100 SO_2) et par suite convenables pour la préparation d'acide sulfurique.

Dans ces fours, le grillage est produit aussi bien à l'aide du chauffage extérieur des moufles par un combustible étranger qu'au moyen du chauffage intérieur de ceux-ci par la chaleur résultant de l'oxydation du sulfure de zinc ; les différents moufles sont superposés et mis en communication les uns avec les autres, de façon que la blende à griller les traverse de haut en bas, pendant que les gaz du grillage et les gaz du foyer servant à chauffer les moufles circulent en sens inverse.

Le premier four imaginé d'après ces principes, qui ait permis d'utiliser pour la fabrication d'acide sulfurique tout l'acide sulfureux dégagé lors du grillage de la blende, a été indiqué par *M. Liebig*. Vinrent ensuite *Grillo*, *Hasenclever* et toute une série d'inventeurs avec des fours reposant sur le même principe, mais construits différemment.

Les nouveaux fours à moufles, contrairement aux anciens dispositifs autrefois employés temporairement, ont donné de si bons résultats que, dans toutes les localités où il y a seulement un débouché pour l'acide sulfurique ou bien où il est possible d'utiliser autrement des gaz de grillage riches en acide sulfureux, ils ont remplacé les fours à réverbère, ainsi que les fours à moufles combinés avec des fours à réverbère.

Les fours de grillage de cette espèce qui ont été adoptés définitivement sont pourvus de moufles fixes. Le brassage du minerai est effectué soit par travail manuel, soit mécaniquement. On a proposé et fait breveter des fours à moufles avec laboratoires mobiles (cylindres rotatifs), mais jusqu'à présent ces appareils n'ont pas encore été adoptés définitivement.

Nous avons donc à distinguer :

Le grillage en fours à moufles fixes à travail manuel.

Le grillage en fours à moufles fixes à travail mécanique.

Le grillage en fours à moufles à laboratoire mobile.

Grillage en fours à moufles fixes à travail manuel.

Les fours à travail manuel les plus importants sont ceux de *Liebig* et *Eichhorn* et de *Hasenclever*. Comme troisième four de cette espèce, nous devons aussi mentionner le four de *Grillo*.

Le principe sur lequel repose le four de *Liebig* et *Eichhorn* consiste à faire passer la blende par un certain nombre de chambres établies les unes au-dessous des

autres et à faire pénétrer dans la chambre la plus basse l'air oxydant à l'état chaud. Les trois chambres supérieures sont chauffées (comme les tablettes du four Malétra) par la chaleur résultant de l'oxydation du sulfure de zinc, tandis que les chambres inférieures sont entourées par la flamme d'un foyer à gaz.

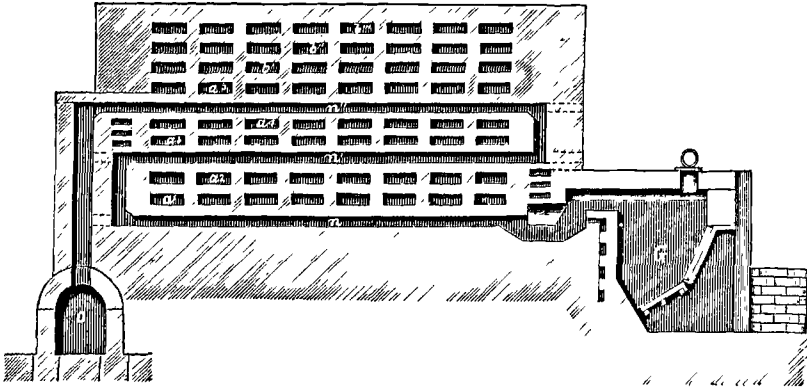


Fig. 26. — Four à moules de Liebig et Eichhorn ; coupe verticale et longitudinale.

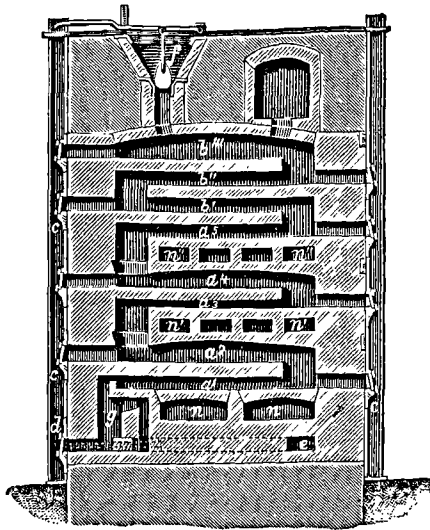


Fig. 27. — Four à moules de Liebig et Eichhorn, coupe verticale et transversale.

La disposition du four, tel qu'il a été breveté ¹, est mise en évidence par les figures 26 et 27. Il représente une cuve dans laquelle sont disposés les moules $a_1, a^2, a^3, a^4, a^5, b', b''$ et b''' , qui sont accessibles par les portes de travail c, c , qui se trouvent sur les deux côtés courts de la cuve.

¹ Brevet allemand n° 21032.

Le chauffage des chambres a^1 , a^2 , a^3 et a^4 a lieu au moyen de gaz produit dans le générateur G, gaz qui est brûlé par de l'air réchauffé dans la maçonnerie du générateur. La flamme pénètre par les canaux n, n , d'où elle monte dans les canaux n', n' , qu'elle traverse, pour monter encore et arriver dans les canaux n'', n'' , desquels elle se rend dans le canal o conduisant à la cheminée.

L'air nécessaire pour l'oxydation du sulfure de zinc pénètre par l'ouverture d , arrive dans le canal e et monte dans le moufle a^1 , en se réchauffant pendant son trajet au contact de la maçonnerie des canaux n, n ; il traverse ensuite successivement les différents moufles, où il oxyde le sulfure de zinc renfermé dans ces derniers. La blende est chargée par la trémie f dans le moufle supérieur b''' , d'où, au bout de quelque temps, elle est déversée dans le moufle immédiatement inférieur. De ce dernier, elle est transportée, à des intervalles déterminés, dans le troisième moufle et elle traverse ainsi successivement tous les moufles, jusqu'à ce qu'elle soit déversée à l'état grillé du moufle le plus bas dans l'espace g . Dans les trois premiers moufles supérieurs, le grillage est produit uniquement par la chaleur résultant de l'oxydation du sulfure de zinc. Dans les moufles suivants, il ne se dégage plus que très peu de chaleur de la blende. C'est pour cela qu'ils sont chauffés au moyen du gaz produit dans le générateur G. Comme les moufles les plus bas sont de cette façon chauffés le plus fortement, le minerai dans sa marche descendante est exposé à des températures de plus en plus élevées et il arrive finalement à l'extrémité du moufle inférieur avec une teneur en soufre de 0,01 p. 100 seulement. Les gaz résultant du grillage traversent les différents moufles de bas en haut et s'échappent finalement du moufle supérieur avec une teneur en acide sulfureux de 6 à 8 volumes p. 100. Le minerai reste 6 à 8 heures dans chaque moufle. Il met environ 48 heures à traverser le four. Dans une expérience effectuée en vue de la détermination du degré de désulfuration du minerai dans les différents moufles, ce dernier contenait au moment de son introduction dans le moufle supérieur 27,8 p. 100 de soufre, après un séjour de 6 heures dans ce même moufle 24,9 p. 100, dans les quatre moufles suivants 17,3, 13,2, 4,3 et 0,2 p. 100 et lorsqu'on le retira du moufle inférieur il ne renfermait plus que 0,1 p. 100 de soufre.

Suivant *Eichhorn*¹, un pareil four livre en 24 heures 4,2 à 4,5 tonnes de minerai grillé à 0,1 p. 100 de soufre, avec une dépense de 0,8 tonne de charbon et une équipe de 2 hommes dans la journée de 12 heures.

Des fours de cette sorte sont en usage à Lemathe et à Hamborn, près Oberhausen. A Hamborn, un massif de quatre fours fournit en 24 heures 5000 kilogram. de minerai grillé, avec une consommation de charbon (tout-venant) de 20 à 25 p. 100 et une équipe de deux grilleurs dans la journée de 12 heures.

Les dispositifs de construction récente sont des fours à moufles à pelletage continu avec trois ou quatre soles, dont le moufle inférieur est chauffé par dessous. Dans quelques fours, il y a aussi un carneau entre le moufle le plus bas et celui qui est immédiatement supérieur, de sorte que l'inférieur est chauffé par en dessous et par en dessus, tandis que le moufle supérieur ne l'est que par dessous.

Le four de *Grillo* est représenté par les figures 28, 29 et 30. Il se compose des moufles M_1 à M_5 et des carnaux Z_1 à Z_7 . Le minerai est chargé dans le moufle supérieur par la trémie A, munie d'un cylindre alimentateur; il y est pelleté et

Wagner-Fischer's Jahresbericht, 1889, p. 322.

déversé à son extrémité par la fente oblique S dans le moufle immédiatement inférieur. Après avoir traversé ce dernier, il est poussé dans le moufle suivant et il arrive ainsi peu à peu dans le moufle le plus bas, à l'extrémité duquel il est retiré par une porte de travail. Les gaz résultant du grillage passent, par la fente S du moufle inférieur, dans celui qui lui est immédiatement supérieur et, après avoir traversé successivement de bas en haut tous les moufles, ils arrivent dans l'espace x , duquel ils se rendent par le canal vertical C dans la chambre à fumées F et de celle-ci, par le canal K, dans la fabrique d'acide sulfurique. Le chauffage a lieu au moyen du gaz, mais il peut aussi être effectué à l'aide d'un foyer à grille. Les gaz produits dans le générateur P se mélangent en T avec l'air néces-

Fig. 28. — Four à moufles de Grillo ; coupe longitudinale.

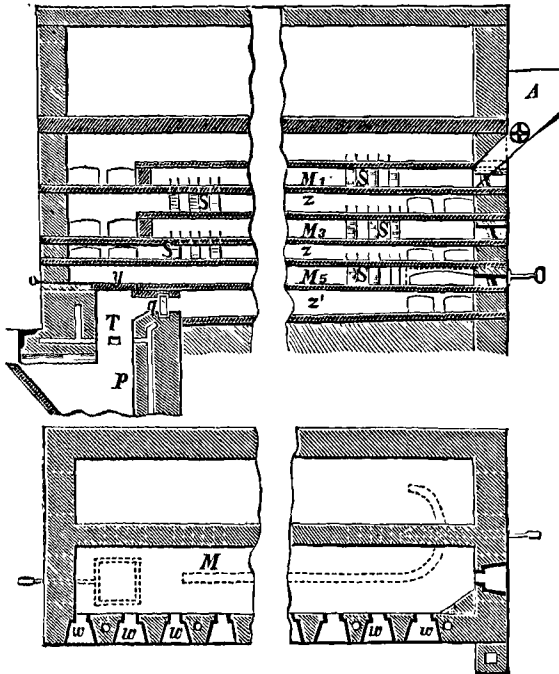


Fig. 29. — Four à moufles de Grillo ; coupe horizontale.

saire pour leur combustion ; ce dernier s'est auparavant réchauffé dans la maçonnerie du générateur. La flamme, qui vient lécher les moufles de trois côtés, monte par les carneaux Z_1 à Z_7 , pour passer, du carneau supérieur, dans le canal conduisant à la cheminée. w, w sont des portes de travail. Les moufles ont 9 mètres de longueur. En ouvrant le registre y et fermant le carneau Z_1 , à l'aide du registre q , on peut transformer le four à moufles en un four à flamme.

Ce four ne fournit pas un aussi bon rendement que celui de *Liebig* et c'est pour cela qu'à l'usine de Hamborn, où il était en usage, il a été remplacé par le dispositif de *Liebig*.

Le four d'*Hasenclever* se compose de plusieurs (trois ou quatre) moufles super-

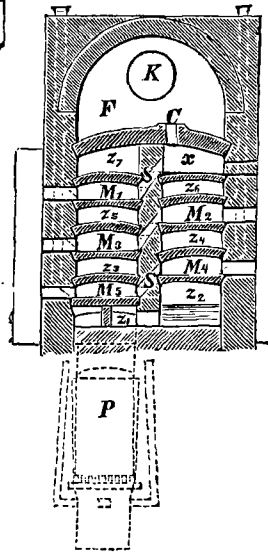


Fig. 30. — Four à moufles de Grillo ; coupe transversale.

posés, communiquant entre eux par des canaux verticaux et qui sont chauffés par la flamme d'un foyer à grille. La blende à griller est chargée par une trémie dans le moufle supérieur et elle y est poussée de temps en temps en avant de la même manière que les minerais soumis au grillage dans les fours à pelletage continu. Par un canal vertical, ménagé à l'extrémité de ce moufle, la blende est déversée dans un second moufle qui se trouve au-dessous du premier et dans lequel elle est de nouveau pelletée de la même manière, pour passer encore finalement dans un troisième moufle et ainsi de suite. A l'extrémité du moufle le plus bas, le minerai grillé est extrait par une ouverture de travail. La flamme circule en sens inverse du minerai à griller : elle circule de bas en haut et lèche dans sa marche les soles et les plafonds des différents moufles (ou les moufles les plus bas ou plusieurs moufles accouplés). On fait passer les gaz résultant du grillage de bas en haut à travers tous les moufles ou bien on les conduit de chacun des moufles, par des ouvertures ménagées dans la paroi postérieure de ceux-ci, dans des canaux verticaux, desquels, de même que les gaz qui ont traversé tous les moufles, ils se rendent dans le canal collecteur conduisant à la fabrique d'acide sulfurique.

Avec des minerais riches en soufre, on a aussi superposé directement deux ou trois moufles et fait lécher par la flamme la sole du moufle inférieur et le plafond du moufle supérieur. Afin de mieux utiliser la chaleur, on adosse toujours deux fours par leurs côtés postérieurs.

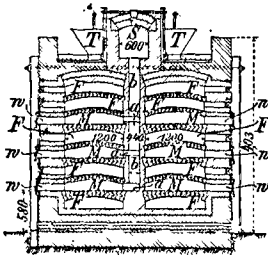


Fig. 31. — Four à moufles d'Hasenclever ;
coupe transversale.

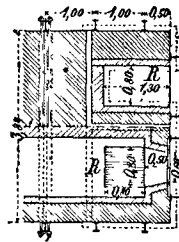


Fig. 32. — Four à moufles d'Hasenclever ;
coupe horizontale des foyers.

La disposition du four d'*Hasenclever* est mise en évidence par les figures 31, 32, 33 et 34, qui représentent deux fours accouplés. R, R sont les grilles, M, M les moufles, F, F les carnaux, qui sont parcourus de bas en haut par la flamme et dont le supérieur est en communication avec le canal K conduisant les gaz des foyers dans la cheminée. T, T sont les trémies par lesquelles la blende à griller est chargée dans le moufle supérieur, d'où on la fait ensuite passer successivement de haut en bas dans les autres moufles. w, w sont les portes de travail, par lesquelles la blende est brassée et pelletée. Dans ce dispositif, les gaz provenant du grillage sortent isolément de chaque moufle. Ils se rendent, par les ouvertures a, a ménagées dans la paroi postérieure du four, dans le canal vertical b et de ce dernier dans le canal collecteur S conduisant à la fabrique d'acide sulfurique. Comme on l'a déjà dit, au lieu de faire sortir les gaz du grillage séparément de chaque moufle, on les conduit aussi du moufle supérieur dans le canal collecteur, après qu'ils ont traversé tous les moufles.

Un pareil four grille en 24 heures environ 4 tonnes de blende à 0,6-1,06 p. 100 de soufre, en consommant une quantité de *bonne* houille égale à 20-25 p. 100 du poids du minerai brut. Il faut pour le service d'un four une équipe de 2 hommes, dans la journée de 12 heures.

Dans ces derniers temps, le four qui vient d'être décrit a encore subi quelques modifications. On a partagé les mouffles en deux compartiments au moyen d'une cloison verticale établie dans leur milieu et fait communiquer entre eux les compartiments superposés par des canaux verticaux, de façon que la blende doit traverser successivement de haut en bas les moitiés correspondantes des mouffles. Le minerai n'a, par conséquent, à parcourir que la moitié du chemin qu'il suivait auparavant. En outre, lorsqu'on a affaire à des minerais riches en soufre, on ne chauffe avec les gaz du foyer que les deux mouffles les plus bas, tandis que les deux mouffles supérieurs sont chauffés par la chaleur résultant de l'oxydation du soufre des sulfures métalliques. Grâce à ces modifications, qui permettent un grillage tout aussi complet, on augmente le rendement du four de 30 p. 100 et on réduit la dépense de travail de 25 à 30 p. 100.

Fig. 33. — Four à mouffles d'Hasenclever ; coupe longitudinale.

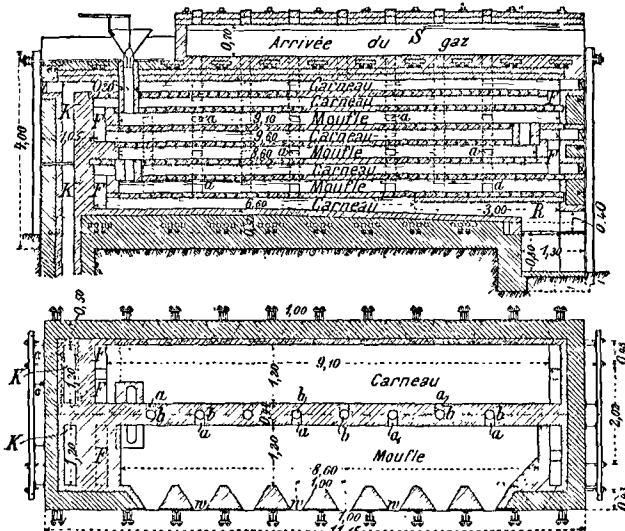


Fig. 34. — Four à mouffles d'Hasenclever ; coupe horizontale.

Les gaz du foyer suivent toujours la même voie.

Des fours disposés comme il vient d'être dit sont en usage, par exemple, à la *Guido-Hütte*, près *Chropaczow*, aux *Silesia-Hütten*, près *Lipine*, à la *Reckehütte*, près *Rosdzin*, à l'usine de *Münsterbusch*, près *Stolberg* et dans la fabrique de produits chimiques la *Rhenania*, près *Stolberg*.

Les mouffles des fours les plus récents ont 12^m,40 de longueur et 1^m,50 de largeur. Chaque moufle est partagé en deux compartiments ayant chacun 6^m,25 de longueur. La voûte des mouffles a dans le milieu 23^{cm} de hauteur et contre les parois latérales 12^{cm},5. Chaque moufle possède 10 ouvertures de travail, c'est-

à-dire 5 pour chaque compartiment. L'air nécessaire pour l'oxydation est réchauffé dans des canaux, qui se trouvent au-dessous du carneau le plus bas.

La disposition du four en usage à la *Guido-Hütte*¹ est mise en évidence par les figures 35 et 36. *f* est la grille à gradins. Les gaz du foyer chauffent les deux compartiments du moufle *e* et la sole des compartiments du moufle *d*, en traversant successivement les carneaux *g* et *h*, pour se rendre dans le canal *i*, conduisant à la cheminée. Les minerais sont desséchés sur la couverture du four et ensuite déversés, par les ouvertures *a*, *a*, dans les compartiments *b*, *b* du moufle supérieur. De là, ils passent dans les compartiments *c*, *c*, *d*, *d* et *e*, *e* et, le grillage terminé, ils sont retirés de ces derniers. Les gaz résultant du grillage traversent successivement de bas en haut les différents moufles et des compartiments du moufle supérieur ils pénètrent, par les ouvertures *k*, dans un canal collecteur.

Avec une équipe de deux ouvriers dans la journée (4 en 24 heures), on grille en 24 heures 5 tonnes de blende, avec une consommation en houille de 20 p. 100 du poids du minerai brut.

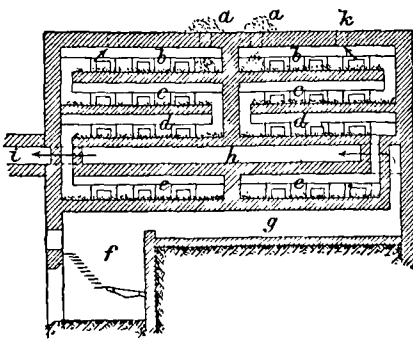


Fig. 35. — Four à moufles d'Hasenclever modifié de la Guido-Hütte ; coupe longitudinale.

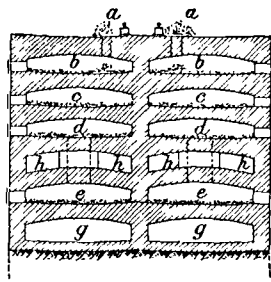


Fig. 36. — Four à moufles d'Hasenclever modifié de la Guido-Hütte ; coupe transversale.

A la *Silesiahütte*, près *Lipine*, on grille à 1 p. 100 de soufre, en 24 heures, dans un four disposé d'une manière analogue (1893), 5 tonnes de blende, et l'on consomme pour cela 25 p. 100 de houille de peu de valeur. Le nombre des ouvriers pour 24 heures est de 4 pour le grillage et le chauffage et 1/3 pour le chargement de la blende et l'apport du charbon. La teneur en acide sulfureux des gaz résultant du grillage s'élève à 5 volumes p. 100.

A la *Reckehütte*, près *Rosdzin* (Silésie supérieure), on grille (1895) en 24 heures à 1-1,5 p. 100 de soufre, 3,5 tonnes de blende dans un four à trois moufles dont l'inférieur est léché en dessous par la flamme et le supérieur en dessus. La consommation de houille s'élève à 1,2 tonne. Le nombre des ouvriers est de deux hommes dans la journée de 12 heures. Les gaz du grillage renferment 6 volumes p. 100 d'acide sulfureux.

Aux usines de *Stolberg* (Münsterbusch, Rhenania), on grille des minerais, contenant 27 à 28 p. 100 de soufre, à 0,5-1 p. 100 de soufre, lorsqu'ils sont exempts de chaux ou de magnésie ; mais si les minerais renferment l'un ou l'autre de ces

¹ *Berg-und Hüttenmänn. Zeitung*, 1891, p. 450.

corps, ils retiennent 2 à 3 p. 100 de soufre. On traite en 24 heures dans deux fours établis dans un même massif 8 tonnes de minerai, avec une consommation en houille de 20 p. 100 du poids du minerai grillé et une équipe de 4 hommes pour le massif, c'est-à-dire de 2 hommes par four dans la journée de 12 heures.

Les progrès de la désulfuration, de la formation et de la destruction du sulfate de zinc pendant le grillage de la blende au four d'*Hasenclever* du mode de construction le plus récent sont mis en évidence par le tableau suivant, où sont réunis les résultats d'analyses effectuées dans la fabrique de produits chimiques la Rhenania, près Stolberg.

A indique le minerai cru, Z le minerai grillé retiré du four. 2 à 14 sont les numéros des échantillons prélevés aux différentes phases du grillage.

| Echantillons | Sulfure de zinc p. 100 | Sulfate de zinc p. 100 | Oxydo de zinc p. 100 |
|--------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------|
| A | 57,2 | 0 | 0 |
| 2 | 53,5 | 3,5 | 0,8 |
| 3 | 53,0 | 3,8 | 3,4 |
| 4 | 48,4 | 4,2 | 4,6 |
| 5 | 39,9 | 4,3 | 12,3 |
| 6 | 35,2 | 5,0 | 16,5 |
| 7 | 34,8 | 6,9 | 17,0 |
| 8 | 25,2 | 6,3 | 27,1 |
| 9 | 24,2 | 5,2 | 30,0 |
| 10 | 19,2 | 5,8 | 32,6 |
| 11 | 10,0 | 7,8 | 40,0 |
| 12 | 7,9 | 6,2 | 44,0 |
| 13 | 1,5 | 4,7 | 52,5 |
| 14 | 1,6 | 2,0 | 53,0 |
| Z | 1,2 | 0 | 55,0 |

Le four d'*Hasenclever* est en usage dans les Provinces Rhénanes et en Silésie, où il a remplacé complètement les anciens fours d'*Hasenclever-Helbig* et partiellement les fours à réverbère.

Grillage en fours à moufles fixes à travail mécanique.

Ces fours sont employés avantagement dans les contrées où la main-d'œuvre est à un prix élevé. Ce sont des fours à moufles avec dispositifs mécaniques de râblage, auxquels est communiqué un mouvement de rotation ou de va et vient.

Le four de *Haas*¹ est un four avec râbles rotatifs. Il se distingue surtout du four de *Mac Dougall*, décrit dans le t. I, p. 60, en ce que les moufles circulaires ne sont pas séparés les uns des autres par des voûtes massives, mais par des canaux, dans lesquels circulent les gaz du foyer. Sous l'influence du mouvement de rotation des râbles, le minerai passe successivement à travers quatre chambres superposées et arrive ensuite, lorsque c'est nécessaire, sur la sole d'un moufle à

¹ Brevet allemand n° 23 080.

section rectangulaire, que les gaz du foyer chauffent tout d'abord et dans lequel les dernières portions de soufre sont éliminées de la blende.

La disposition de ce four, tel qu'il est décrit dans le brevet et représenté dans le journal *Berg-und Hüttenmännische Zeitung* (1884, pl. 1, fig. 12 à 34), est mise en évidence par les figures 37, 38 et 39. *a, a* sont les quatre mouffles superposés, dont le milieu est traversé par l'arbre α , muni de râbles. Les mouffles communiquent entre eux d'une part par les canaux *b*, par lesquels passent les gaz résultant du grillage, et d'autre part par les canaux verticaux *n*, par lesquels le minerai se déverse du moufle supérieur dans les suivants ; *c, c* sont les carneaux ;

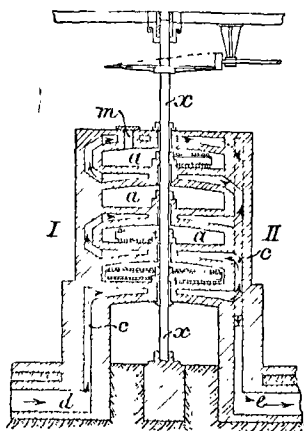


Fig. 37. — Four à mouffles fixe de Haas à travail mécanique; coupe verticale suivant V-VI de la figure 39.

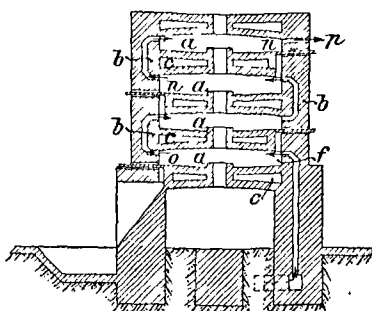


Fig. 38. — Four à mouffles de Haas; coupe verticale suivant III-IV de la figure 39.

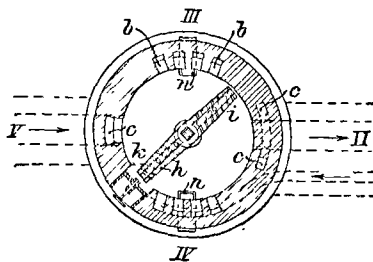


Fig. 39. — Four à mouffles de Haas; coupe horizontale suivant I-II de la figure 37.

ils sont formés par les espaces creux qui se trouvent entre les mouffles et de canaux verticaux faisant communiquer ces espaces entre eux. Les gaz servant au chauffage sont produits dans un générateur, duquel ils se rendent par le canal *d* dans les carneaux. Ils circulent dans ces derniers suivant la direction indiquée par les flèches *et*, après avoir chauffé le moufle supérieur, ils passent par un canal vertical descendant dans le canal horizontal *e*, qui les conduit dans un récupérateur, afin de réchauffer l'air destiné à l'oxydation du soufre. Cet air pénètre par *f* dans le moufle inférieur et avec les gaz résultant du grillage il passe successive-

ment à travers tous les mouffles. Du moufle inférieur, les gaz du grillage se rendent, par le conduit *p*, dans le lieu où ils doivent être utilisés. La blende est chargée par le canal *m* dans le moufle supérieur, elle est brassée par les râbles et déversée peu à peu dans les mouffles inférieurs. L'arbre *x*, qui est muni dans chaque moufle de deux râbles en fonte, peut être mis en rotation aussi bien de gauche à droite que de droite à gauche. Les dents *h* de l'un des râbles sont mobiles, tandis que celles de l'autre *i* sont fixes et inclinées. A l'aide du levier *k*, les dents *h* peuvent être placées de façon à pousser la blende pulvérulente soit vers le milieu, soit vers la périphérie du moufle. Si le minerai doit être transporté du moufle supérieur dans celui qui lui est immédiatement inférieur, on dispose les dents *h* de telle sorte qu'elles le poussent vers la périphérie du moufle. Le minerai tombe alors, par la fente *n* munie d'une fermeture à tiroir, dans le moufle inférieur, duquel de la même manière, il passe dans le moufle suivant et arrive finalement dans le dernier. Du dernier moufle, il est retiré de la même façon par la fente *o*. Le minerai grillé extrait du four tombe dans un réservoir ou dans un long moufle rectangulaire (non visible dans la figure), où il est grillé à mort. Les gaz du grillage passent de ce dernier moufle dans le moufle rond le plus bas et suivent la même voie que les gaz dégagés dans ce dernier. Les gaz de chauffage contournent d'abord le moufle rectangulaire (s'il y en a un) en traversant différents canaux et arrivent ensuite dans le canal *d* pour chauffer les mouffles circulaires.

Les gaz résultant du grillage effectué dans ce four contiennent 6 à 7 volumes p. 100 d'acide sulfureux.

De pareils fours sont en activité à Oberhausen (Vieille-Montagne) pour le grillage de blende avec une teneur moyenne en zinc de 25 p. 100¹. La grosseur de grain du minerai ne doit pas être inférieure à 2^m. Les soles ont 2^m,50 de diamètre et 10^{cm} d'épaisseur. L'arbre est muni de deux râbles pour chaque sole.

De la sole circulaire inférieure, le minerai arrive sur deux soles superposées ayant chacune 6 m. de longueur (avec 4 portes de travail), sur lesquels le grillage à mort est effectué à la main. Les gaz sortant des mouffles sont traités pour acide sulfurique. Le service du four est fait par un ouvrier. La quantité passée en 2½ heures s'élève à 3,4 tonnes de blende. La consommation de combustible (houille) est pour le grillage de 17 p. 100 du poids de la blende grillée, et de 5 p. 100 du poids de celle-ci pour la transmission du mouvement à l'appareil de râblage. Le produit du grillage contient en moyenne 1 p. 100 de soufre.

Aux usines de *Hegeler et Matthiessen*, à *La Salle*, dans l'*Etat de l'Illinois* (Etats-Unis), on emploie des fours à mouffles à plusieurs étages, munis d'appareils mécaniques de râblage. Un pareil four a 7 mouffles superposés, ayant chacun 14^m de longueur et 1^m,37 de largeur. Les trois mouffles inférieurs sont chauffés. Le chauffage a lieu au moyen de gaz de générateur. La flamme passe d'abord au-dessous et ensuite au-dessus des trois mouffles inférieurs. Deux fours sont réunis dans un même massif. Il y a un appareil de râblage commun à deux mouffles adjacents. A l'aide d'une tige actionnée au moyen de disques de friction, cet appareil est soumis toutes les heures à un mouvement de va et vient au milieu de la blende contenue dans les mouffles.

Dans un pareil four double, on grille à mort, en 24 heures, 23 tonnes de blende, en consommant 4,8 tonnes de charbon de rebut².

¹ *Revue universelle des Mines*, etc., 1894, p. : 8.

² *The Mineral Industry*, 1894, p. 245.

Dans la figure 40, *a, a, ..* sont les moufles, *b, b, ...* les carneaux, *c, c, ...* les canaux pour l'introduction de l'air dans les moufles, *d, d, ...* les canaux pour l'introduction de l'air dans les carneaux.

La *fabrique de produits chimiques la Rhenania*, à *Stolberg*, près *Aix-la-Chapelle*, a pris un brevet pour un *four Hasenclever avec agitateur mécanique*¹. Ce four se compose de quatre moufles superposés, très rapprochés, à travers lesquels se meut à des intervalles déterminés une chaîne sans fin, munie de râbles et de râcloirs, à l'aide desquels le minerai est râblé et déplacé. Ce dernier est chargé dans le moufle supérieur et ensuite transporté peu à peu dans les moufles inférieurs, jusqu'à ce qu'il soit extrait à l'état grillé du moufle le plus bas. Afin que la chaîne sans fin ne soit pas exposée à l'action des gaz de chauffage, il n'y a pas de carneaux entre les différents moufles ; les gaz contournent les moufles dans un seul carneau.

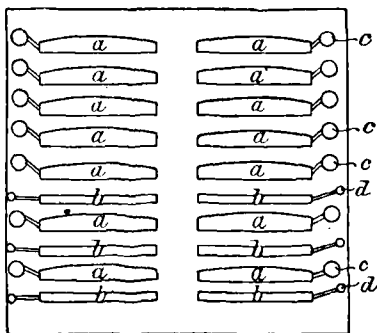


Fig. 40. — Four à moufles des usines Hogeler et Matthiessen, à La Salle (Illinois.)

La disposition du four, tel qu'il est décrit dans le brevet de 1892 (p. 321), rappelle celle du four *O' Harra*, dont la description a été donnée dans le t. I de cet ouvrage (p. 66). Il n'existe jusqu'à présent aucune indication relativement à l'emploi de ce four.

Grillage en fours à laboratoire mobile.

Ces fours sont des cylindres rotatifs, dans lesquels la flamme est séparée du minerai. Un pareil four a été proposé par *Koehler*, de *Lipine*². Il représente un cylindre rotatif en fonte ou en fer doux, muni d'un revêtement réfractaire et chauffé par le gaz.

Dans la partie du revêtement tournée vers l'intérieur du four se trouvent des canaux établis parallèlement à l'axe du cylindre et par lesquels passent les gaz en combustion.

Dans la partie du revêtement tournée vers la périphérie du four sont ménagés des canaux à air qui s'étendent parallèlement aux premiers. Dans ces canaux est réchauffé l'air nécessaire pour l'oxydation, qui suit une marche opposée à celle des gaz résultant du grillage et pénètre, par un tube se trouvant dans l'axe du four, à une des extrémités du cylindre. Les gaz du grillage s'échappent à l'autre

¹ Brevet allemand n° 61043.

² Brevet allemand n° 57522, du 7 mai 1890.

extrémité du four, également par un tube établi dans l'axe de ce dernier. La blende est introduite automatiquement par petites portions à une des extrémités du four à l'aide d'un alimentateur muni d'une trémie et elle est retirée également automatiquement à l'autre extrémité, qui est la plus chaude. Ce dispositif est donc un four à travail continu.

Dans l'intérieur du cylindre sont disposées des cloisons munies d'ouvertures de déversement, qui le partagent en quelque sorte en plusieurs chambres. Ces cloisons sont destinées à empêcher le retour dans les chambres postérieures des gaz du grillage déjà enrichis.

Ce four a été essayé à Lipine et il aurait donné des résultats très favorables. Mais jusqu'à présent il n'a pas encore été adopté définitivement, probablement parce qu'il exige des frais d'établissement assez considérables.

Un cylindre rotatif avec carneaux dans l'axe, le four de *Mac Douglas*, qui a été également proposé pour le grillage de sulfures métalliques, est décrit et représenté dans le t. 1, p. 75.

Emploi des gaz des fours à moufles.

Les gaz de grillage des fours à moufles sont jusqu'à présent employés, abstraction faite de quelques exceptions, pour la fabrication d'acide sulfurique ordinaire, dont le mode de préparation est supposé connu.

Mais ils peuvent aussi servir pour la préparation d'*anhydride sulfurique*, d'*acide sulfureux liquide*, de *sulfate de sodium*, d'acide sulfhydrique, d'hyposulfite de sodium, de soufre, de solutions de cuivre.

Mais la préparation des corps en question, celle du soufre exceptée, ne peut être effectuée avec avantage, les débouchés pour ces substances étant assez restreints, que dans des conditions locales déterminées.

L'*anhydride sulfurique* est préparé à la Muldenhütte, près Freiberg, et dans la fabrique de produits chimiques la Rhenania, près Stolberg, avec des gaz résultant du grillage de minerais pyriteux de plomb et d'argent ou de pyrites dans des kilns et des fours Gerstenhöfer ou dans des brûleurs à pyrites. Il pourrait être tout aussi bien préparé avec les gaz provenant du grillage de la blende dans des fours à moufles. A cause des emplois assez restreints de l'anhydride (préparation de l'acide sulfurique de Nordhausen, qui sert à son tour dans l'industrie de la cire minérale et des couleurs de goudron), sa préparation n'a pas encore lieu jusqu'à présent dans les usines de grillage des blends.

Pour préparer l'anhydride sulfurique, les gaz du grillage sont d'abord conduits, en vue de l'élimination de la vapeur d'eau, dans des tours en plomb remplies de coke, de fragments de poteries ou de quartz et dans lesquels tombe une pluie d'acide sulfurique concentré, et ils sont ensuite dirigés dans des vases chauffés extérieurement, contenant de l'amianté platinée. Sous l'influence de l'action catalytique du platine, l'acide sulfureux et l'oxygène se combinent, en donnant naissance à de l'acide sulfurique. Des vases chauffés, les gaz contenant de l'anhydride sont amenés dans des tours, où tombe une pluie d'acide sulfurique concentré et où l'anhydride est absorbé. De l'acide sulfurique contenant de l'anhydride ainsi obtenu, on sépare ce dernier par distillation. Les gaz sortant des tours à absorption contiennent encore de l'acide sulfureux non transformé en anhydride et ils sont conduits dans des chambres de plomb avec les gaz du grillage destinés à la fabrication d'acide sulfurique.

L'*acide sulfureux liquide* est préparé avec les gaz provenant du grillage de la

blende en fours à mouffles dans l'usine à zinc de *Hamborn*, près *Oberhausen* et dans l'usine la *Silesia*, près *Lipine* (Silésie supérieure). Comme les usages de l'acide sulfureux liquide ne sont pas encore très étendus (préparation de la cellulose, production du froid, fabrication du sucre, blanchiment) et comme l'installation d'une usine pour sa préparation est coûteuse, il ne faut pas s'attendre à ce que la production de cet acide avec des gaz de grillage se répande généralement dans un temps peu éloigné. A la *Guidohütte*, près *Chropaczow* (Silésie supérieure), où le procédé était appliqué depuis longtemps, ce dernier a été récemment abandonné. On y installe une fabrique d'acide sulfurique. Le procédé en question a été indiqué par *Schröder* et *Hänisch*. Comme il sépare dans un état de concentration très grande l'acide sulfureux gazeux des gaz de grillage des fours à mouffles, état dans lequel il peut aussi trouver emploi pour d'autres usages, il mérite d'être décrit avec détails.

Le procédé¹ consiste à faire absorber l'acide sulfureux des gaz de grillage par de l'eau tombant goutte à goutte dans une tour à coke, puis à expulser de cette eau, au moyen de la chaleur, l'acide sulfureux à l'état concentré, ne contenant qu'une partie de vapeur d'eau, à séparer ensuite cette dernière du mélange gazeux au moyen d'acide sulfurique concentré ou de chlorure de calcium et enfin à liquéfier l'acide sulfureux gazeux concentré ainsi obtenu à l'aide d'un compresseur.

On ne peut pas par ce procédé préparer avantageusement de l'acide sulfureux concentré avec les gaz de grillage provenant de fours à réverbère. La préparation de cet acide à l'état concentré n'est rémunératrice qu'avec des gaz renfermant au moins 4 volumes p. 100 d'acide sulfureux, comme ceux qui sont fournis par le grillage en fours à cuve ou à mouffles.

Le procédé en question est appliqué de la manière suivante : L'acide sulfureux des gaz de grillage est, comme on l'a dit, d'abord absorbé par de l'eau tombant sous forme de pluie dans une tour à coke.

La séparation du gaz sulfureux de la solution ainsi obtenue a lieu dans trois appareils différents, dans lesquels agissent la chaleur des gaz de grillage, la chaleur latente de la vapeur d'eau qui se dégage lors de l'expulsion de l'acide sulfureux de l'eau contenant ce dernier, et la chaleur de l'eau dépouillée de l'acide sulfureux. L'eau acide est d'abord envoyée dans un système de chambres en plomb peu élevées, où elle est réchauffée par l'eau désacidifiée encore chaude entourant les chambres. Elle arrive ensuite dans des chaudières en plomb closes, au-dessous desquelles circulent, avant de passer dans la tour à absorption, les gaz de grillage chauds sortant des fours et qui, en cédant leur chaleur aux chaudières, portent à l'ébullition le liquide qu'elles renferment. L'acide sulfureux se dégage alors du liquide bouillant et pénètre dans l'appareil à déshydratation. La liqueur bouillante non encore complètement désacidifiée est déversée des chaudières en plomb dans une colonne, où sont éliminées, au moyen de vapeur d'eau directe, les dernières portions d'acide sulfureux et la vapeur d'eau séparée de l'acide sulfureux par une injection d'eau froide. L'eau chaude désacidifiée sert pour réchauffer l'eau acide sortant de la tour à absorption ; à cet effet, on la fait passer de la colonne à travers un système de chambres de plomb, qui entourent les chambres contenant l'eau acide.

Pour séparer les vapeurs aqueuses d'avec l'acide sulfureux expulsé de l'eau, le

¹ Brevets allemands nos 26484, 27581 et 36721.

mieux est de faire monter le mélange gazeux dans une tour remplie de coke, dans laquelle tombe sous forme de pluie de l'acide sulfurique concentré, qui absorbe toute l'eau.

L'acide sulfureux ainsi déshydraté complètement est liquéfié au moyen d'une pompe à compression (en bronze) et recueilli dans des vases en fer suffisamment résistants. La pression employée pour la liquéfaction s'élève, suivant la saison, à 2-3,5 atmosphères. Les gaz difficiles à condenser qui accompagnent l'acide sulfureux sont envoyés par une soupape, adaptée aux vases collecteurs, dans la tour où sont absorbés les gaz sortant des fours de grillage. L'acide sulfureux liquide est expédié dans des vases en fer. Il contient 99,8 p. 100 de SO_2 pur.

Les gaz sortant des fours à griller la blende à Hamborn et à Lipine renferment environ 6 volumes p. 100 d'acide sulfureux. Dans les tours à absorption, celui-ci est absorbé de ces gaz jusqu'à 0,05 vol. p. 100. L'eau qui sort des tours contient 12 kilogr. d'acide sulfureux par mètre cube.

La disposition d'une installation pour la préparation d'acide sulfureux liquide avec les gaz de grillage est représentée par les figures 41 et 42¹.

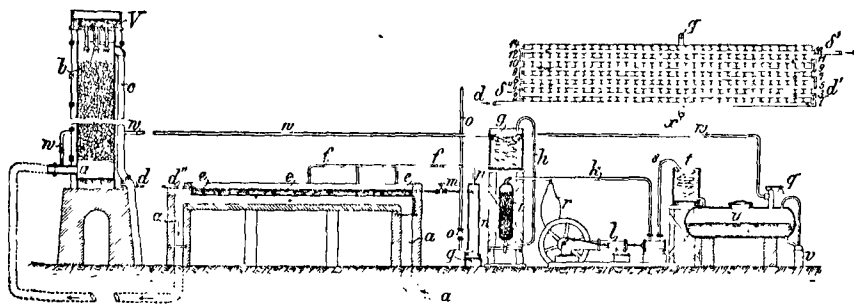


Fig. 41 et 42. — Appareil de Schröder et Hänisch pour la préparation de l'acide sulfureux liquide.

Des fours de grillage, les gaz arrivent par le canal *a* dans la tour d'absorption *b*. En passant à travers *a*, ils abandonnent leur chaleur aux chaudières en plomb *e*. Ils montent dans la tour en plomb remplie de coke et *y* sont dépouillés de leur acide sulfureux par l'eau introduite au moyen de la caisse distributrice *V*. Les gaz arrivant à l'extrémité supérieure de la tour, lesquels se composent d'azote, d'oxygène et de très-petites quantités d'acide sulfureux, sont conduits par le tube *c* dans le canal communiquant avec la cheminée.

L'eau contenant l'acide sulfureux en dissolution passe par le tube *d*, adapté au bas de la tour, dans un réchauffeur. Ce dernier est représenté isolément par la figure 42. Il se compose d'une série de chambres en plomb superposées, n'ayant chacune que 4^{cm} de hauteur et formant deux systèmes. Dans l'un des systèmes monte le liquide acide à réchauffer, tandis que dans l'autre coule de haut en bas l'eau chaude désacidifiée, en abandonnant sa chaleur au liquide circulant en sens inverse. A cet effet, les chambres sont superposées de façon, que toujours une chambre de l'un des systèmes se trouve intercalée entre deux chambres de l'autre. Dans les chambres désignées par les chiffres impairs (1, 3, 5, 7, 9, 11, 13), l'eau acide monte, tandis que dans celles désignées par les chiffres pairs (14, 12,

¹ *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1888, p. 448 ; Lunge, *Soda-Industrie*, t. I, p. 264.

10, 8, 6, 4, 2) l'eau désacidifiée chaude circule de haut en bas. Les chambres du même système communiquent entre elles alternativement dans toute la largeur de leurs extrémités. Sur le fond de chaque chambre sont disposées des laines de plomb inclinées suivant la direction du courant des liquides. L'eau acide qui s'écoule de la tour d'absorption passe par *d* dans la chambre 1, elle monte par *d'* dans la chambre 2, par *δ''* dans la chambre 3 et ainsi de suite, jusqu'à ce que, par *δ'*, elle sorte réchauffée de la dernière chambre (13), pour s'écouler par *d''* dans les chaudières en plomb *e*. L'eau chaude désacidifiée circule en sens inverse. Elle pénètre par le tube *g* dans la chambre supérieure (14), traverse celle-ci et arrive à son extrémité, par la communication non visible dans la figure, dans la chambre 12, puis de celle-ci dans la chambre 10 et ainsi de suite, jusqu'à ce que, après avoir abandonné la majeure partie de sa chaleur, elle s'écoule à l'extrémité de la chambre 2 par le tube *x*.

Le liquide acide, ainsi réchauffé par l'eau chaude désacidifiée, arrive par le tube *d''* dans les chaudières en plomb closes *e*, *e*, qu'il traverse successivement. Dans ces chaudières, chauffées par dessous au moyen des gaz de grillage chauds, il est porté à l'ébullition et laisse alors dégager l'acide sulfureux avec une certaine quantité de vapeur d'eau. Le mélange gazeux passe, par le tube *f*, dans le serpentín *g*, refroidi avec de l'eau, dans lequel est condensée une partie des vapeurs aqueuses, qui retourne par le même tube dans les chaudières ou dans la colonne, et il se rend ensuite par le tube *h* dans la tour exsiccatrice *i*, où sont retenues, par du coke imprégné d'acide sulfurique concentré, les dernières portions de la vapeur d'eau. De la tour exsiccatrice, l'acide sulfureux se rend par le tube *k* dans le compresseur. Afin de régler la compression, le tube *k* est mis en communication avec la sac en taffetas *r*. Le mouvement de la pompe *l* est réglé suivant la grandeur de ce sac. Le gaz est refoulé par le tube *s* dans le serpentín *t*, où il se liquéfie. L'acide sulfureux liquide s'écoule du serpentín dans le récipient en fer doux *u*. Les gaz (oxygène et azote) entraînés par le liquide, passent, après ouverture de la soupape *q* adaptée sur le récipient, dans le tube *w*, qui les conduit dans la tour à absorption. Du récipient *u*, on écoule l'acide sulfureux liquide dans des bouteilles en fer doux *v* de 50 à 100 kilogr. de capacité ou dans des wagons-citernes pouvant contenir 10 tonnes de liquide.

Le liquide bouillant qui est resté dans les chaudières *e*, *e* retient encore de petites quantités d'acide sulfureux. Pour retirer ce dernier, on fait arriver le liquide par le tube *m* dans la colonne *n*. Là, il est porté à l'ébullition au moyen de vapeur d'eau pénétrant inférieurement par le tube *o*, pendant que de l'eau est injectée à l'autre extrémité. L'acide sulfureux et la vapeur d'eau montent dans la tour, sont en partie condensés par le liquide tombant en pluie et arrivés en bas sont expulsés de la colonne. Des gaz s'échappant par la partie supérieure de celle-ci, les vapeurs aqueuses sont condensées au moyen d'une injection d'eau, qui s'écoule à son tour par en bas. Une partie de l'acide sulfureux est ici absorbée par l'eau. Mais comme la quantité de celle-ci ne suffit que pour l'absorption d'une portion relativement faible de l'acide sulfureux, la majeure partie de ce dernier se dégage par le tube *p* dans le serpentín *g*, où elle se réunit avec l'acide sulfureux expulsé des chaudières *e*, *e*. Le liquide tombant en pluie dans la colonne perd peu à peu son acide sulfureux et, porté à l'ébullition par la vapeur d'eau, il arrive au fond de la colonne dépouillé d'acide sulfureux ; de là, il passe par le tube *q* dans les chambres en plomb décrites précédemment et réchauffe l'eau acide venant de la tour d'absorption.

La colonne *n*, consistant en une tour remplie de fragments de poterie dans sa partie supérieure et de coke dans sa partie inférieure, a dans ces derniers temps

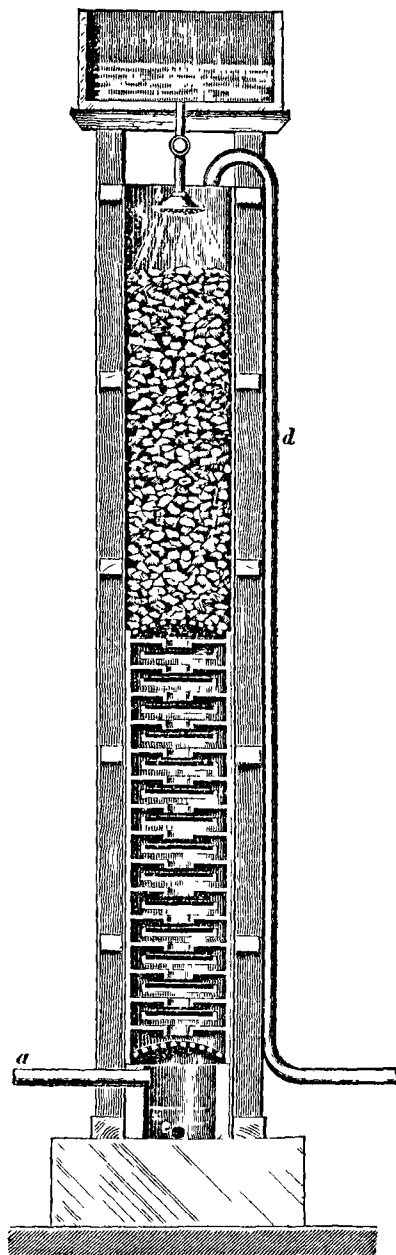


Fig. 43. — Disposition nouvelle de la colonne *n* de la figure 41.

subi quelques perfectionnements¹. La disposition de la colonne du brevet allemand n° 36721 est mise en évidence par la figure 43. Les vapeurs chaudes pénètrent par *a* ; de l'eau est déversée en pluie au moyen de la pomme d'arrosoir *b* ; l'acide sulfureux s'échappe par le tube *d*. Le liquide désacidifié chauffé à l'ébullition sort par le tube *e*. Le liquide tombant de la partie supérieure de la colonne est retenu par les assiettes en terre et ainsi exposé pendant un temps plus long à l'action de la vapeur ascendante.

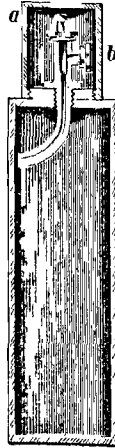


Fig. 44. — Bouteille à acide sulfureux liquide ; position à donner au vase pour en retirer de l'acide gazeux.

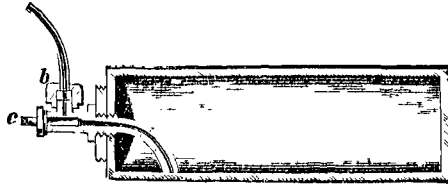


Fig. 45. — Bouteille à acide sulfureux liquide ; position à donner au vase pour en retirer l'acide à l'état liquide.

Les bouteilles, dans lesquelles l'acide sulfureux liquide est expédié, sont représentées par les figures 44 et 45. Elles sont munies d'un robinet *c*, qui pendant le transport est recouvert d'un capuchon *a*. Si l'on veut employer l'acide sulfureux sous forme gazeuse, on pose la bouteille verticalement (fig. 44), on tourne le robinet *c* à l'aide d'une clé et on enlève la fermeture de l'ajutage *b*. Le gaz s'échappe alors jusqu'à ce que la température se soit abaissée à -10° , par suite de la volatilisation du liquide. Le gaz ne recommence à sortir que lorsque la bouteille a emprunté à l'air ambiant une quantité de chaleur suffisante.

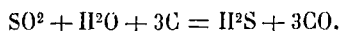
Si l'on veut employer l'acide sulfureux à l'état liquide, on place la bouteille de façon que l'ajutage *b* se trouve en haut (fig. 45). De l'acide sulfureux liquide

¹ Brevets allemands nos 36721 et 52025.

s'échappe alors sous la pression du gaz par l'ajutage ou par un tube en plomb ou en caoutchouc adapté à ce dernier. On peut alors vider tout l'acide contenu dans la bouteille par le tube recourbé *n* descendant jusque sur son fond. Afin d'éviter des explosions, les bouteilles sont essayées à une pression de 50 atmosphères. La tension de la vapeur de l'acide sulfuroux est égale, à + 10°, à 1,26 atmosphère, à 20°, à 2,24 atmosphères, à 30°, à 3,51 atmosphères, à 40°, à 5,15 atmosphères. Le mieux est de conserver les bouteilles dans des locaux dont la température ne dépasse pas 40°.

L'acide sulfureux dégagé des fours à moufles convient aussi pour la *préparation de sulfate de sodium* avec le sel marin, d'après le procédé de *Hargreaves*, tel qu'il est appliqué dans un certain nombre de fabriques de soude anglaises et aussi, depuis 1890, dans la fabrique de produits chimiques la *Rhenania*, à *Stolberg*, près *Aix-la-Chapelle*. Ce procédé consiste à faire passer les gaz de grillage, avec de l'air et de la vapeur d'eau, dans des cylindres en fonte chauffés par un foyer extérieur et dans lesquels se trouvent, sur une grille en fer, des morceaux de sel sphérique. Il se forme alors du sulfate de sodium en même temps qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique.

Les gaz de grillage en question peuvent également être employés pour la *préparation d'acide sulfhydrique* ; il suffit pour cela de les faire passer en même temps que de la vapeur d'eau à travers des fours à cuve contenant du coke incandescent. Celui-ci est maintenu dans cet état au moyen d'air injecté de temps en temps. L'acide sulfhydrique se forme d'après l'équation :



Mais comme l'acide sulfhydrique n'est que rarement employé et seulement en quantités peu considérables (pour la précipitation de métaux [Cu, Ag] de leurs solutions), il ne semble pas que ce mode d'utilisation des gaz de grillage puisse être introduit dans les ateliers de grillage de la blende.

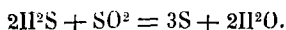
On peut obtenir de l'*hyposulfite de sodium* avec les gaz des fours à moufles en faisant passer ces gaz dans une solution de sulfure de sodium. Il se forme alors le sel en question et il se sépare du soufre. L'emploi de l'hyposulfite de sodium (extraction de l'argent) est aussi très restreint, de sorte que sa préparation avec les gaz de grillage de la blende est également exclue.

Le *soufre* a des débouchés très étendus, mais sa préparation avec les gaz de grillage des fours à moufles est assez coûteuse et c'est pour cela qu'elle n'a pas encore été effectuée en grand.

On prépare du soufre avec les gaz en question en faisant passer ces derniers dans des solutions de polysulfure de sodium ou de calcium, ou en les faisant agir sur de l'hydrogène sulfuré ou bien indirectement en en séparant l'acide sulfureux et réduisant ce dernier par le charbon ou le gaz d'éclairage.

On ne préparera du soufre avec les polysulfures des terres alcalines que lorsqu'on pourra se procurer ces derniers sans frais sous la forme de produits secondaires encombrants d'autres industries (résidus décomposés à l'air des fabriques de soude par le procédé *Leblanc*).

Pour préparer du soufre à l'aide de l'hydrogène sulfuré avec les gaz de grillage, on peut faire monter les deux gaz dans des tours en bois, dans lesquelles tombe en pluie une solution de chlorure de calcium. Le soufre se sépare alors d'après l'équation :



Les gaz sont introduits à l'extrémité inférieure de la tour, pendant que la solution de chlorure de calcium, qui fait séparer le soufre sous forme de grains, coule par en haut et ruisselle vers le bas de la tour sur des plaques de bois disposées en chicane. Le soufre précipité sur les plaques sort de la tour avec la solution de chlorure de calcium et tombe dans une série de cuves établies les unes au-dessous des autres ; il se dépose au fond de celles-ci, et la solution clarifiée est retournée dans la tour au moyen d'une pompe. Le soufre est fondu sous l'eau à l'aide de vapeur à 2,5 atmosphères de tension, d'après la méthode de *Schaffner*.

Si l'hydrogène sulfuré n'est pas obtenu comme produit secondaire de certaines opérations chimiques (traitement par l'acide sulfurique étendu de sulfures métalliques contenant du sulfure de fer), on peut le préparer, comme il a été expliqué précédemment, en faisant passer une partie des gaz de grillage avec de la vapeur d'eau à travers une colonne de coke incandescent. Il peut aussi être préparé (procédé *Chance*) par traitement au moyen d'acide carbonique des résidus de la fabrication de la soude par le procédé *Leblanc* (monosulfure de calcium).

Ce procédé n'est à recommander que lorsque l'hydrogène sulfuré peut être obtenu sans grande dépense.

Du soufre ne peut être préparé par réduction de l'acide sulfureux à l'aide de charbon qu'avec des gaz de grillage concentrés, comme ceux qui servent pour la fabrication de l'acide sulfureux liquide d'après le procédé de *Schröder* et *Hänisch*.

Ce corps ne peut pas par conséquent être extrait directement des gaz de grillage des fours à mouffles, mais seulement après concentration de ces gaz au moyen d'eau. Dans les tentatives effectuées autrefois en vue de l'extraction du soufre des gaz de grillage étendus, une partie du charbon, par suite de la présence d'air dans ces gaz, brûlait en pure perte et, par suite de la dilution de l'acide sulfureux par des gaz indifférents, ce dernier n'était qu'incomplètement réduit en soufre.

Schröder et *Hänisch* ont pris un brevet pour l'extraction du soufre de l'acide sulfureux concentré à l'aide d'eau d'après le procédé décrit précédemment.

L'acide sulfureux concentré est conduit d'abord dans un moufle rempli de coke incandescent et ensuite dans un second moufle vertical renfermant des corps indifférents chauffés au rouge, comme des briques réfractaires, des briques ordinaires, etc. Dans le moufle contenant le coke, la moitié environ de l'acide sulfureux est réduite en soufre, tandis que dans l'autre l'acide sulfureux encore présent et les gaz, oxyde, sulfure et oxysulfure de carbone, formés dans le premier moufle, réagissent les uns sur les autres en donnant naissance à du soufre et à de l'acide carbonique. Les vapeurs de soufre et d'acide carbonique passent du deuxième moufle dans une chambre de condensation, où la majeure partie du soufre est obtenue à l'état liquide, et le reste sous forme de fleur de soufre. Dans les expériences effectuées à l'usine à zinc de *Grillo*, à Neumühl-Hamborn, on a réduit en soufre de cette manière 99 vol. p. 100 de l'acide sulfureux. Les gaz sortant de la chambre de condensation contenaient 96 à 97 vol. p. 100 d'acide carbonique et deux à trois vol. p. 100 d'oxyde de carbone.

D'après le brevet de *Schröder* et *Hänisch*, on peut, pour la réduction de l'acide sulfureux, se servir, au lieu de coke, d'oxyde de carbone, de gaz d'éclairage ou d'un mélange gazeux riche en carbone.

On ne peut pas encore actuellement formuler une opinion sur le résultat éco-

nomique de l'extraction du soufre d'après ce procédé, parce qu'il n'a pas encore été appliqué en grand. Jusqu'à présent, l'acide sulfureux concentré préparé au moyen d'eau a été exclusivement employé pour la fabrication d'acide sulfureux liquide.

L'emploi des gaz de grillage se dégageant des fours à moufles pour la *préparation de solutions de cuivre* n'est possible que dans des conditions tout à fait locales et même alors seulement dans des limites tout à fait restreintes, par exemple pour l'extraction du cuivre de minerais cuprifères pauvres oxydés ou salins, pour la dissolution du cuivre contenu dans du cuivre de ciment renfermant de l'or ou de l'argent. Dans le premier cas, on fait arriver les gaz de grillage, avec de la vapeur d'eau et des gaz nitreux, au-dessous des minerais placés sur une grille en briques ou en bois.

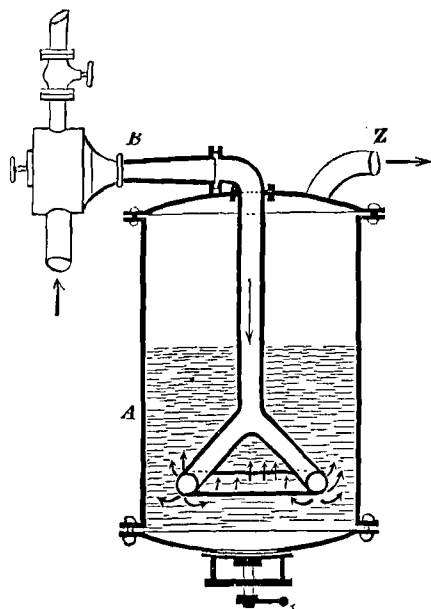


Fig. 46. — Appareil de Rössler pour la dissolution par les gaz des fours à moufles du cuivre de ciment aurifère et argentifère (Affinerie de Francfort-sur-le-Mein).

Dans le second cas, on se sert du dispositif indiqué par Rössler, lequel consiste en un vase en fer doux A (fig. 46), dans lequel se trouve une dissolution de sulfate de cuivre. Au moyen de l'injecteur Körtling B, les gaz sont refoulés dans le liquide, où ils sont disséminés en minces jets par un anneau distributeur. L'acide sulfureux se transforme alors en acide sulfurique, en même temps que le sulfate de bioxyde de cuivre est réduit en sulfate de protoxyde. L'acide sulfurique formé dissout le cuivre de ciment aurifère et argentifère placé dans le vase A. De l'azote et de l'oxygène se dégagent par le tube Z. Cet appareil est en usage dans l'affinerie de Francfort-sur-le-Mein. Les gaz qui contiennent l'acide sulfureux sont, lors de la dissolution d'argent aurifère, dégagés dans de l'acide sulfurique concentré bouillant.

2. RÉDUCTION OU TRAITEMENT POUR ZINC DES MINÉRAIS CALCINÉS OU GRILLÉS.

La réduction du zinc des minerais calcinés ou grillés a lieu par chauffage de ces derniers avec du charbon, jusqu'au rouge blanc, dans des vases en argile réfractaire. Le zinc est alors séparé sous forme de vapeurs et recueilli dans des récipients en argile. D'après cela, le procédé de réduction est un procédé complexe de vaporisation et spécialement un procédé de distillation.

Les minerais à traiter par ce procédé contiennent le zinc sous forme d'oxyde ou de silicate. Par suite du grillage incomplet de la blende, il existe aussi de petites quantités de zinc à l'état de sulfure et de sulfate. S'il y a du fer, le soufre combiné à des métaux l'est en majeure partie avec du fer.

Parmi les corps étrangers, on rencontre fréquemment dans les minerais de zinc calcinés ou grillés des oxydes et des silicates du fer et du manganèse, du sulfure de fer, de l'oxyde, du sulfate et du silicate de plomb, des silicates d'alumine, du quartz, des sulfates de calcium et de baryum, des antimoniates et des arséniates, de la chaux, de la magnésie, de l'oxyde de cadmium et de l'argent.

Le zinc est réduit de son oxyde aussi bien par le charbon que par l'oxyde de carbone. Dans la réduction du zinc par le charbon, il se forme de l'oxyde de carbone qui de son côté sépare du zinc de l'oxyde de zinc, en donnant naissance à de l'acide carbonique. Nous ignorons dans quelle mesure l'oxyde de carbone à côté du charbon prend part à la réduction. Dans tous les cas, l'acide carbonique produit est réduit, aussitôt après sa formation, en oxyde de carbone par le charbon qui existe en excès, de sorte qu'il ne trouve pas l'occasion de réoxyder les vapeurs de zinc. L'acide carbonique ne transformerait au rouge le zinc en oxyde de zinc que s'il n'y avait pas de charbon.

Les analyses suivantes¹ montrent que dans les gaz sortant des vases de réduction, une fois la distillation commencée, il n'y a effectivement que de très petites quantités d'acide carbonique :

| | Gaz sortant des tubes (Lemathe). | | | | |
|----------------------------|----------------------------------|-------|----------|----------|--------|
| | I. | II. | III. | IV. | V. |
| Acide carbonique | 0,48 | 1,06 | 0,11 | 1,10 | 0,82 |
| Oxyde de carbone | non dosé | 92,16 | 97,12 | non dosé | 98,04 |
| Hydrogène | 5,32 | 1,83 | non dosé | non dosé | 0,72 |
| Azote | non dosé | 1,01 | 0,41 | non dosé | traces |

Les gaz n° V se dégagent immédiatement avant la fin de la distillation. Avant le commencement de celle-ci, les gaz contenaient une grande quantité d'acide carbonique et d'hydrogène, ainsi qu'une certaine quantité de méthane, comme le montre l'analyse suivante² :

| | |
|----------------------------|---------|
| Acide carbonique | 15,58 |
| Oxyde de carbone | 38,52 |
| Méthane | 4,17 |
| Hydrogène | 41,70 |
| Azote | traces. |

¹ *Dingler's Polytechn. Journal*, t. CCXXXVII, p. 390 (Fischer); *Berg- u. Hüttenm. Zeitung*, 1880, p. 371.

² *Loc. cit.*

Le méthane et aussi une partie de l'hydrogène se dégagent de la houille maigre employée comme agent de réduction. Une autre partie de l'hydrogène provient de la décomposition par le charbon incandescent de la vapeur d'eau contenue dans le mélange soumis à la distillation. Une partie de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone résulte aussi de cette décomposition. Une autre partie des oxydes du carbone s'est produite par l'action sur le charbon de l'air encore présent dans les vases.

Les gaz qui pendant la réduction s'échappaient des mouffes à l'usine de Müns-terbusch, près Stolberg, offraient la composition suivante :

| | I. | II. |
|----------------------------|-------|-------|
| Acide carbonique | 0,09 | 0,11 |
| Oxyde de carbone | 95,36 | 97,42 |
| Hydrogène | 9,72 | 1,20 |
| Azote | 0,61 | 0,92 |

Le zinc du *silicate de zinc* n'est réduit que par le charbon solide, avec formation d'oxyde de carbone.

Des vases où a lieu la réduction, les vapeurs de zinc, avec les gaz formés pendant celle-ci, se rendent dans des récipients où elles se condensent, tandis que les gaz se dégagent directement dans l'air ou dans les dispositifs, où sont recueillis les corps métalliques entraînés avec eux.

Le zinc qui se trouve à l'état de *combinaison sulfurée* n'est pas séparé par le charbon, et c'est pour cela qu'il reste dans les résidus de la distillation. Mais lorsque les minerais ont une teneur élevée en peroxyde de fer ou en silicates basique du fer, du fer est réduit de ces combinaisons par le charbon et alors le métal ainsi mis en liberté sépare le zinc du sulfure de zinc, avec formation de sulfure de fer. La formation de sulfure de fer n'est pas cependant à désirer, parce que ce corps ronge les vases distillatoires.

Le *sulfate de zinc* contenu dans les minerais est en majeure partie réduit en sulfure, qui se comporte de la même manière que le sulfure de zinc resté indécomposé lors du grillage de la blende.

Le *peroxyde de fer* est réduit en protoxyde et il forme des scories avec l'acide silicique, ainsi qu'avec les silicates acides qui peuvent être présents. Les silicates de protoxyde de fer se combinent avec les autres silicates qui peuvent préexister en formant des silicates doubles facilement fusibles. Ils peuvent aussi, lors de leur contact avec les parois des vases, dissoudre l'acide silicique et les silicates de celles-ci et hâter ainsi la destruction des vases, qui par suite deviennent plus rapidement perméables. En outre, ils enveloppent des portions de la charge, dont le zinc reste alors dans les résidus. Les scories de fer basiques ont la propriété d'absorber de l'oxyde de zinc et par conséquent de le soustraire à la réduction. Enfin, s'il n'y a pas assez d'acide silicique, du fer est séparé par le charbon des scories de fer basiques, ainsi que du peroxyde de fer, et ce métal réagit sur d'autres sulfures métalliques en les décomposant et donnant naissance à du sulfure de fer.

Le *peroxyde de manganèse* est réduit par le charbon en oxydule; celui-ci forme avec l'acide silicique une scorie très facilement fusible, qui enveloppe des portions de la charge et les soustrait par cela même à la réaction désirée. La présence dans les minerais de peroxyde ou de silicate de manganèse occasionne la destruc-

tion rapide des parois des vases, par formation de silicates doubles facilement fusibles avec les éléments de ces dernières.

Le *sulfure de fer* reste inaltéré pendant la réduction. Mais il exerce une action très-nuisible en pénétrant dans les parois des vases et détruisant leur imperméabilité.

L'*oxyde de plomb* est réduit en plomb, dont une partie est volatilisée et recueillie avec le zinc dans les récipients, tandis que l'autre reste dans les résidus. Tant qu'il n'est pas en quantités trop grandes et qu'il ne se trouve dans la cornue que des gaz réducteurs, on n'a pas à craindre qu'il se forme, vu la facile réductibilité de l'oxyde de plomb, du silicate de plomb, et par suite la destruction rapide des parois des cornues n'est pas à redouter. Mais si la charge contient beaucoup d'oxyde de plomb, une partie de ce dernier peut encore, à la température à laquelle a lieu la formation de la scorie, ne pas être réduite et former un silicate. La même chose a lieu aussi en présence de faibles quantités d'oxyde de plomb, si pendant la distillation de grandes quantités d'air pénètrent dans les cornues. Tandis que autrefois on pensait que des quantités même faibles de plomb (2 p. 100) produisaient la destruction rapide des parois des cornues, il est aujourd'hui démontré qu'une teneur en plomb des minerais allant jusqu'à 8 p. 100 n'abrège pas beaucoup la durée des vases distillatoires. Ainsi, à Ampsin (usines *Laminne*) et à Corphalie on traite avec de bons résultats des minerais tenant 5 à 8 p. 100 de plomb et 52 p. 100 de zinc, et il en est de même au Bleiberg avec des minerais renfermant 5 à 8 p. 100 de plomb. Les résidus des cornues, qui renferment jusqu'à 9 p. 100 de plomb sous forme de grenailles, sont broyés dans des moulins à meules verticales et ensuite passés sur des cribles, où la teneur en plomb est enrichie jusqu'à 39 p. 100. A la *Wilhelminenhütte*, près Schoppinitz, on a traité des minerais avec 10 p. 100 de plomb, sans que la durée des mouffles ait été abrégée.

Le *sulfate de plomb* est réduit en sulfure, qui peut par le fer séparé de peroxyde de fer être décomposé de façon que la majeure partie du plomb se sépare, avec formation de sulfure de fer. Le sulfate de plomb qui a pu ne pas être réduit peut être converti par l'acide silicique en silicate de plomb.

Le *silicate de plomb* corrode les parois des vases. En présence d'oxydure de fer formé par réduction de peroxyde de fer, le plomb peut être séparé par le charbon avec production d'un silicate de protoxyde de fer, qui agit également comme dissolvant sur les parois des vases.

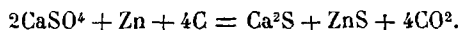
Les *silicates d'alumine*, tant qu'il n'y a pas d'autres bases présentes, ne nuisent pas à la réduction, à cause de leur difficile fusibilité. Mais s'il y a d'autres bases (protoxydes de fer et de manganèse, chaux), ils forment avec elles des silicates doubles facilement fusibles, qui enveloppent des portions de la charge et attaquent les parois des vases.

Le *quartz* seul n'est pas nuisible. Mais s'il y a des bases formant des silicates acilement fusibles (protoxyde de fer, chaux, protoxyde de manganèse), il se combine avec elles en donnant naissance à des scories, qui enveloppent des portions de charge et attaquent aussi les parois des vases.

Le *sulfate de calcium* et le *sulfate de baryum* sont réduits par le charbon en sulfure de calcium et sulfure de baryum. Ces corps font rester du zinc dans les résidus de la distillation. Suivant *Thum*¹, en présence de zinc libre et de char-

¹ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1876, p. 154.

bon, ils semblent abandonner au zinc la moitié de leur soufre, d'après l'équation :



Les *antimoniates* sont en partie réduits en antimoniures métalliques, tandis que l'antimoine de l'autre partie est volatilisé et peut passer dans le zinc.

Le *sulfure d'antimoine* est décomposé par le fer, avec séparation d'antimoine et formation de sulfure de fer.

Les *arséniates* sont en partie réduits en arséniures métalliques et l'arsenic de l'autre partie est volatilisé. L'arsenic volatilisé passe en partie dans le zinc.

La *chaux* n'a d'action nuisible que dans le cas de la présence d'acide silicique et de peroxyde de fer. Ces deux corps forment avec la chaux — le peroxyde de fer après réduction en oxydule — des silicates doubles facilement fusibles, qui lors de la réduction exercent l'action déjà signalée précédemment.

La *magnésie* seule n'est pas nuisible, mais en présence d'acide silicique et de peroxyde de fer elle passe également dans la scorie. Si elle est en grandes quantités, elle rend la scorie difficilement fusible et elle favorise l'absorption d'oxyde de zinc par celle-ci.

L'*oxyde de cadmium* est réduit en cadmium et volatilisé. Le cadmium est plus facilement réductible et plus volatil que le zinc, et c'est pour cela qu'il se précipite avec le mélange pulvériforme de zinc et d'oxyde de zinc qui passe en premier lieu.

L'*argent* contenu dans la charge n'est volatilisé que dans une faible mesure. La majeure partie reste dans le résidu de la distillation, duquel il peut être retiré par emplombage de ce dernier.

Préparation du mélange pour la réduction.

Le mélange pour la réduction est préparé simplement par mélange ou broyage des minerais avec le charbon nécessaire pour la réduction. On n'ajoute pas de fondants. On a bien autrefois ajouté de la chaux au silicate de zinc, mais on a renoncé à ce fondant, qui en présence d'autres bases donne lieu à la formation de silicates doubles facilement fusibles.

Si l'on a à sa disposition plusieurs sortes de minerais de zinc, on les assortit de façon à obtenir, si c'est possible, un mélange purement siliceux ou purement basique. Si cela ne se peut pas, on compose le mélange de telle sorte que l'acide silicique et les bases forment une scorie aussi difficilement fusible que possible à la température de réduction du zinc, comme c'est le cas lorsqu'il y a dans le mélange de grandes quantités de chaux ou encore mieux de chaux et de magnésie ou d'alumine et seulement de petites quantités d'acide silicique, ou bien lorsqu'il s'y trouve de grandes quantités d'acide silicique avec de faibles quantités des bases que l'on vient de nommer. Les silicates d'alumine sont difficilement fusibles, tant qu'ils n'ont pas l'occasion de former avec des silicates de fer ou de manganèse des silicates doubles facilement fusibles. Les corps les plus nuisibles sont, dans le cas de la présence simultanée d'acide silicique, les oxydes du manganèse et du fer, ainsi que les alcalis. La présence de plomb dans le minerai est aussi très-nuisible. L'action de ce corps doit, lors de la réduction, être amoindrie autant que possible par une addition au mélange de minerais de zinc sans fer ou manganèse et plomb.

Aux minerais, mélangés d'après ces principes, on ajoute un excès d'*agent réduc-*

teur. On emploie comme tel aussi bien de la houille *maigre* (sans gaz) aussi exempte que possible de pyrite et de schiste, que de la houille carbonisée ou du menu de coke ou un mélange de houille brute et de houille carbonisée. Le coke de lignite trouve aussi emploi comme agent de réduction (Freiberg).

Un excès de l'agent réducteur est nécessaire, aussi bien afin de mettre les particules de minerais en contact aussi intime que possible avec le charbon, que pour provoquer la formation d'une certaine quantité d'oxyde de carbone. Ce gaz produit dans les vases une certaine tension, qui empêche les gaz du foyer circulant autour des vases de pénétrer dans ces derniers par les pores de leurs parois et par suite d'empêcher l'acide carbonique et l'oxygène qu'ils renferment d'exercer leur action oxydante sur les vapeurs de zinc ; cette tension a en outre pour effet d'expulser les vapeurs de zinc dans les récipients et de s'opposer à la pénétration de l'air dans ces derniers. Lorsqu'on emploie de la houille, il s'en dégage des hydrocarbures, qui, si ce sont des hydrocarbures lourds, abandonnent sous l'influence de la chaleur une partie de leur carbone et qui, en traversant la charge, le déposent au milieu de celle-ci, dans un état de division très-grande. Mais cet avantage est contrebalancé par cet inconvénient, que l'expulsion des gaz de la houille exige de la chaleur, en outre la vapeur d'eau qui se dégage de ce charbon exerce une action oxydante sur le zinc et de plus les vapeurs de zinc sont diluées par les gaz expulsés.

Dans ces dernières années, on a augmenté dans un grand nombre d'usines la quantité de l'agent réducteur. Avec la calamine et le zinc silicaté, cette quantité varie du tiers à la moitié du poids du minerai, suivant la teneur en zinc de ce dernier ; avec la blende grillée, elle oscille, à cause de la réductibilité plus difficile de celle-ci, entre la moitié et les deux tiers du poids du minerai.

La grosseur de grain des minerais et de l'agent réducteur dépend d'une part du degré de réductibilité des minerais et d'autre part de la forme des vases dans lesquels est effectuée la réduction.

Le zinc siliceux est plus difficilement réduit que la calamine et la blende et, parce qu'il est réduit seulement par le charbon, mais non par l'oxyde de carbone, il exige un contact aussi intime que possible avec le premier. Abstraction complète étant faite du vase distillatoire, le minerai aussi bien que l'agent réducteur doivent donc être pulvérisés aussi finement que possible. Les deux corps doivent être moulus ensemble ou bien mélangés intimement après la pulvérisation.

La blende, qui est plus difficilement réductible que la calamine, est également soumise à la réduction à l'état très-divisé, comme cela est du reste nécessaire pour son grillage (1 à 2 mm. de grosseur de grain). Elle est aussi intimement mélangée avec l'agent réducteur réduit en poudre.

La calamine (carbonate de zinc calciné) est réduite par l'oxyde de carbone avec une facilité relative. Aussi n'a-t-elle pas besoin, comme cela est nécessaire pour le zinc silicaté, d'être mélangée intimement avec le réducteur. Lorsqu'elle est soumise à la réduction dans des vases d'une capacité relativement grande (dans les mouffes), il suffit qu'elle offre, comme l'agent de réduction, une grosseur de grain variant du volume d'un pois à celui d'une noisette. Si au contraire elle est réduite dans des vases tubuliformes, dans des tubes (qui en comparaison des mouffes possèdent une faible capacité), elle a besoin, ainsi que l'agent de réduction, d'une pulvérisation poussée aussi loin que possible. Celle-ci est nécessaire aussi bien pour que les tubes fortement chauffés par le feu soient bien remplis,

que pour éviter des pertes de zinc. Ces dernières, en effet, sont dues en partie à ce que, vers la fin de la distillation, le vase où s'effectue celle-ci reste rempli de vapeurs de zinc, qui lors de l'extraction des résidus brûlent et sont perdues. Plus le contenu du vase a pu être fortement tassé, moins, évidemment, il peut rester de vapeurs de zinc, la quantité des résidus étant alors à la fin de la distillation relativement considérable.

Pour préparer le mélange de minerai et de charbon réducteur, on mélange simplement les deux éléments ensemble dans une auge ou sur le sol de l'usine, ou bien on moule ensemble les éléments préalablement broyés séparément, ou bien encore on les mélange dans des machines à pétrir l'argile. Ainsi, par exemple, à Angleur, en Belgique, on pulvérise ensemble les minerais et le charbon à une grosseur de grain de 1;5 mm. dans un moulin de *Vapart*.

Afin d'empêcher la production de poussière par le mélange lors de son chargement dans les vases et le refoulement de cette poussière par la pression des gaz qui se dégagent dans les tubes, on humecte légèrement avec de l'eau le mélange pulvérulent. Mais, avant le commencement de la distillation du zinc, cette eau doit être éliminée, parce que, sans cela, les vapeurs de zinc sont oxydées par la vapeur d'eau.

Vases pour la réduction.

Les *vases* dans lesquels a lieu la réduction offrent maintenant la forme de tubes cylindriques ou elliptiques ou de caisses prismatiques voûtées supérieurement (mouffles). Autrefois, on employait aussi, en Angleterre, des creusets. Ces vases doivent être faits d'une matière aussi réfractaire que possible. Les vapeurs de zinc qui s'en dégagent sont recueillies dans des récipients s'y rattachant, faits avec une matière moins réfractaire, et condensées en un liquide. Les gaz, qui se rendent dans les récipients avec les vapeurs de zinc et se composent principalement d'oxyde de carbone, sont conduits dans des dispositifs en communication avec les récipients et dans lesquels sont retenues les particules métalliques qu'ils ont entraînées ; ils sont ensuite envoyés dans la cheminée par des canaux ou des tubes.

La matière qui sert pour la confection des vases est un mélange d'argile réfractaire et de ciment, ou un mélange d'argile réfractaire, de ciment et de quartz. Dans un grand nombre d'usines, on mélange aussi du coke à l'argile.

Parmi les inconvénients que présente cette matière, les plus grands sont les suivants : L'argile est un mauvais conducteur de la chaleur, elle ne supporte pas de grandes variations de température, elle est attaquée par le mélange soumis à la réduction ainsi que par de hautes températures, elle n'est pas absolument compacte, mais renferme de nombreuses fissures et par suite de cela elle laisse dégager des vapeurs de zinc. C'est pour ces raisons que *Steger*¹ a recommandé l'emploi de mouffles faits avec des briques de magnésie.

Mais jusqu'à présent ces mouffles n'ont point été adoptés d'une manière définitive.

Le mélange d'argile réfractaire crue et d'argile réfractaire cuite ou de débris de vases ayant déjà servi, qui est actuellement employé, résiste d'autant mieux aux fondants que sa teneur en alumine est plus élevée en comparaison de celle en acide silicique. C'est pour cela qu'avec des charges basiques une addition à la

¹ *Preuss. Minist.-Zeitschr.*, 1894, p. 163.

pâte du moufle (dans la Haute-Silésie, par exemple) de quartz en grains grossiers n'a pas été trouvée convenable.

Dans la *Haute-Silésie*, on emploie pour la confection des vases de l'argile de Saarau, de Mirow et depuis quelque temps l'argile de Briesen, près Lettowitz (Moravie), qui se distingue par sa grande résistance au feu.

L'argile de Saarau offre d'après *Steger*¹, la composition suivante :

| | I. | II. |
|----------------------------------|-------|-------|
| Acide silicique | 49,00 | 50,41 |
| Alumine | 36,75 | 32,66 |
| Peroxyde de fer. | 0,80 | 3,23 |
| Chaux | — | 0,50 |
| Magnésie. | 0,56 | — |
| Potasse. | 0,41 | 1,56 |
| Soude. | 0,37 | — |
| Perte à la calcination | 11,87 | 11,64 |

Il y a 14 p. 100 de l'acide silicique sous forme de sable.

L'argile de Mirow est composée comme il suit² :

| | I. | II. |
|----------------------------------|-------|-------|
| Acide silicique | 65,39 | 66,62 |
| Alumine | 22,72 | 20,82 |
| Peroxyde de fer. | 0,91 | 1,94 |
| Chaux. | — | 0,51 |
| Magnésie. | 0,23 | 0,64 |
| Potasse | 0,86 | 2,20 |
| Soude. | 1,84 | — |
| Perte à la calcination | 7,77 | 6,17 |

Il y a 37 p. 100 de l'acide silicique sous forme de sable.

L'argile de Briesen, près Lettowitz, en Moravie, a, d'après les analyses de *Bischof*³ et de *Hecht*⁴, la composition suivante :

| | Bischof | Hecht | Hecht |
|----------------------------------|--------------|---------------|---------------|
| Acide silicique | 44,88 | 44,87 | 45,11 |
| Alumine. | 39,93 | 39,76 | 39,68 |
| Peroxyde de fer. | 0,99 | 1,14 | 1,25 |
| Chaux | 0,21 | 0,76 | 0,07 |
| Magnésie | 0,08 | traces | traces |
| Potasse | 0,52 | 0,67 | 0,66 |
| Perte à la calcination | 13,03 | 12,95 | 13,24 |
| | <u>99,64</u> | <u>100,15</u> | <u>100,01</u> |

Dans cette argile, il n'y a que 0,25 p. 100 de l'acide silicique sous forme de sable.

¹ *Eisen und Metall.*, 1888, p. 53.

² *Steger*, *loc. cit.*

³ *Steger*, in *Zeitschr. d. Oberschles. Berg- und Hüttenm. Vereins*, 1888, p. 133.

⁴ *Thonindustrie-Zeitung*, 1888, n° 22.

Les bonnes sortes d'argiles employées en *Belgique* pour la confection des tubes sont composées comme il suit :

| | Argile d'Audenne | Argile de Namur | Argile de Natoye | Argile de Natoye riche en acide silicique |
|---------------------------|---------------------|--------------------|---------------------|---|
| Acide silicique. | 54 | 63 | 71 | 76 |
| Alumine. | 26 | 24 | 20 | 18 |
| Peroxyde de fer | 2 | 1 | 2 | traces |
| Chaux | — | 1 | — | — |
| Eau | 20 | 11 | 7 | 6 |

Les argiles de Woodbridge ou d'Amboy (Etat de New-Jersey) et de Cheltenham, près Saint-Louis (Etat de Missouri), employées aux *Etats-Unis de l'Amérique du Nord* présentent la composition suivante ¹ :

| | Woodbridge | | Cheltenham | |
|---------------------------|------------|-------|------------|-------|
| | I | II | I | II |
| Perte au feu. | 16,36 | 16,27 | 14,65 | 14,62 |
| Alumine. | 37,32 | 37,01 | 30,08 | 30,47 |
| Acide silicique | 42,85 | 42,83 | 50,19 | 50,16 |
| Peroxyde de fer. | 1,18 | 1,04 | 2,79 | 2,48 |
| Chaux | 1,48 | 1,41 | 1,31 | 1,51 |
| Magnésie. | 0,41 | 0,46 | 0,47 | 0,29 |
| Potasse | 0,76 | 0,85 | 0,65 | 0,97 |

Des analyses plus récentes d'argiles américaines ont donné les résultats suivants ² :

| | I | II |
|---------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | Argile de Saint-Louis | Argile de Perth Amboy |
| Acide silicique. | 50,80 | 46,90 |
| Alumine. | 31,53 | 35,90 |
| Peroxyde de fer | 1,92 | 1,10 |
| Potasse | 0,40 | 0,28 |
| Soude. | — | 0,16 |
| Acide titanique | 1,50 | 1,30 |
| Eau | 13,80 | 14,30 |

Dans le n° 1, 12,70 p. 100 de l'acide silicique se trouvaient à l'état libre sous forme de quartz, dans le n° II il y en avait 6,40 p.100 sous cette forme.

On peut rendre l'argile plus riche en acide silicique en y ajoutant du quartz, et plus riche en alumine en y ajoutant de l'argile schisteuse.

Lorsqu'on a affaire à des minerais riches en quartz, on ajoute à l'argile une certaine quantité de quartz (jusqu'à 10 p. 100), avec des minerais basiques il est au contraire convenable d'employer une argile aussi pauvre que possible en quartz ou de rendre l'argile pauvre en quartz par une addition d'argiles très riches en alumine (argiles schisteuses). Comme le mélange à réduire est ordinairement

¹ *Berg- u. Hüttenm. Jahrbuch d. Akademien zu Leoben, Przibram u. Schemnitz*, t. XXVII. Wien 1879.

² *Engin. and Min. Journal*, 25 nov. 1893 ; *The Mineral Industry*, 1893, p. 650.

basique, on emploiera dans la plupart des cas pour la confection des vases une matière aussi riche que possible en alumine et aussi pauvre que possible en acide silicique.

Pour préparer la matière réfractaire, on dessèche une partie de l'argile préalablement épurée, et on en calcine une autre partie (ciment). L'argile sèche et l'argile calcinée, de même que les autres matières qui doivent encore être ajoutées, telles que les débris de vieux vases nettoyés avec soin, et éventuellement le coke, le quartz et le sable, sont d'abord moulues (ordinairement à l'aide de moulins à meules verticales), puis humectées avec de l'eau et ensuite mélangées ensemble. Le mélange est effectué à l'aide de machines à pétrir ou bien les masses sont pelletées et piétinées. On laisse aussi pourrir l'argile piétinée pendant un certain temps (4 à 6 semaines).

Les proportions dans lesquelles sont mélangées les différentes matières varient avec la qualité de celles-ci. Aux usines près Engis (Belgique), le mélange s'est composé pendant longtemps de 18 parties de coke, 30 parties d'argile crue, 27 parties d'argile cuite, 15 parties de débris de tubes et 10 parties de sable. Dans les usines du Rhin, on ajoute 10 p. 100 de coke. — Dans un grand nombre d'usines de la Belgique et de l'Espagne (Société asturienne, Province de Santander), on ajoute de grandes quantités de quartz ou de sable à l'argile riche en quartz, de sorte que les vases se composent principalement d'acide silicique. Cependant, ce dernier offre aux fondants une moins grande résistance que l'alumine. Mais il se comporte bien au feu, laisse bien passer la chaleur et permet de donner aux vases des parois plus minces que lorsqu'on emploie l'argile.

Dans les usines de la Haute-Silésie, les moufles sont faits avec 35 à 45 p. 100 d'argile crue (de Saarau, de Lettowitz, de Szczakowa) et 55 à 65 p. 100 de ciment ou de débris de moufles nettoyés. Avec l'argile de Lettowitz (Moravie), dont la composition a été indiquée précédemment, ainsi qu'avec l'argile schisteuse de Neurode, dont la teneur en alumine va jusqu'à 44 p. 100, on peut fabriquer des vases (moufles) avec 45 p. 100 d'alumine et 53 p. 100 d'acide silicique, lesquels peuvent supporter des températures de 1800° au moins¹.

L'argile schisteuse de Neurode, présente, d'après Steger², la composition suivante :

| | I. | II. |
|---------------------------|-------|--------|
| Alumine | 36,30 | 35,70 |
| Acide silicique. | 38,94 | 38,29 |
| Sable. | 4,90 | 4,40 |
| Magnésie | 0,19 | — |
| Chaux | 0,19 | traces |
| Peroxyde de fer | 0,46 | 1,01 |
| Potasse | 0,42 | 1,11 |
| Perte au feu. | 17,78 | 19,49 |

Cette argile extraordinairement réfractaire est cuite deux fois et purifiée après chaque cuisson. Ces schistes cuits résistent très-bien dans la pâte des moufles.

Aux Etats-Unis de l'Amérique du Nord, on prépare la pâte des moufles avec 1/2 partie d'argile crue et 1/2 partie de ciment.

¹ Steger, *Eisen und Metall.*, 1888, p. 66.

² *Loc. cit.*, p. 53.

Les débris des tubes belges offrent, d'après *Degenhardt*¹, la composition suivante :

| | Débris bleus. | Débris blancs. |
|---------------------------|---------------|----------------|
| Acide silicique | 41,13 | 50,10 |
| Alumine | 35,48 | 38,28 |
| Peroxyde de fer | 2,84 | 3,42 |
| Oxyde de zinc | 21,47 | 6,10 |
| Chaux | 0,92 | 1,13 |
| Magnésie | 0,47 | 0,73 |
| Oxyde de manganèse . | 0,37 | 0,41 |

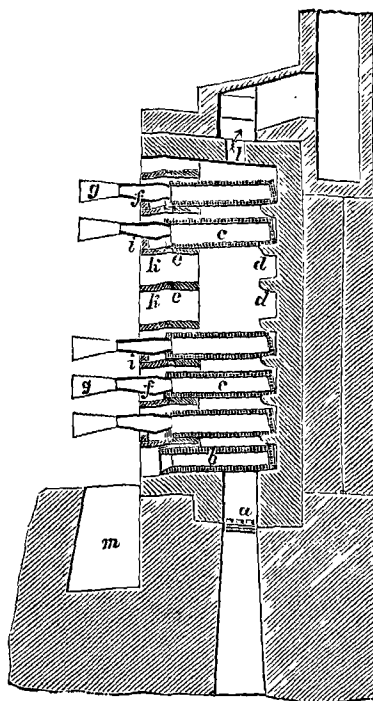


Fig. 47. — Four belge pour la réduction des minerais de zinc ; coupe verticale d'avant en arrière.

Les récipients, qui dans le mode actuel de distillation du zinc présentent la forme de tubes cylindriques, coniques ou renflés ou de boîtes prismatiques voûtées supérieurement, sont faits avec une matière moins réfractaire que les vases distillatoires. Dans plusieurs localités, on les fabrique avec parties égales d'argile crue et d'argile cuite ou de tessons de moules ou de tubes ayant déjà servi.

Aux récipients proprement dits s'adaptent, en vue de la séparation des particules métalliques entraînées par les gaz, des ballons ou allonges en tôle ou des boîtes prismatiques en argile, qui quelquefois sont munies d'une grille (*grille de Kleemann*). Ces boîtes prismatiques sont en communication avec des conduits tubulaires ou

¹ Steger, *loc. cit.*, p. 53.

des canaux conduisant les gaz dans la cheminée ou dans d'autres dispositifs destinés à recueillir les particules métalliques qui se trouvent encore dans les gaz.

La forme des fours varie avec la forme et la grandeur des vases distillatoires. On nomme *fours belges* ceux dont les vases sont des tubes horizontaux à section circulaire ou elliptique, *fours carinthiens* ceux dont les tubes sont verticaux, *fours anglais* ceux dont les vases sont des creusets et *fours silésiens* ceux dont les vases sont des moufles.

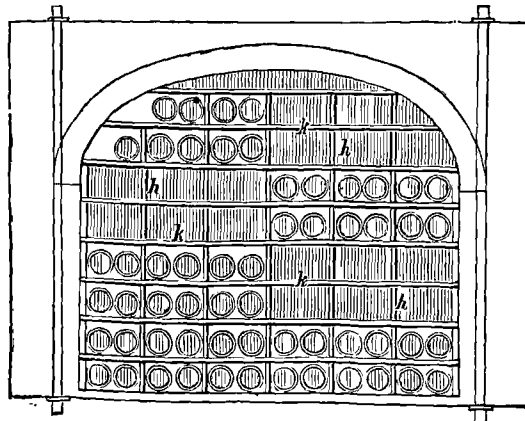


Fig. 48. — Four belge ; coupe verticale et transversale.

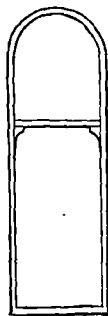


Fig. 49. — Moufle silésien ; coupe verticale par l'extrémité antérieure.

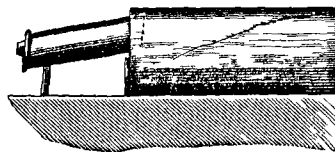


Fig. 50. — Moufle silésien avec récipient cylindrique.

Les *fours anglais* et les *fours carinthiens* ne sont plus du tout employés et ils n'ont plus, par suite, qu'un intérêt historique. Pour cette raison, ils ne doivent être l'objet que de considérations générales. Les fours belges et silésiens, ainsi qu'une variété des premiers, les fours belges-silésiens, ont au contraire besoin d'une description détaillée.

On donne aux *tubes des fours belges* à section circulaire un diamètre intérieur de 15 à 25 cm. et une longueur de 1 m. à 1 m. 45. Dans les tubes à section elliptique le grand axe a intérieurement 20 à 22 cm. de longueur, le petit axe 16 à 18 cm. L'épaisseur de la paroi s'élève à 3 cm. La longueur est limitée, parce que le tube n'est soutenu qu'à ses deux extrémités et qu'il doit supporter son propre poids

et celui de la charge qu'il renferme sans se courber ou se briser. Ils reposent par l'une de leurs extrémités sur les consoles dont est munie la paroi postérieure du four, et par l'autre extrémité sur des plaques d'argile établies dans la paroi antérieure de ce dernier, et ils sont inclinés vers cette paroi, afin qu'on puisse les vider commodément et en retirer les masses liquides. Un four belge à grille horizontale avec ses tubes ainsi disposés est représenté par les figures 47 et 48.

c, c sont les tubes, *f, f* les récipients, *g, g* les allonges en tôle adaptées dans ces derniers ; *d, d* sont les consoles de la paroi postérieure et *e, e* les plaques d'argile de la paroi antérieure, sur lesquelles reposent les tubes. *h, h* sont des plaques de fonte adaptées dans le prolongement des plaques d'argile. *i, i* sont des briques sur lesquelles s'appuient les récipients. La flamme produite sur la grille *a* contourne les tubes, en montant dans la cuve du four pour en sortir finalement par *l* et se rendre ensuite dans la cheminée.

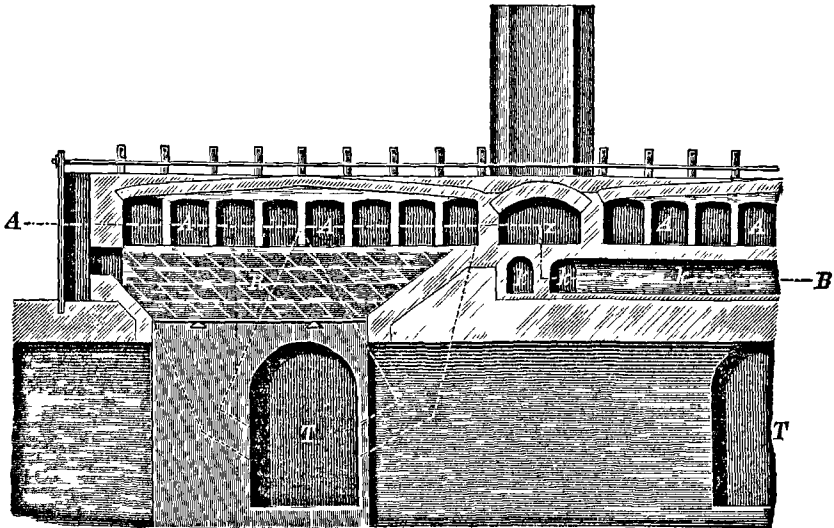


Fig. 51. — Four silésien ; coupe longitudinale suivant la ligne CD de la figure 52.

Les tubes sont placés les uns au-dessus des autres en 5 à 8 séries, de façon que la majeure partie de leur surface soit enveloppée par la flamme. Les fours sont soit des fours simples avec une seule cuve, soit des fours dits doubles avec deux cuves, qui sont séparées par une cloison verticale.

Les *mouffles des fours silésiens* (ou des *fours belges-silésiens*) ont la forme de boîtes prismatiques voûtées supérieurement, comme le montre la figure 49, qui représente la coupe verticale d'un moufle par son extrémité antérieure. L'extrémité postérieure est toujours fermée, tandis que l'antérieure ne l'est que pendant le travail, sa moitié inférieure étant fermée par une plaque d'argile et sa moitié supérieure par l'une des extrémités du récipient (ou par une plaque munie d'une ouverture pour recevoir ce dernier). Le récipient s'appuie sur un support, qui repose lui-même sur des consoles.

Un moufle avec récipient cylindrique est représenté par la figure 50. Depuis

quelque temps, on emploie dans la Silésie supérieure des récipients de forme prismatique.

La hauteur des moufles ne dépasse pas 65 cm. (ordinairement 60 cm.) ; leur largeur varie de 14 à 17 cm. La longueur oscille entre 1^m et 2^m,15. Si le moufle ne s'appuie que par ses deux extrémités, on ne lui donne pas plus de 1^m,20 de longueur. Un grand moufle silésien peut contenir en moyenne 100 kilogr. de minerai calciné.

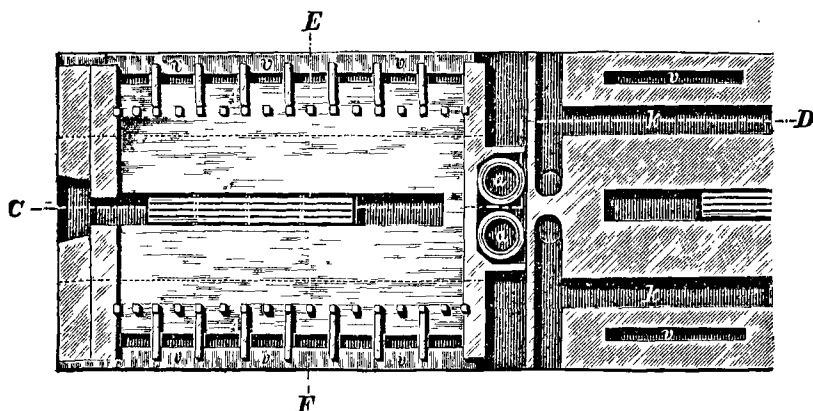


Fig. 52. — Four silésien ; coupe horizontale suivant la ligne AB de la figure 51.

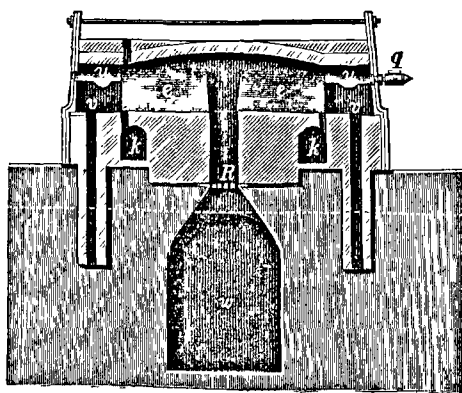


Fig. 53. — Four silésien ; coupe transversale suivant EF de la figure 52.

La disposition d'un four silésien avec foyer à grille et flamme renversée (de l'ancien type dit four belge-silésien) est mise en évidence par les figures 51 à 55. La figure 51 représente une coupe longitudinale suivant CD, la figure 52 une coupe horizontale suivant AB et la figure 53 une coupe transversale suivant EF.

e, e sont les moufles qui sont rangés au nombre de 16 des deux côtés de la grille R. Deux fours avec 32 moufles chacun sont réunis dans un même massif.

La flamme montant de la grille R enveloppe les moufles *e, e* et passe ensuite par le rampant qui se trouve dans la sole du four dans les canaux *k, k*, qui conduisent les gaz à la cheminée. *z* est un four pour la calcination de la calamine ou

pour la refonte du zinc. *v, v* sont les canaux, par lesquels sont déversés dans les caves *T, T* les résidus de la distillation restés dans les mouffles ; ces caves communiquent avec la voûte principale *w*, qui s'étend parallèlement au grand axe du four. *u, u* sont les récipients des mouffles et *q, q* les allonges en tôle qui y sont adaptées. Le zinc se rassemble dans la partie renflée de ces récipients et, après enlèvement de l'allonge, il en est extrait de temps en temps et recueilli dans une cuiller en fer placée devant le récipient.

Chaque groupe de deux récipients se trouve dans une niche, dans laquelle fait saillie (de 5 cm.) l'extrémité antérieure des mouffles correspondants. Les niches, qui sont au nombre de 8 sur chacun des longs côtés de la grille sont séparées l'une de l'autre par la cloison *A*. L'ouverture des deux mouffles dans la niche est représentée par la figure 54 à une échelle un peu plus grande. *t, t* sont les supports sur lesquels s'appuie l'extrémité postérieure des récipients. L'extrémité antérieure de ceux-ci repose sur châssis en fer également représenté à une plus grande échelle par la figure 55. Ce châssis ferme les niches supérieurement, tandis que inférieurement elles sont fermées par la porte *y*.

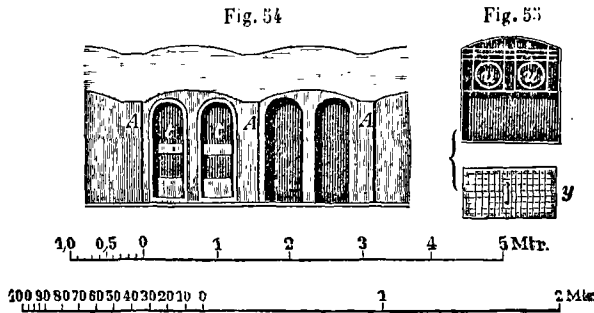


Fig. 54. — Four silésien ; coupe verticale et transversale par l'extrémité antérieure des mouffles.
 Fig. 55. — Four silésien ; coupe verticale et transversale par l'extrémité antérieure de deux récipients.

Dans un grand nombre d'usines, on établit aussi l'une au-dessus de l'autre plusieurs séries de mouffles (jusqu'à trois). La figure 56 représente un pareil four avec chauffage au gaz et 3 séries de mouffles superposées ; ce four contient en tout 50 à 55 mouffles et est en usage dans les Provinces rhénanes.

m, m sont les mouffles. Les deux séries supérieures reposent sur des banquettes en argile très réfractaires. *v, v* sont les récipients pour recueillir le zinc. Le gaz pour le chauffage arrive, du générateur non visible dans le dessin, par le canal *a* dans le canal vertical *b*, où il se mélange avec l'air nécessaire pour sa combustion, lequel pénètre par les canaux *l, l* dans le canal *c* et de celui-ci il se rend en *b* par le canal *d*.

La flamme monte jusqu'à la voûte du laboratoire, puis elle se renverse et s'échappe par les ouvertures *e* dans le canal *f*, duquel, par *g*, elle se rend dans le canal *h* et ensuite dans le canal *i* conduisant à la cheminée. En traversant le canal *h*, elle enveloppe les canaux adducteurs de l'air *l, l*, dans lesquels est réchauffé l'air destiné à la combustion des gaz de chauffage.

On employait autrefois en Angleterre¹ comme vases distillatoires de grands

¹ Percy, *Traité de métallurgie*, t. V, p. 452, Paris 1867.

creusets, qui étaient faits avec un mélange de 7 parties d'argile de Stourbridge, première qualité, 5 parties de la même argile de deuxième qualité, 3 parties de débris de pots de verrerie et 6 parties de tessons de vieux creusets à zinc. Ces creusets se distinguaient par leur longue durée. Ils recevaient chacun 167 kilogr. de blende grillée, et étaient placés dans un four offrant la disposition d'un four à verre ou à couleurs bleues. Les vapeurs de zinc dégagées lors de la distillation passaient, par une ouverture pratiquée dans le fond du creuset, dans un tube vertical descendant. Elles se condensaient dans ce dernier et tombaient goutte à goutte dans un récipient en tôle placé au-dessous de son extrémité inférieure. C'était, par conséquent, une *distillation per descensum*.

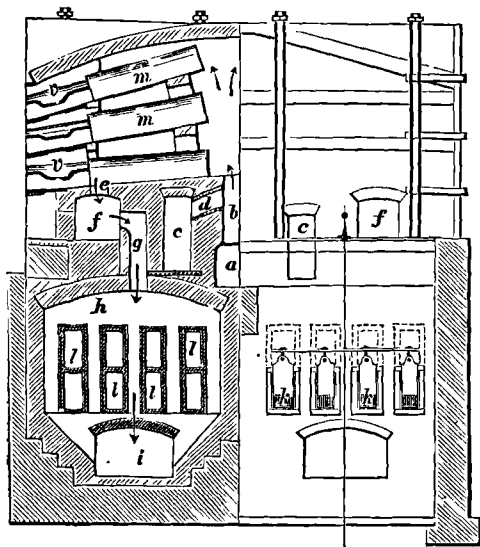


Fig. 56. — Four silésien avec trois séries de moules superposées et chauffage au gaz.

La disposition du creuset avec son tube condenseur est mise en évidence par la figure 57. La charge était introduite par l'ouverture supérieure du creuset, après enlèvement du couvercle qui la fermait. On atteignait cette ouverture par des ouvraux ménagés dans la couverture du four et qui pouvaient être fermés. Le tube abducteur des vapeurs de zinc était en tôle et composé de deux parties *b* et *c*. La partie supérieure *b* reposait, par l'intermédiaire d'un anneau en tôle l'entourant, sur la croix en fer *d*, qui était rivée aux tiges de fer verticales *f*, *f* passant dans les glissières *e*, *e*, munies de vis de pression ; les tiges pouvaient être élevées ou abaissées et maintenues à la hauteur désirée au moyen de vis.

En remontant les tiges, on adaptait exactement à l'ouverture du creuset la partie supérieure du tube qui portait un collet à son extrémité. On introduisait la partie supérieure du tube dans l'inférieure et on fixait ce dernier en lui donnant un tour. Au-dessous du tube inférieur se trouvait un récipient en tôle pour recevoir le zinc.

La figure 58 représente la disposition d'un four anglais. *e* sont les creusets, qui, au nombre de 6, sont placés sur des banquettes des deux côtés du foyer à

grille *a*. Après avoir enveloppé les creusets, les gaz du foyer passent par les ouvertures *g*, ménagées dans la voûte du laboratoire, dans la cheminée. *b* est la porte pour le chargement du combustible. Les creusets sont introduits dans le four par les ouvertures *m, m*, qui pendant le travail sont fermées par des murs grossiers en briques mobiles. Dans ces murs se trouvent des regards *c, c*, que l'on peut fermer avec des briques mobiles, ainsi que l'ouverture du foyer *b* déjà mentionnée, laquelle est maintenue close pendant le travail au moyen d'une pelletée de charbon. Les regards *c, c* servent pour boucher les fentes qui peuvent se produire dans les creusets faisant face au foyer. Le chargement des creusets a lieu par les ouvertures *h*, qui pendant le travail sont fermées par les briques *i*. Les gaz du foyer passent dans le rampant *g* par une autre ouverture, au-dessus de laquelle se trouve une plaque mobile *l*, qui permet de rétrécir ou d'élargir le rampant, afin de régler le tirage. *f* est le tube pour l'entraînement des vapeurs de zinc, *p* le récipient en tôle destiné à recevoir le zinc condensé.

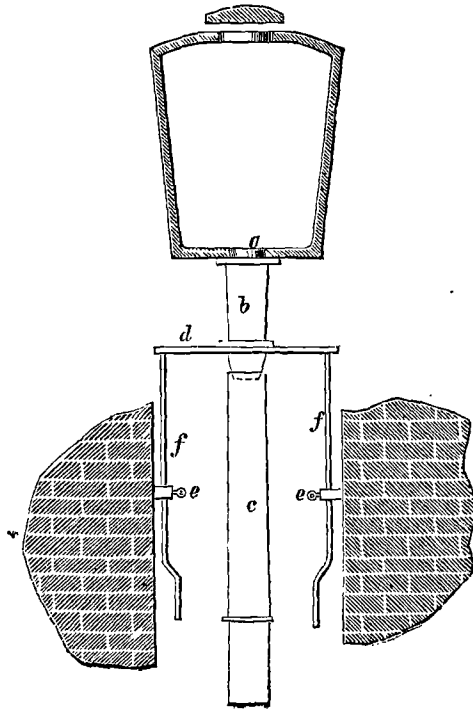


Fig. 57. — Extraction du zinc par la méthode anglaise ; creuset avec son tube condenseur.

Les résidus de la distillation sont retirés par l'ouverture qui se trouve au fond du creuset.

Les fours anglais nécessitant une grande dépense de combustible — on employait pour la préparation de 1 tonne de zinc 22 à 27 tonnes de houille — ont été tout à fait abandonnés et remplacés par des fours belges ou silésiens.

En Carinthie¹ (Delach, près Greifenburg), on employait au commencement de ce siècle comme vases distillatoires de petits tubes verticaux. Ceux-ci étaient fermés à leur extrémité supérieure, plus large que l'inférieure, et ils débouchaient par cette dernière dans un ajutage tubuliforme, par lequel les vapeurs de zinc se rendaient dans un récipient commun, où elles se condensaient. Le fond de ce récipient était formé par une plaque de fer, sur laquelle le zinc tombait goutte à goutte. Les tubes étaient placés au nombre de 48 dans un four à réverbère; ils avaient une longueur de 1 mètre et leur diamètre était égal à 114 mm. à l'extrémité supérieure et à 82 mm. à l'extrémité inférieure. On n'y chargeait que 2,5 à 3 kilogr. de minerai et on remplissait de petits morceaux de charbon l'espace restant libre dans la partie supérieure du tube (101 mm. de hauteur).

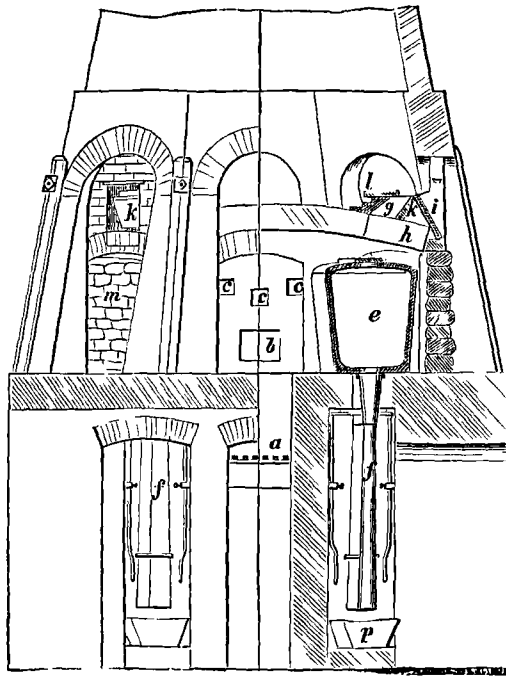


Fig. 58. — Four anglais.

Ce mode de distillation étant très coûteux, il a été abandonné depuis longtemps.

Dans ces derniers temps, des tubes verticaux de plus grand diamètre (destinés au traitement de minerais de zinc plombifères) ont été proposés par Chenhall², Binon et Grandfls³, Keil⁴ et Grützner et Köhler⁵.

¹ Hollander, *Tagebuch einer metallur. Reise*, Nuremberg 1824, p. 273 ; Percy, *Traité de métallurgie*, t. V, p. 501.

² *Oesterr. Zeitschr.*, 1880, p. 462.

³ *Dingler's Journal*, t. CCXXXV, p. 222 ; *Oesterr. Zeitschr.*, 1881, p. 323.

⁴ *Berg- u. Hüttenm. Zeitung*, 1888, p. 116.

⁵ Brevet allemand n° 58 026, du 23 sept. 1889.

Le four de *Binon et Grandfils*, qui est représenté par la figure 59, possède de pareils tubes, dont le fonctionnement est continu ; ces tubes sont munis à l'extrémité supérieure de récipients pour recueillir le zinc et à leur extrémité inférieure d'une ouverture pour retirer les résidus de la distillation et recueillir ou percer le plomb.

D est le tube, ayant 2^m,40 de longueur et 40 cm. de largeur. Il repose dans une rigole en fonte E remplie d'argile, qui est venue de fonte avec l'extrémité supérieure de l'ajutage F, en forme de botte. L'extrémité supérieure du tube, par laquelle la charge est introduite, peut être fermée par le couvercle *b*. K est le récipient conique destiné à recueillir les vapeurs de zinc. Il y a dans un four 12 à 16 de ces tubes. Ceux-ci reposent par l'intermédiaire de leur ajutage dans des boîtes en fonte F, qui sont elles-mêmes supportées par le pilier en maçonnerie G. Ils sont chauffés au moyen de gaz, qui est brûlé dans les carnaux II par de l'air réchauffé.

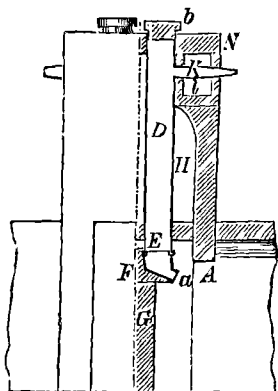


Fig. 59. — Four de Binon et Grandfils pour le traitement des minerais de zinc plombifères.

Il n'est rien parvenu à la connaissance de l'auteur relativement aux résultats économiques de la distillation du zinc dans ces tubes ; il ne sait pas non plus s'ils ont été adoptés définitivement.

Considérations générales sur le procédé de réduction.

Il résulte des indications précédentes que la réduction des minerais de zinc est effectuée avec une grande dépense de combustible et de main-d'œuvre, dans des vases relativement petits et de durée limitée, qui ne permettent pas un travail continu et sont coûteux à fabriquer. Si l'on considère, en outre, que le rendement en zinc est défavorable (70 à 90 p. 100 de la teneur du minerai), les pertes en zinc pouvant s'élever dans le cas le plus favorable (avec des minerais riches) à 10 p. 100 de la teneur des minerais, mais pouvant aussi aller (avec des minerais pauvres) jusqu'au-delà de 30 p. 100, le procédé actuel d'extraction du zinc, comparé aux procédés d'extraction des métaux non volatils par réduction à l'aide de la voie sèche, doit être considéré comme extrêmement imparfait. Ces pertes en zinc sont dues à différentes causes : il reste du zinc dans les résidus ; il reste des vapeurs de zinc dans les vases à la fin de la distillation et ces vapeurs brûlent lorsqu'on retire les résidus ; la condensation des vapeurs de zinc est

incomplète ; des vapeurs de zinc se dégagent des vases lorsque ceux-ci perdent leur imperméabilité ; il reste du zinc sous forme d'aluminate dans les parois des vases distillatoires. Par suite des défauts qui viennent d'être signalées, des minerais pauvres ne peuvent pas en général être soumis à ce mode de traitement.

On comprend donc que les métallurgistes se soient efforcés de remplacer le travail discontinu dans des vases par un travail continu dans des fours à cuve. Mais toutes les tentatives faites dans cette direction ont donné sans exception des résultats défavorables, tant qu'elles ont eu pour objet l'extraction de zinc métallique. En présence de la difficulté de la condensation du zinc de vapeurs qui sont fortement diluées par des gaz de combustion et l'azote atmosphérique, comme cela arrive avec les vapeurs de zinc obtenues dans des fours à cuve, il n'est même pas probable, dans l'état actuel de la technique et de la science, que le problème de l'extraction directe du zinc dans des fours à cuve puisse être résolu d'une manière satisfaisante. Mais avec des minerais pauvres en zinc on pourra préparer dans des fours à cuve ou à réverbère des produits intermédiaires riches en zinc (mélange de zinc pulvérulent et de petites quantités d'oxyde de zinc, ou oxyde de zinc), qui devraient fournir une matière convenable pour la distillation dans des vases en vue de l'extraction de zinc.

En présence du manque d'avenir de l'extraction directe du zinc dans des fours à cuve, ainsi que dans des fours à réverbère, on s'est efforcé pendant ces vingt dernières années de perfectionner dans sa forme le procédé de réduction du zinc usité jusque-là et l'on est arrivé à de bons résultats. Ces perfectionnements consistent principalement dans l'emploi du chauffage au gaz, dans l'agrandissement des fours, dans l'amélioration de la matière réfractaire des vases et l'accroissement de la compacité de leurs parois par pression hydraulique, dans l'amélioration des dispositifs pour la condensation des vapeurs de zinc et pour l'élimination du zinc condensé dans les récipients ; on a aussi adopté des dispositions permettant de recueillir le zinc non condensé et d'éliminer les gaz de la fumée des ateliers des usines.

Nous n'avons donc à nous occuper que du seul mode d'extraction du zinc par voie sèche pratiqué jusqu'ici, c'est-à-dire de la *distillation dans des vases*, lesquels sont :

- 1° Des *tubes horizontaux*, dans la *méthode belge*, et
- 2° Des *moufles* dans la *méthode silésienne*.

La distillation dans des creusets ou méthode anglaise, dont nous avons donné précédemment une idée générale, ainsi que la distillation en tubes verticaux ou méthode carinthienne ne sont plus maintenant employées et ne doivent pas pour cette raison être décrites plus longuement.

Comparaison des procédés de distillation en tubes et en moufles.

Les différences que présentaient autrefois la distillation dans des tubes et la distillation dans des moufles ont à peu près disparu depuis l'emploi du chauffage au gaz. Il y a des contrées où la distillation en tubes est effectuée avec les mêmes avantages que dans des moufles (Provinces rhénanes, Westphalie, Belgique).

Mais tant qu'on s'est servi pour la distillation du zinc des foyers à grilles ordinaires, le choix de tubes ou de moufles dépendait principalement de la nature de la houille. La distillation en tubes exigeait des charbons à longue flamme, tandis que la distillation en moufles pouvait être effectuée avec des

houilles à courte flamme (et naturellement aussi avec des houilles à longue flamme). Ce n'est que dans ces derniers temps qu'il a été possible, en donnant aux grilles une disposition particulière, d'employer aussi du combustible à courte flamme pour le chauffage des tubes. Ainsi, aux États-Unis de l'Amérique du Nord, en brûlant de l'antracite à courte flamme sur des grilles de *Wetherill* (qui représentent des plaques de fer avec ouvertures coniques) et soufflant sous celles-ci de l'air réchauffé, on obtient une longue flamme tout à fait convenable pour le chauffage des tubes. C'est pour cela que dans les contrées où l'on avait de la houille à courte flamme, comme dans la Haute-Silésie, les mouffles furent employés dès le principe, tandis que dans les pays où l'on disposait de houilles à longue flamme (houilles grasses), comme dans les Provinces rhénanes, la Westphalie, la Belgique, on se servait aussi bien de tubes que de mouffles. Par suite de l'introduction du chauffage au gaz, du chauffage au demi-gaz et des grilles de *Wetherill* mentionnées plus haut, le choix des vases distillatoires est devenu indépendant de la nature du combustible.

Comme les tubes ne sont soutenus qu'en deux points et qu'ils sont exposés tout entiers au feu, ils ont l'inconvénient de durer moins longtemps que les mouffles et ils exigent par suite une dépense plus grande en matière réfractaire et une meilleure qualité pour celle-ci. En outre, leur capacité est plus petite que celle des mouffles, de sorte qu'ils doivent être chargés et vidés plus souvent que ces derniers. Pour cette raison et aussi à cause de leur disposition en nombreuses séries superposées, ils exigent pour leur service des ouvriers plus habiles que pour celui des mouffles, de sorte que leur emploi demande une dépense de travail plus grande que celle qui est nécessaire pour les mouffles. Avec le chauffage au moyen de foyers à grille, ils exigent moins de combustible que ces derniers. Lorsqu'on emploie le chauffage au gaz avec réchauffement de l'air comburant ou de ce dernier et du gaz, il n'y a plus de différence dans la consommation de combustible, surtout si plusieurs séries de mouffles sont superposées.

Comme les tubes ont un faible diamètre et qu'ils sont placés librement dans le feu, la chaleur pénètre plus rapidement dans leur intérieur que cela n'a lieu pour les mouffles. Ils conviennent donc particulièrement pour des minerais difficilement réductibles, exigeant une très haute température, comme c'est le cas pour les silicates du zinc.

Comme avec leur faible capacité, il est facile d'y tasser fortement la charge ils conviennent bien pour des minerais réduits en poudre fine, comme, par exemple, la blende grillée.

Les tubes sont moins convenables pour le traitement de minerais pauvres que pour celui de minerais riches. Les minerais pauvres exigent en effet plus de temps pour leur réduction que les minerais riches et ils conviennent par suite principalement pour les mouffles, dans lesquels les minerais restent deux fois plus de temps que dans les tubes. Ainsi, par exemple, en Belgique, des minerais avec une teneur en zinc au-dessous de 35 à 40 p. 100, ne peuvent plus être traités avantageusement dans des tubes, tandis que dans la Haute-Silésie des minerais tenant 12 p. 100 de zinc peuvent encore être traités avec avantage dans des mouffles.

Depuis l'introduction du chauffage au gaz et aussi depuis que l'on a disposé les mouffles en plusieurs séries superposées, il n'est plus possible de donner des indications applicables à tous les cas relativement à la préférence à accorder aux tubes ou aux mouffles. En Belgique, on emploie des tubes, par exemple, à Angleur, à Corpha-

lie, à Saint-Léonard, et des moufles à Flône et à Valentin Cocq. Dans les Provinces rhénanes, on se sert de tubes à Mühlheim sur le Rhin et à Moresnet, et de moufles à Borbeck, à Hamborn près Oberhausen et à Stolberg. En Westphalie, on n'emploie plus maintenant que des moufles. Dans la Silésie supérieure, on se sert exclusivement de moufles pour la distillation du zinc, en Espagne et aux États-Unis de l'Amérique du Nord on n'emploie que des tubes.

Des minerais très difficilement réductibles, comme le zinc silicaté, seront toujours traités dans des tubes, tandis qu'on se servira de moufles pour le traitement de minerais pauvres en zinc. Des minerais réduits en poudre fine, ainsi que des *minerais riches en zinc*, seront toujours traités dans des tubes ou de *petits moufles* (dits moufles belges-silésiens) disposés en plusieurs séries superposées, si l'on a à sa disposition de bonne matière réfractaire peu chère, ainsi que des ouvriers habiles ; mais s'il n'en est pas ainsi leur traitement sera effectué dans de grands moufles.

Les minerais en gros grains peuvent être traités aussi bien dans des moufles que dans des tubes. La préférence à accorder à l'un ou à l'autre de ces vases dépend de la teneur en zinc des minerais. Si ces derniers sont peu riches, il sera mieux de les traiter dans des moufles (silésiens), si au contraire leur teneur est élevée il sera préférable de choisir des tubes ou des petits moufles disposés en séries superposées.

La limite jusqu'à laquelle peut descendre la teneur en zinc des minerais pour que le traitement de ceux-ci puisse encore être effectué avec avantage dépend, abstraction faite du prix du zinc, de la main-d'œuvre, du prix des charbons et de celui des matières réfractaires. La dépense en charbon est la plus élevée, vient ensuite celle de la main-d'œuvre et en troisième ligne celle en matières réfractaires. Ainsi, les frais de distillation d'une tonne de minerai (grillé) dans des fours avec plusieurs petits moufles superposés se répartissent d'après *Lynen*¹, en prenant pour base les conditions moyennes des pays rhénans, de la manière suivante :

| | |
|-------------------------------|---------------------|
| Charbon | 18 ^f ,75 |
| Main-d'œuvre | 15,00 |
| Matière réfractaire | 7,50 |
| Entretien et divers | 8,75 |

Comme on l'a déjà dit, des minerais avec une teneur en zinc de beaucoup inférieure à 40 p.100 ne peuvent plus, en Belgique, être traités avec avantage (dans des tubes), tandis que dans la Haute-Silésie on peut encore traiter (dans des moufles) des minerais (calamine) avec 11 à 12 p. 100 de zinc.

Comme le coût du charbon constitue la principale dépense de l'extraction du zinc, on établit toujours les usines à zinc dans le voisinage des mines de houille, et l'on transporte les minerais près de celle-ci, mais non le charbon près des gisements de minerais. Pour 1 partie en poids de zinc, on consomme 4 à 10 parties de houille.

1. Distillation du zinc dans des tubes horizontaux ou extraction du zinc par la méthode belge.

Ce mode de distillation est, comme on l'a déjà dit, pratiqué dans des fours à cuve munis des tubes horizontaux inclinés. Les vapeurs de zinc sont condensées dans des récipients de forme conique adaptés aux tubes et pourvus d'allonges.

¹ *Zinkdestillirofen mit gemeinsamer Condensationskammer*. Londres 1893.

Tubes

Les tubes à *section circulaire* ont un diamètre intérieur de 15 à 35 cm., avec une longueur intérieure de 1 m. à 1^m,30 et une épaisseur de paroi de 20 à 40 mm. Aux tubes à *section elliptique*, on donne comme longueur intérieure au grand axe 20 à 22 cm. et au petit axe 16 à 18 cm. La longueur intérieure s'élève dans ce cas à 1^m,45. L'épaisseur de paroi est la même que celle des premiers tubes. Dans ces derniers temps, on a donné 20 mm. d'épaisseur de paroi aux tubes, qui, comme les briques de Dina, se composent principalement d'acide silicique. On emploie aussi exceptionnellement (La Salle dans l'Illinois, Etats-Unis) des tubes à section rectangulaire et de grandes dimensions. Ces tubes, dans des fours chauffés au gaz, sont touchés les premiers par la flamme et ils ont extérieurement 1^m.52 de longueur, 53 cm. de hauteur et 23 cm. de largeur.

La matière dont se composent les tubes est un mélange d'argile très cuite de première qualité (ciment), d'argile crue desséchée et moulue et de morceaux nettoyés de tubes ayant déjà servi. Depuis quelque temps, on emploie pour les minerais riches en acide silicique, surtout en Belgique et en Espagne, une matière rendue aussi riche que possible en quartz et aussi pauvre que possible en alumine (94 p. 100 d'acide silicique). Les tubes faits avec une matière riche en quartz coûtent moins et peuvent avoir une épaisseur de paroi moindre (20 mm) que les tubes riches en alumine. En outre, par suite de cette diminution d'épaisseur de leurs parois, ils se laissent bien pénétrer par la chaleur et ne sont que très peu attaqués par les minerais riches en acide silicique.

La composition des meilleurs sortes d'argiles pour tubes a été indiquée page 87.

Les proportions suivant lesquelles sont mélangés les éléments composant les tubes offrent de très grandes variations avec les différentes usines et elles dépendent de la teneur en quartz et en alumine des matériaux dont on dispose, ainsi que de la nature des gangues des minerais. Dans un grand nombre d'usines, on ajoute aussi aux matières du coke en poudre fine, afin de rendre les tubes compacts, lisses et imperméables aux vapeurs de zinc. On munit dans ce but les tubes faits avec une matière riche en quartz d'une glaçure se composant de 60 parties d'argile limoneuse, 30 parties de verre et 10 parties de carbonate sodique. Si le mélange contient une trop grande quantité d'argile brute, il résiste moins au feu; s'il contient trop de ciment, il est difficile à mouler et les tubes sont poreux et très fragiles.

Le mélange destiné à la confection des tubes de l'usine près Engis, en Belgique, par exemple, s'est composé pendant longtemps de : 30 parties d'argile brute, 27 p. d'argile cuite (ciment), 15 parties de vieux tubes, 18 p. de coke et 10 p. de sable. Un autre mélange employé en Belgique pour les tubes fabriqués à l'aide de machines offrait en volumes la composition suivante : 400 parties de coke, 300 p. de sable, 250 p. de vieux tubes, 350 p. d'argile brute. En Angleterre (Morrison), le mélange est formé pour les tubes refroidis par l'air (canons) de 1 volume d'argile belge brute (Andennes), 2 vol. d'argile belge cuite, 1 vol. d'argile anglaise brute et 1 vol. d'argile anglaise cuite (Stourbridge), ou de volumes égaux d'argiles belges brute et cuite, d'argile anglaise brute, de tessons de tubes et de sable belge. Pour les tubes ordinaires, le mélange se compose de : 1 vol. d'argile belge, 1 vol. d'argile anglaise, 3 volumes de vieux tubes ou de 1 d'argile belge, 1 d'argile anglaise, 1 d'argile belge cuité, 1 de vieux tubes, 1 de vieilles briques

réfractaires. Aux Etats-Unis de l'Amérique du Nord, on prend parties égales d'argile crue et de ciment. Ce dernier est préparé soit par cuisson d'argile, soit avec des tessons de vieux tubes.

Le mélange pour la matière riche en quartz employée depuis quelque temps est composé comme il suit :

1/3 d'argile d'Andennes avec 60 à 70 p. 100 d'acide silicique, 1/3 de sable avec grains à angles très aigus et 1/3 de ciment. La teneur en acide silicique du mélange s'élève à 94 p. 100.

Les matières en question sont, après avoir été pulvérisées, transformées en une pâte homogène avec addition de 7 à 8 p. 100 d'eau.

La pulvérisation est effectuée à l'aide de moulins à meules verticales, de désintégrateurs *Carr* ou de moulins centrifuges de *Vapart*. Ces derniers, qui sont usités en Belgique, fournissent par heure 3 à 3,5 tonnes de masse pulvérisée. Si le grain des matières pulvérisées est trop gros, les tubes sont poreux ; si au contraire il est trop fin, ils se ramollissent au feu. L'argile est réduite en une poudre fine, tandis que le ciment et les tessons sont passés à un tamis avec mailles de 5 mm. Le grain de la masse pulvérisée ne dépasse pas en moyenne 3 mm.

Le pétrissage des différentes matières a lieu dans les machines à pétrir que l'on connaît ; il n'est qu'exceptionnellement effectué à la main.

Fréquemment, on laisse pourrir la masse pétrie dans des caves pendant 6 à 8 semaines, afin de la rendre plus plastique. Elle est ensuite divisée en pelotons.

La confection des tubes peut être effectuée aussi bien par travail manuel qu'à l'aide de machines. Celles-ci sont actuellement presque exclusivement employées, la fabrication à la main ayant été abandonnée dans la plupart des usines.

La confection des tubes par *travail manuel* a lieu ordinairement à l'aide de moules en tôle, composés de plusieurs pièces tubulaires. Celles-ci sont formées de deux moitiés, ayant chacune la forme d'un demi-cylindre creux. Les deux demi-cylindres sont accolés de façon à former un cylindre et maintenus dans cette position au moyen de cercles et de coins.

Dans la partie inférieure du moule, on place un disque d'argile et à l'aide d'un pilon on le creuse, afin de former le fond du tube, de façon que ses bords montent contre la paroi du cylindre.

La partie du disque qui a été ainsi refoulée est maintenant appliquée à l'aide d'un battoir contre la paroi du moule et, afin de former la paroi du tube, elle est évidée et polie au moyen d'un mandrin. Le bord supérieur de la portion de tube ainsi obtenue est râclé avec une planchette découpée comme un peigne, après quoi on allonge le tube, en y appliquant des rouleaux d'argile.

Dès que l'on a atteint une certaine hauteur, on entoure le cylindre ainsi produit avec une nouvelle pièce tubulaire. On applique l'argile contre la paroi de celle-ci avec le battoir et on évide à l'aide du mandrin la nouvelle portion du tube. On râcle le bord supérieur du tube ainsi allongé, on applique d'autres rouleaux d'argile, que l'on entoure d'une nouvelle pièce tubulaire, après quoi on procède de nouveau au battage et à l'évidement de l'argile. On continue ainsi jusqu'à ce que le tube ait atteint la longueur désirée. On applique alors sur le bord supérieur du tube un dernier rouleau d'argile plus petit, que l'on fait pénétrer intérieurement en l'appliquant contre la paroi, afin de renforcer celle-ci.

Enfin, on coupe net le bord supérieur du tube, on le polit, ainsi que l'intérieur et l'on place ensuite les tubes dans leur moule dans un local bien ventilé. Un

ouvrier peut en 12 heures fabriquer 18 à 20 tubes. Après avoir enlevé successivement les différentes pièces formant les moules (ce que l'on fait au bout de 24 heures environ), on abandonne les tubes à eux-mêmes pendant encore 3 semaines environ, afin de les avoir complètement secs à l'air. On les expose ensuite pendant 2 à 3 mois dans des étuves chauffées à l'aide de fourneaux ou mieux encore à l'aide de calorifères, où la température est élevée d'abord à 25° et ensuite peu à peu jusqu'à 70°. Plus les tubes restent de temps dans l'étuve, plus longtemps ils durent.

Un autre mode de fabrication des tubes par travail manuel, mais qui n'est que rarement usité, consiste à placer dans le moule un mandrin cylindrique en fer et à remplir par pilonnage l'espace annulaire ainsi produit entre le moule et le mandrin.

La confection des tubes à l'aide de *machines* peut être effectuée de différentes façons.

Dans le procédé le plus ancien, qui actuellement est encore employé à *Angleur* (Chenée), en Belgique, on refoule de l'argile dans une enveloppe en toile placée dans un moule en bois en forme de tube cylindrique ou elliptique et qui peut s'ouvrir, puis à l'aide d'une machine à forer ou d'une tarière on creuse dans la masse une cavité cylindrique ou elliptique. L'argile est introduite et comprimée dans le moule à l'aide d'un battoir animé d'un mouvement de va et vient. Le moule ainsi rempli est porté sur un chariot à la machine à forer, qui y creuse la cavité nécessaire. Le moule est ensuite ouvert; le tube en est retiré et porté dans une étuve où il est dépouillé de l'enveloppe en toile qui l'entoure et poli intérieurement. En dix heures, 140 tubes sont fabriqués de cette manière à *Angleur* par 3 ouvriers et 2 gamins.

Dans un second procédé, actuellement en usage dans la plupart des usines à zinc de la Belgique, on donne d'abord à l'argile la forme de cylindres massifs et on transforme ensuite ces derniers en tubes par compression à l'aide de *machines hydrauliques*. Le fond des tubes est fait d'une seule pièce avec ceux-ci. Les cylindres massifs ont 50 cm. de diamètre et 60 cm. de longueur. Pour les préparer, on tasse fortement les pelotons d'argile formés d'une masse homogène dans des moules cylindriques (ou elliptiques), dont le fond consiste en un piston hydraulique. Lorsque l'argile a été suffisamment tassée dans le moule à l'aide de maillets, on la chasse du moule au moyen du piston et ensuite, à l'aide de presses hydrauliques, on lui donne la forme des tubes. Les machines à mouler les tubes offrent des dispositions variées.

L'une d'elles est un cylindre vertical en acier fondu, ayant intérieurement la forme et les dimensions extérieures du tube. Dans ce cylindre se trouve un mandrin creux de la forme et des dimensions intérieures du tube à fabriquer. Afin d'obtenir le fond de ce dernier, on projette d'abord un peloton d'argile dans le cylindre par son extrémité supérieure. On ferme ensuite cette extrémité et, à l'aide d'un piston hydraulique introduit par l'autre extrémité, on soumet l'argile à une pression de 150 à 200 atmosphères. Le fond est formé par l'application de l'argile contre le couvercle, les parois par refoulement de celle-ci dans l'espace annulaire qui se trouve entre le cylindre et le mandrin. On laisse la pression s'exercer pendant 2 minutes environ. On enlève ensuite le couvercle du cylindre et l'on fait sortir le tube du moule en laissant monter le piston. Avec un fil métallique, on coupe le tube à longueur désirée.

Une autre disposition de machine à mouler consiste en un cylindre vertical

creux en acier fondu, dans lequel se trouve un piston annulaire s'adaptant exactement à sa paroi intérieure.

A l'intérieur de ce piston, il y a un autre piston cylindrique (moine), qui présente la forme de l'intérieur du tube à fabriquer.

Les deux pistons travaillent de bas en haut. L'extrémité supérieure du cylindre est fermée par un lourd couvercle en acier fondu.

Lorsqu'on veut fabriquer un tube, on introduit dans le cylindre, par son extrémité supérieure, un bloc d'argile cylindrique de grosseur convenable et l'on ferme ensuite cette extrémité. Les deux pistons sont d'abord mis ensemble en mouvement de bas en haut, afin de comprimer l'argile. Le piston intérieur (le moine) est ensuite poussé dans l'argile, pendant que le piston annulaire redescend. Le tube reçoit sa forme par le mouvement du piston intérieur. Lorsque le tube est achevé, on ouvre l'extrémité supérieure du cylindre et on fait sortir le tube de l'appareil en remontant le piston annulaire. Ici également, la pression s'élève à 150-200 atmosphères et dure environ 2 minutes.

Une machine comme celle qui a été décrite en premier lieu est en usage, par exemple, à Ampsin, en Belgique. Avec elle, on fabrique en 10 heures 145 tubes. Il faut pour son service 4 hommes dans la journée. Un autre homme prépare les cylindres d'argile et un sixième transporte dans l'étuve les tubes achevés.

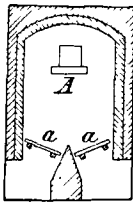


Fig. 60. — Four à cuire les tubes; coupe transversale par le foyer.

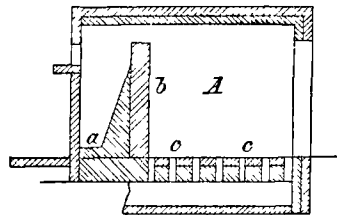


Fig. 61. — Four à cuire les tubes; coupe longitudinale.

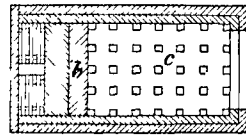


Fig. 62. — Four à cuire les tubes; coupe horizontale.

Une machine de la deuxième espèce est employée dans l'usine de Münsterbusch, près Stolberg, pour la fabrication de moufles.

On fabrique en 10 heures dans cette usine 140 à 150 moufles. Le service de la machine exige 3 hommes.

Les tubes ou les moufles fabriqués à l'aide de machines hydrauliques sont meilleurs et durent plus longtemps que ceux qui sont faits d'une autre manière. Leurs parois sont surtout très compactes, de sorte que depuis qu'on emploie les vases ainsi fabriqués les pertes en zinc ont considérablement diminué.

La dessiccation des tubes a lieu comme il a été indiqué précédemment (à propos de leur fabrication par travail manuel).

Avant qu'on puisse les employer à la distillation, les vases doivent être chauffés pendant un certain temps dans des fours à cuire ou à réchauffer, afin de les empêcher de se fissurer ou de se courber. Le chauffage est poussé jusqu'au rouge. Lorsque la moitié du temps que doit durer le chauffage est écoulée, on retourne les tubes.

Les fours à cuire dans lesquels sont chauffés les tubes sont des fours à ré-

verbère, dont la sole est percée de nombreuses ouvertures. Les tubes sont placés dans le laboratoire dont cette sole forme le fond. La grille se trouve au-dessous de la sole perforée, et alors la flamme monte verticalement à travers les ouvertures de la sole, ou bien elle est placée latéralement, et dans ce cas, la flamme passe par-dessus le pont de chauffe dans la partie supérieure du laboratoire, qu'elle traverse ensuite de haut en bas, pour se rendre par les ouvertures de la sole dans le canal conduisant à la cheminée. Les figures 60, 61 et 62 représentent un four offrant la dernière disposition ; il est considéré comme très convenable et très résistant, et en Angleterre il a remplacé les fours de la première espèce. A est le laboratoire, long de 2^m,14, large de 1^m,37 et haut de 1^m,52 dans le milieu de la voûte ; il peut contenir environ 25 tubes. *a* est le foyer, dont la grille, longue de 1^m,30 et large de 0^m,30, se compose de deux moitiés inclinées l'une vers l'autre. *b* est le pont de chauffe, par-dessus lequel passe la flamme pour pénétrer dans le laboratoire. La flamme traverse ce dernier de haut en bas et, par les ouvertures carrées de 10^{cm} de côté qui se trouvent dans la sole, elle arrive dans le canal conduisant à la cheminée.

Récipients.

Les récipients dans lesquels le zinc à l'état de vapeurs vient se condenser sont de courts tubes coniques en argile, mais qui est moins réfractaire que celle des tubes. On les fait ordinairement avec un mélange à parties égales d'argile crue et d'argile cuite. En Angleterre le mélange se compose de 1 partie d'argile belge (Andennes), 1 partie d'argile anglaise (Stourbridge) et 4 parties de vieux tubes et de briques.

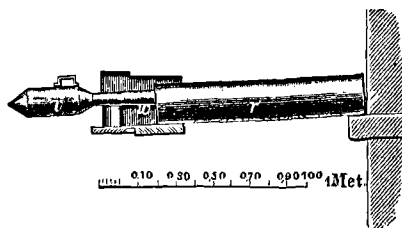


Fig. 63. — Tube avec son récipient.

Le mélange est placé sous forme de disques sur des modèles et fortement battu sur ceux-ci, ou bien il est entassé dans un moule métallique et un moine est ensuite enfoncé dans la masse.

Le récipient ainsi fabriqué est desséché avec soin, puis poli intérieurement et enfin cuit. Les récipients ont environ 40 cm de longueur et leur diamètre extérieur est égal, à l'extrémité la plus large, à 15 cm. et à 7,5 cm., à l'autre extrémité. Un ouvrier peut fabriquer par jour 400 de ces récipients. Avant de s'en servir, on enduit les récipients avec un lait de chaux, afin de permettre d'enlever facilement les dépôts qui s'y forment. On enfonce la large extrémité du récipient dans le tube et on remplit avec de l'argile l'espace qui reste entre le récipient et la paroi du tube. Les récipients durent 8 à 10 jours. Les fragments nettoyés de récipients ayant servi sont encore convenables pour la fabrication de briques réfractaires de qualité inférieure.

Le mode de fixation du récipient et sa position par rapport au tube sont mis en évidence par la figure 63. La large extrémité du récipient *w* est lutée sur le tube *r*. L'extrémité antérieure plus étroite repose sur une brique, et à cette extrémité est fixée l'allonge *v*, qui est en tôle et sert pour recueillir les particules métalliques entraînées par les gaz. Elle est maintenue à l'aide de fils métalliques, qui sont attachés à la paroi antérieure du four.

Fours de distillation.

Ce sont, comme on l'a dit, des fours à cuve à flamme. Les tubes *y* sont placés en un certain nombre de séries superposées, de façon que la majeure partie de leur surface soit enveloppée par la flamme. Comme on l'a déjà expliqué p. 90, ils reposent par leur extrémité postérieure sur les consoles en maçonnerie, dont est pourvue la paroi postérieure du four, tandis que leur partie antérieure s'appuie sur des plaques, qui sont en argile dans les parties les plus chaudes du four et en fonte dans les parties les moins chaudes. Ils sont inclinés en avant, afin qu'on puisse les vider commodément et en retirer les masses liquides qu'ils peuvent contenir. Le nombre des tubes qu'un four peut recevoir varie, suivant sa grandeur, de 50 à 400. Par exemple, un four double de La Salle, dans l'État de l'Illinois (Etats-Unis), a de chaque côté 204 tubes, soit en tout 408 tubes ; les fours doubles d'Angleur ont 100 tubes en 5 séries de chacune 20 de chaque côté, ceux d'Ampsin 50 en 5 séries de 10 ; il y a, à Corphalie, 70 (en 7 séries de 10), 84 (en 7 séries de 12) et 60 (en 6 séries de 10) tubes de chaque côté, et au Bleiberg 70 et 84 également de chaque côté. Afin de permettre de placer dans le four un nombre de tubes aussi grand que possible, on a donné à ces derniers une section ovale ; on a aussi, dans le même but, formé la poitrine du four de cadres hexagonaux s'engrenant l'un dans l'autre et placé dans chaque hexagone une extrémité de tube, ou bien on a employé des anneaux en fonte au lieu de cadres hexagonaux.

Les fours sont *simples*, c'est-à-dire formés d'une seule cuve armée de tubes, ou bien ils sont *doubles* et dans ce cas ils sont séparés par une cloison verticale en maçonnerie en deux compartiments, contenant chacun des tubes.

Relativement au mode de chauffage, on distingue les fours avec foyer à grille, les fours à chauffage direct et au gaz et ceux à chauffage au gaz. En modifiant convenablement le chauffage au moyen de foyers à grille (grille de *Wetherill*, chauffage au demi-gaz) et surtout en adoptant le chauffage au gaz on a réduit dans des proportions importantes la consommation du combustible et des tubes, et on n'a plus à tenir compte de la nature du combustible.

Abstraction faite de conditions exceptionnelles, on emploiera donc toujours le gaz pour le chauffage des fours belges.

Nous avons maintenant à nous occuper :

- 1° Des fours avec foyers à grille,
- 2° Des fours chauffés avec foyer à grille et au gaz,
- 3° Des fours avec chauffage au gaz.

1. Fours avec foyers à grille.

Ces fours sont simples ou doubles. Les grilles sont planes ou à gradins. Lorsqu'on a des houilles grasses, on emploie le chauffage avec grille de scories ou grille de mâche-fer, dans lequel on projette du charbon frais sur une couche de scories ; l'air qui arrive au-dessous de la grille est alors réchauffé dans son passage à travers les scories. On fait tomber celles-ci dans le cendrier par les

intervalles des barreaux de la grille. Ce mode de chauffage a sur le chauffage ordinaire l'avantage de permettre de bien utiliser le combustible et de réchauffer l'air comburant ; il permet en outre de faire tomber la cendre à des intervalles plus éloignés et les barreaux de la grille sont beaucoup mieux protégés contre l'action de la chaleur.

Avec des houilles moins grasses, on emploie le mode de chauffage dans lequel les scories et les cendres sont enlevées par la porte de la grille.

L'antracite est brûlé sur des grilles de *Wetherill* (Amérique du Nord). Une pareille grille consiste en une plaque de fonte munie d'ouvertures coniques. Un courant d'air forcé est soufflé par ses ouvertures. Des grilles semblables sont en

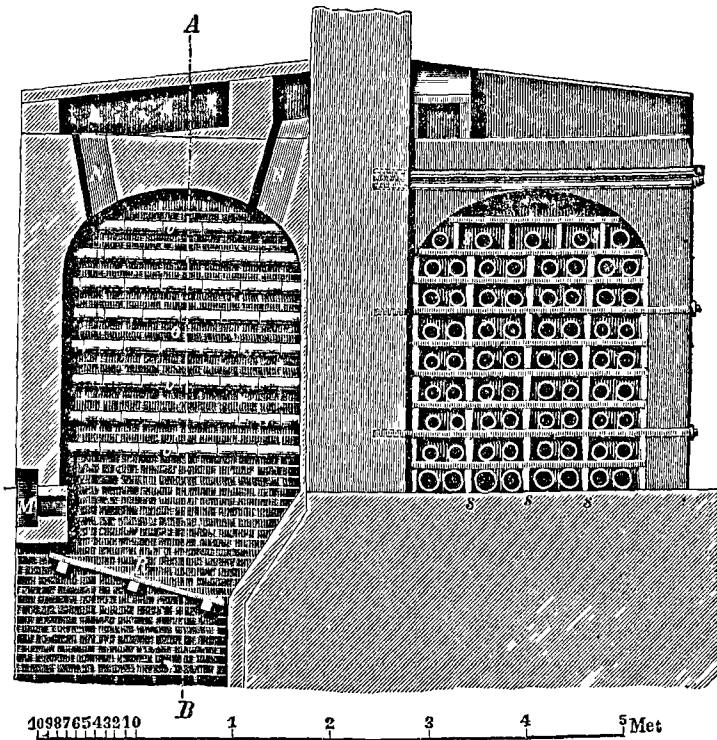


Fig. 64. — Ancien four belge, dit four liégeois ; coupe longitudinale suivant CD de la figure 63.

usage à Bergen-Port et à Bethlehem, aux États-Unis de l'Amérique du Nord. Dans ces localités, les grilles sont formées de plaques de fonte épaisses de 34 mm., qui sont pourvues des ouvertures coniques que nous venons de mentionner. Ces ouvertures ont à l'extrémité la plus large 25 mm. de diamètre et à l'autre 10 mm. Il y a 11 ouvertures par 100 centimètres carrés. Les plaques reposent sur des supports en fonte, l'extrémité étroite des ouvertures étant tournée par en haut ; l'obstruction des ouvertures est ainsi empêchée. Le vent est fourni par des ventilateurs et introduit dans le cendrier clos par un canal établi dans le sol de l'usine. Une autre partie de l'air est réchauffée dans les tubes les plus bas ne

contenant pas de charge et mélangé avec les gaz de la combustion. On chauffe à l'aide de ce dispositif sept séries de tubes superposées.

Fours simples.

On compte pour ces fours 1 mètre cube de capacité pour 11 à 12 tubes et 1 mètre carré de surface totale de grille pour un four avec 5 à 6 mètres cubes de capacité.

Les anciens fours belges, dits fours liégeois, ont été imaginés en 1807 par l'abbé Dony, de Liège.

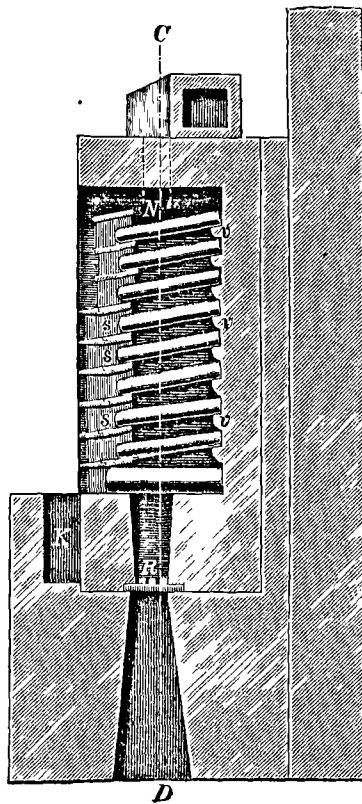


Fig. 65. — Ancien four belge ; coupe transversale suivant AB de la figure 64.

Les figures 64 et 65 représentent la disposition qu'ils offraient à l'époque où ils étaient en usage à Moresnet, près Aix-la-Chapelle¹. La cuve voûtée du four a 3 m. 20 de hauteur, 2 m. 45 de largeur et 1 m. 50 de profondeur. Elle contient 69 tubes disposés en 9 séries superposées. Les 8 tubes qui se trouvent immédiatement au-dessus de la grille, dits *protecteurs* ou *canons*, ne contiennent pas de charge. Ils ont seulement pour but d'affaiblir l'action de la flamme et de répartir

¹ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1859, p. 405, 1860, p. 3.

celle-ci uniformément sur les autres tubes. Ces derniers reposent par leur extrémité postérieure sur les consoles *v* de la paroi postérieure du four, tandis que par leur extrémité antérieure les tubes des 6 séries inférieures s'appuient sur des plaques d'argile (taques) *s*, reliées à des plaques de fer, les tubes des 2 séries supérieures ne reposant par leur extrémité antérieure que sur des plaques de fer. Au moyen de briques placées de champ, toute la paroi antérieure du four est partagée en niches, dont celles de la série supérieure reçoivent chacune un tube, tandis que les niches de toutes les séries inférieures sont occupées chacune par 2 tubes. R est la grille, M la porte du foyer. N, N sont les rampants qui conduisent les gaz de la combustion soit dans le canal de la cheminée, soit dans des fours à calciner la calamine. K est le canal pour recevoir les résidus de la distillation.

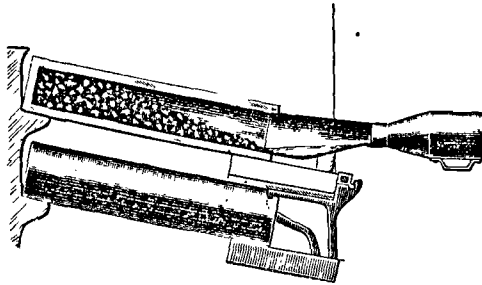


Fig. 66. — Tube avec son récipient dans un ancien four belge.

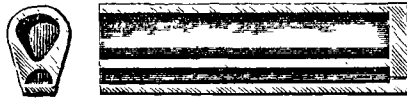


Fig. 67. — Canon ; coupes longitudinale et transversale.

Le mode de disposition des tubes avec leur récipient est mis en évidence par la figure 66.

Aux usines *Morrison (Vivian and Sons)*, près *Swansea*, en Angleterre ¹, il y avait en activité en 1878 des fours belges simples, dont les plus grands contenaient 6 séries de chacune 16 tubes et 1 série de 16 canons, soit en tout 112 tubes. Les canons étaient munis au-dessous de leur fond d'un canal pour laisser passer de l'air destiné à les refroidir (fig. 67). Chaque four possédait deux foyers de 1 m. 85 de longueur et 225 mm. de largeur. On traitait dans ce four 2 charges par jour; mais les 4 séries inférieures ne traitaient chacune qu'une charge. On passait dans un four en 24 heures 1350 kilogr. de calamine et de blende, avec une teneur en zinc de 50 à 51 p. 100, et 150 kilogr. de charbon réducteur (en poudre) et on retirait 530 à 570 kilogr. de zinc. La consommation de charbon s'élevait à 2 tonnes par tonne de minerai. Le service était fait par 3 ouvriers par journée. En 24 heures, 4 tubes étaient mis hors d'usage.

Relativement à la consommation de combustible et aux frais, ces fours sont désavantageux et ils sont surpassés par les *fours cornwalliens* employés dans les

¹ Borgnet, *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1878, p. 338.

usines dont il vient d'être question. Ces fours, imaginés par *Alfred Borgnet*, possèdent, au lieu d'une seule grille disposée parallèlement au grand axe du four cinq grilles inclinées perpendiculaires à l'axe du four et parallèles aux tubes, lesquelles sont alimentées par le côté postérieur du four. Par suite de cette disposition, la longueur du four peut être considérablement accrue. La disposition des fours qui se trouvent aux usines à zinc *Morrison* est mise en évidence par les figures 68 et 69. Ces fours contiennent 120 tubes en 6 séries superposées. Les tubes U des 4 séries inférieures, les canons, sont munis, afin de les protéger

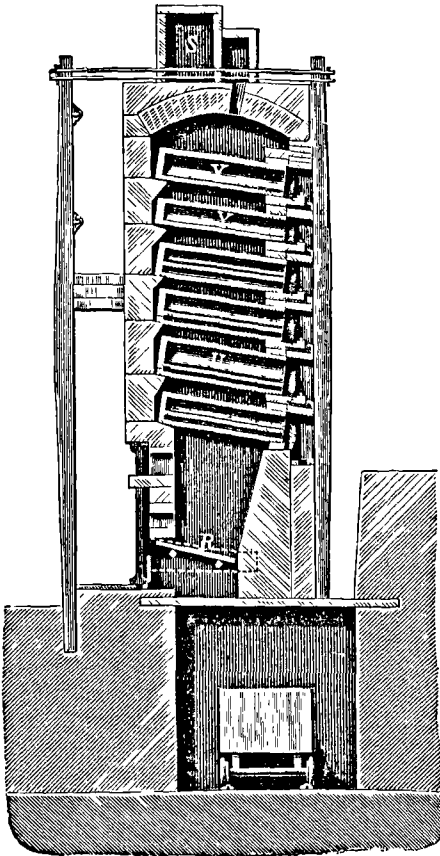


Fig. 68. — Four cornwallien des usines Morrison coupe transversale.

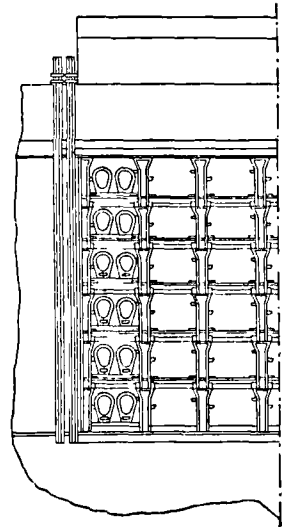


Fig. 69. — Four cornwallien vue antérieure.

contre la chaleur, de canaux à air, comme le montre la figure 67, tandis que les tubes des deux séries supérieures ne possèdent pas de pareils canaux. R est l'une des cinq grilles, ayant chacune 61 cm. \times 15 cm. de surface. Les gaz de la combustion passent par 17 ouvertures ménagées dans la voûte dans le canal collecteur S et de ce dernier dans la cheminée, haute de 7 mètres. La paroi antérieure du four est formée par 11 piliers en fonte d'une seule pièce, ayant chacun 10 cm

de côté et une épaisseur de paroi de 1 cm. Des colonnes réfractaires remplissent l'intervalle entre les parois. Dans les feuillures dont les piliers sont munis

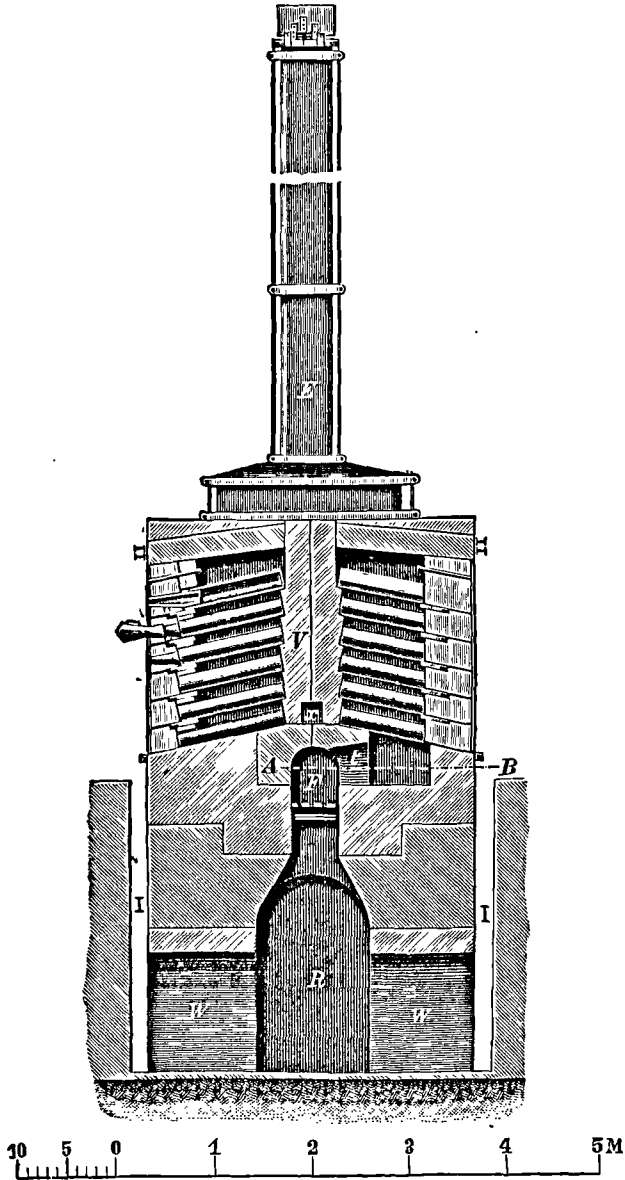


Fig. 70. — Four double de la Nouvelle Montagne (Prayon) ; coupe transversale suivant CD de la figure 72.

s'adaptent des plaques en fonte mobiles longues de 50 cm, sur lesquelles reposent des plaques en matière réfractaire destinées à supporter la partie antérieure

des tubes. La longueur du four entre les murs extérieurs, épais de $1^m,20$, s'élève à $6^m,25$, la largeur, y compris la maçonnerie, à $2^m,25$, la hauteur, de la grille à la voûte, à $4^m,30$ et la hauteur du côté antérieur à $3^m,10$ à partir de la première plaque de fonte jusqu'au pied de la voûte. La distance entre les plaques de fonte des première et seconde séries est égale à 512 mm., celle entre les plaques des troisième et quatrième séries à 487 mm. et celle entre les plaques des cinquième et sixième séries à 437 mm. Les niches ont une largeur de 50 cm. et contiennent deux tubes. La voûte est formée de couches alternatives de briques réfractaires de première qualité et de briques de Dina, et elle a une épaisseur de 25 cm. Le four repose sur des barres de fer. On y traite en 24 heures, avec 1000 kilogr. de charbon réducteur, 2100 kilogr. de minerai à $49-50$ p. 100 de zinc, et l'on obtient 785 à 850 kilogr. de zinc. On consomme par tonne de minerai 2 tonnes de charbon pour le chauffage et $1,6$ tube. Le service est fait par 3 hommes pour la journée de 12 heures.

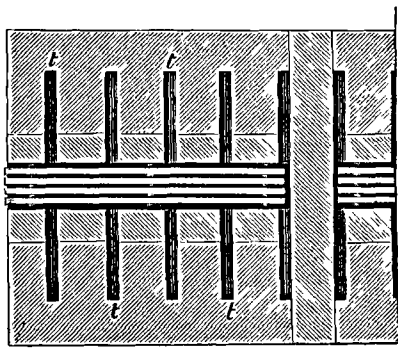


Fig. 71. — Four double de la Nouvelle Montagne ; coupe horizontale suivant AB de la figure 70.

Les fours belges-cornwalliens¹ contiennent 4 séries de chacune 10 canons ovales et 2 séries de chacune 18 tubes, soit en tout 76 tubes. Ils n'ont pas cependant de grilles transversales, mais 2 grilles longitudinales ayant chacune $2^m,60 \times 0^m,25$ de surface. On y traite en 24 heures 1500 kilogr. de minerais avec 900 kilogr. de charbon réducteur, et l'on obtient 625 à 650 kilogr. de zinc. On consomme pour le chauffage 2100 kilogr. de charbon par 1000 kilogr. de minerai. La consommation en tubes d'un four est de 4 par jour.

Le four cornwallien, comparé à l'ancien four belge (four liégeois), exige une moins grande dépense de main-d'œuvre et il dure beaucoup plus longtemps (5 à 6 ans, au lieu des 12 à 15 mois que dure le four liégeois), mais il consomme, en partie à cause du refroidissement des tubes, plus de charbon que le four liégeois. Les fours belges-cornwalliens exigent plus de dépense en main-d'œuvre, mais moins en tubes que les fours cornwalliens. Ils sont un peu inférieurs à ces derniers, mais de beaucoup supérieurs aux anciens fours liegeois.

La Société par actions pour l'industrie du verre (anciennement *Fr. Siemens*), de Dresde, a pris un brevet pour un four avec libre développement de la flamme

¹ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1878, p. 337.

d'après le système *Siemens* ¹. Mais il n'a rien été publié relativement à l'emploi de ce four.

Fours doubles.

Parmi les *fours doubles* à grille plane, nous mentionnerons celui qui en 1871 était en usage dans les usines de la Société de la Nouvelle Montagne, à Prayon. La disposition de ce four est mise en évidence par les figures 70, 71 et 72 ². V est la cloison verticale, par laquelle le four est partagé en deux compartiments. Cette cloison sert en même temps de support pour les extrémités postérieures

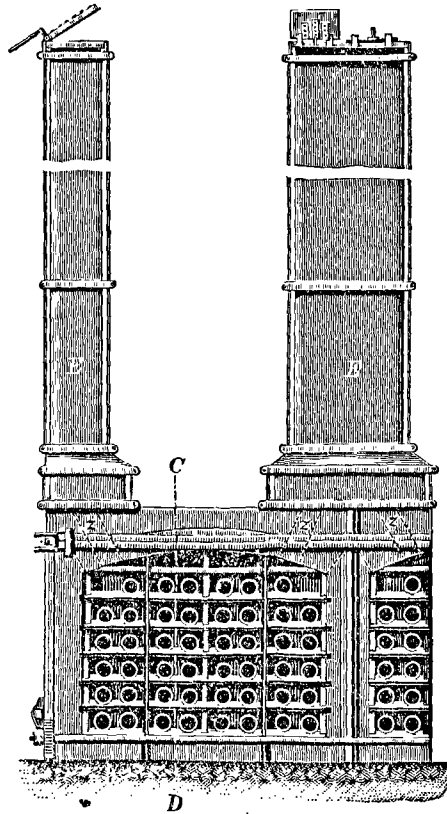


Fig. 72. — Four double de la Nouvelle Montagne ; coupe longitudinale.

des tubes, tandis que les extrémités antérieures de ces derniers sont soutenues par des plaques comme dans les fours simples. Chaque compartiment contient 46 tubes en 6 séries. Les 5 séries inférieures se composent chacune de 8 tubes, la série supérieure de 6 tubes seulement. F est le foyer, muni d'une grille plane ; sa voûte supporte la cloison V. Au-dessus de la voûte se trouve un canal x , dans

¹ Brevet allemand n° 50917, du 3 septembre 1889.

² Massart, *Revue universelle des Mines*, 1871, t. XXIX, p. 313 ; *Zeitschrift d. Ver. deutsch. Ingen.*, t. XVI, p. 10 et 165.

lequel circule de l'air pour le refroidissement de la maçonnerie. De chaque côté de la voûte se trouvent à des distances déterminées des fentes *t*, par lesquelles la flamme passe dans les deux compartiments du four. Chacun de ces derniers est muni dans sa voûte de deux rampants *z*, par lesquels les gaz du foyer se rendent dans les cheminées E, E, hautes de 7 mètres. Les résidus de la distillation sont déversés, par les canaux H, dans la cave W et retirés par le canal voûté R, qui se trouve au-dessous de la grille F.

2. Fours chauffés à l'aide d'un foyer à grille et du gaz.

En Belgique et en Espagne, on emploie avec avantage un dispositif particulier de four double avec chauffage direct et chauffage au gaz combinés. Ce four, imaginé par *Hauzeur*¹, a deux compartiments. Les tubes du premier compartiment sont chauffés directement par le foyer. Les gaz de ce dernier, mélangés avec des gaz non brûlés, sortent par l'extrémité supérieure de ce compartiment et arrivent dans le second, qu'ils traversent de haut en bas. Dans le second compartiment, les gaz non brûlés le sont complètement par de l'air réchauffé, qui y arrive. La disposition de ce four, qui représente une combinaison du chauffage par foyer à grille et du chauffage au gaz, est mise en évidence par les figures 73, 74 et 75².

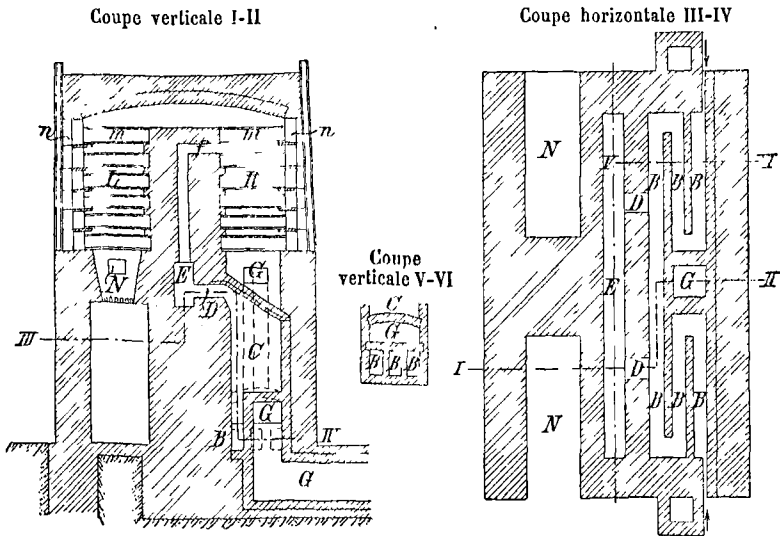


Fig. 73, 74 et 75. — Four double de Hauzeur avec chauffage direct et chauffage au gaz combinés (Belgique et Espagne).

N est le foyer à grille, dans lequel le combustible n'est qu'incomplètement brûlé, l'air n'y arrivant qu'en quantité insuffisante. La flamme et les gaz non brûlés passent, par le premier compartiment L, dans le second R, où a lieu la combustion des gaz non brûlés par de l'air réchauffé. L'air nécessaire pour la

¹ Brevet allemand, n° 3729, du 15 septembre 1877.

² Spireck, *Oesterr. Zeitschrift*, 1881, p. 335; *Dingler's Journal*, t. CCXXXV, p. 221.

combustion dans le deuxième compartiment pénètre par des canaux B, B ménagés dans la maçonnerie du four, desquels il se rend dans la chambre C; il passe ensuite par les canaux horizontaux D, D dans le canal E et, après s'être réchauffé, il arrive finalement, par les canaux horizontaux f, dans la partie supérieure de la cuve R, où il brûle les gaz non brûlés. Les gaz du foyer traversent cette cuve de haut en bas, pour se rendre par le canal G dans la cheminée. En suivant ce chemin, ils abandonnent une grande partie de leur chaleur à la maçonnerie entourant les canaux.

3. Fours avec chauffage au gaz.

Les fours avec chauffage au gaz sont exclusivement alimentés par du gaz de générateur. Ils offrent sur les fours à chauffage direct les avantages suivants : on n'a pas à s'occuper de la nature du combustible, la consommation de ce dernier est moins grande, on use moins de vases distillatoires et obtient un rendement en zinc plus élevé. Si l'on use moins de tubes, cela tient aussi bien à l'uniformité de la température réalisée par le chauffage au gaz, qu'à l'existence d'un léger excès de pression dans le four, qui empêche la pénétration d'air froid dans ce dernier. (Avec le chauffage par foyer à grille, il y a un excès d'air froid dans le four dès que l'on charge du combustible frais.) Par suite de cette circonstance, les tubes se fendent moins facilement et résistent plus longtemps. Le rendement en zinc est aussi plus élevé, parce qu'il ne peut pas se dégager autant de vapeurs de zinc des tubes dans le four.

L'air pour la combustion du gaz est toujours réchauffé. On emploie des fours à gaz avec ou sans récupérateurs. Bien que les fours avec récupérateurs consomment moins de combustible et permettent d'obtenir de plus hautes températures que les fours sans récupérateurs, ils n'ont cependant trouvé emploi que dans un petit nombre de cas pour différentes raisons : leur établissement est plus coûteux, les canaux des récupérateurs sont facilement obstrués par de l'oxyde de zinc et exigent par suite des nettoyages fréquents, la température ne peut pas être maintenue aussi uniforme dans les hauts fours belges que dans les fours silésiens larges mais peu élevés et, par suite de cela, les tubes sont trop chauffés et du zinc se volatilise (la condensation de ses vapeurs étant empêchée). Pour les fours silésiens peu élevés et larges avec leurs grands mouffles le chauffage au gaz avec récupérateurs s'est au contraire montré très convenable.

Fours à gaz sans récupérateurs.

Des fours à gaz sans récupérateurs étaient ou sont encore en usage à Moresnet, près Aix-la-Chapelle, en Belgique et aux Etats-Unis de l'Amérique du Nord.

A Moresnet ¹, on employait aussi bien des générateurs avec grille à gradins que des générateurs de *Gröbe-Lürmann* ². Ces derniers ne se sont pas montrés aussi convenables que les premiers. A Moresnet, deux fours étaient réunis dans un seul massif. Chaque four avait un générateur particulier. Les deux fours ne s'appuyaient pas l'un contre l'autre par leurs parois postérieures, mais laissaient entre eux un espace servant de canal abducteur pour les gaz de la combustion. Des générateurs, les gaz montaient dans les fours, où ils arrivaient au contact d'air réchauffé dans une série de tubes établie à la partie inférieure des fours et ils

¹ *Wochenschrift d. Ver. Deutsch. Ingenieure*, 1877, p. 14.

² Voy. C. Schnabel, *Allgem. Hüttenkunde*, p. 213.

brûlaient. Ils montaient ensuite dans la partie supérieure du four et passaient dans le canal commun déjà mentionné, par lequel ils étaient conduits dans le canal de la cheminée.

Les fours à gaz employés dans les environs de Liège¹ sont plus larges que hauts. Deux fours ont une paroi postérieure commune. Chaque four est pourvu de deux gazogènes. L'air nécessaire pour la combustion est réchauffé et afin d'obtenir un chauffage uniforme de tout l'intérieur du four, il est amené aux gaz en différents points de ce dernier.

*Loiseau*² fait passer les gaz à travers une série de laboratoires communiquant entre eux (et contenant des tubes). Dans le premier, il fait arriver de l'air froid et dans les suivants de l'air réchauffé, qui est d'autant plus chaud que la quantité du gaz combustible s'est plus amoindrie (dans les laboratoires suivants). Avec ce dispositif, on obtiendrait dans toutes les parties du four une température aussi uniforme que possible et on éviterait ainsi les pertes de zinc qui se produisent par suite des variations de températures dans les vases distillatoires.

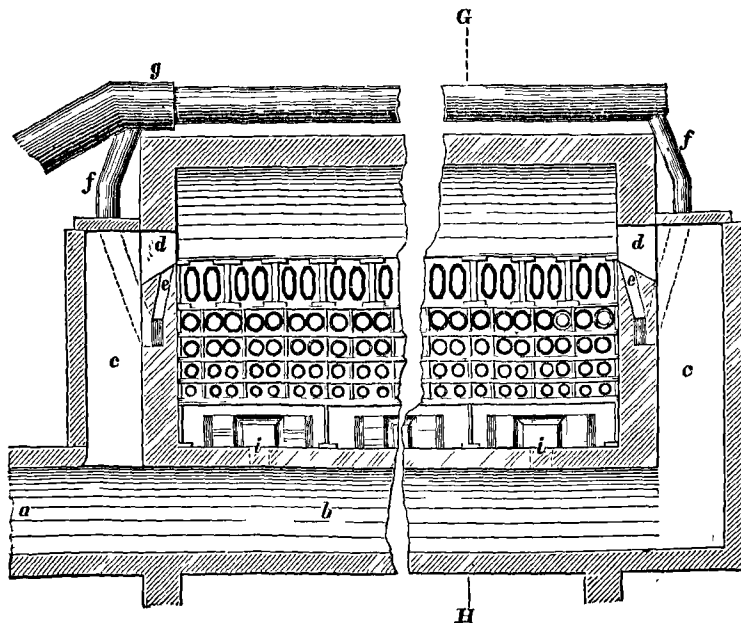


Fig. 76. — Ancien four à gaz de l'usine à zinc Matthiessen-Hegeler, à La Salle (Illinois); coupe longitudinale.

La disposition des anciens fours à gaz de l'usine à zinc de Matthiessen-Hegeler, à La Salle, dans l'Etat de l'Illinois (Etats-Unis) est représentée par les figures 76 et 77. Ce sont des fours doubles, dans lesquels les gaz en combustion circulent de haut en bas. Il y a 36 vases dans la série supérieure. Ils ont 1^m,30 de longueur, 50^{cm} de hauteur et 20^{cm} de largeur intérieurement. Au-dessous de ces

¹ *Wochenschrift d. Ver. Deutschr. Ingenieure*, 187, n° 744.

² *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1879, p. 171.

vases, se trouvent 4 séries de chacune 42 tubes, dont la longueur et le diamètre vont en diminuant de la série supérieure à la série inférieure. Chaque côté du four double contient par conséquent 168 tubes (indépendamment des vases qui se trouvent dans la série la plus haute).

Des générateurs, munis de grilles à gradins et non figurés dans le dessin, les gaz pénètrent dans le canal *b*, ils montent ensuite le long des deux côtés courts du four par les canaux *c, c* et à l'extrémité supérieure de ceux-ci ils pénètrent par les fentes *d, d* dans la partie supérieure du four. Là ils sont brûlés par de l'air soufflé, qui par les tubes *f, f* et de ces derniers, par les fentes *e, e*, pénètre dans le four. Les gaz en combustion traversent le four de haut en bas. Les produits de la combustion arrivent par les rampants *i, i* dans les canaux *k* et *l* conduisant à la cheminée. Une partie de la chaleur de ces gaz pénètre dans le canal *b* par ses parois et sert au réchauffage du gaz arrivant du générateur.

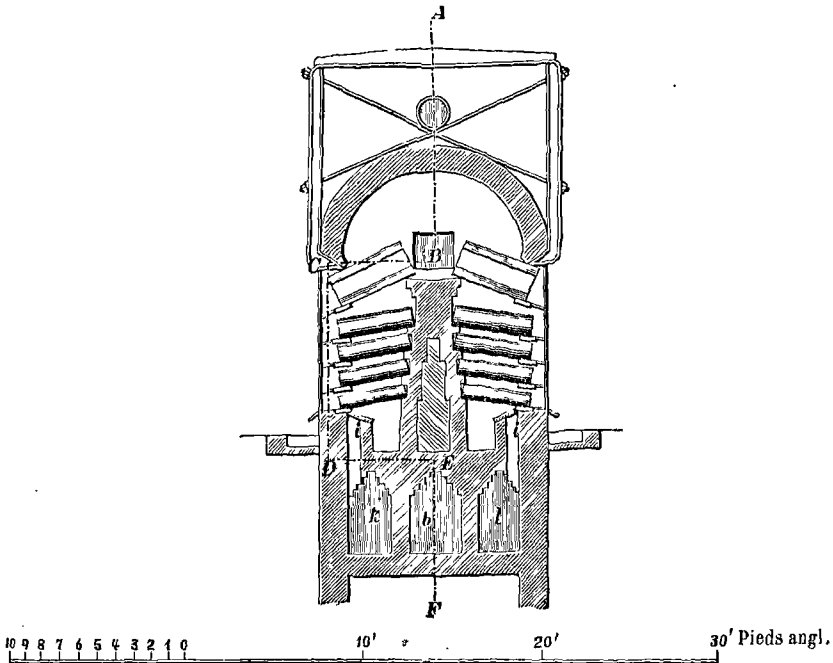


Fig. 77. — Ancien four à gaz de l'usine à zinc Matthiessen-Hegeler ; coupe transversale.

Les nouveaux fours de l'usine dont il vient d'être question¹ se composent d'une série de laboratoires communiquant entre eux, qui sont traversés successivement par le courant gazeux et sont munis d'ouvertures pour l'introduction d'air chaud. Deux fours possèdent une paroi postérieure commune et sont réunis en un massif. Chaque four a 4 ou 6 séries de cornues. Dans une série se trouvent 56 à 72 cornues. Le plus grand massif contient (dans 2 fours) 876 cornues.

¹ Brevet allemand n° 10009, du 19 octobre 1879.

Thum a imaginé pour le traitement de minerais de zinc *plombifères* dans des tubes un four à gaz, qui toutefois ne semble pas avoir encore été adopté par la pratique. Les tubes de ce four, qui est représenté par la figure 78¹, y sont placés dans une position inclinée et ils sont ouverts à leurs deux extrémités. Ils sont chargés par leur ouverture supérieure et leur ouverture inférieure est fermée par un tampon d'argile. Le plomb se rassemble dans la partie inférieure des tubes, où il est percé, tandis que les vapeurs de zinc s'échappent par l'extrémité supérieure et sont condensées dans un récipient adapté à cette extrémité.

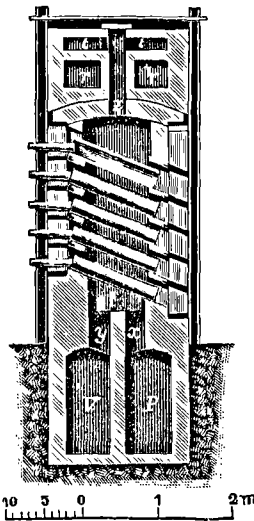


Fig. 78. — Four à gaz de *Thum* pour le traitement des minerais de zinc plombifères.

Les gaz produits dans un générateur arrivent par le canal *V* et pénètrent par la fente *y* dans le four, où ils se mélangent avec de l'air montant par la fente *x*. Les gaz brûlés passent par le rampant *z* dans le canal *t*, tandis que l'air comburant arrivant par les canaux *r, r* y est réchauffé par les gaz brûlés.

Fours à gaz avec récupérateurs.

Parmi les fours de cette espèce, on n'a jusqu'à présent employé que les fours avec dispositif de *Siemens*. Avec le faible diamètre des tubes, ils donnent des températures plus élevées que celle qui est nécessaire pour la distillation du zinc et c'est pour cela qu'ils ne sont que rarement employés. La disposition d'un four belge avec dispositif de *Siemens* est mise en évidence par les figures 79 et 80.

Le four est double. *r, r* sont les tubes, *W, W* les récupérateurs. Les récupérateurs extérieurs sont traversés par le gaz, les intérieurs par l'air. Le gaz et l'air se mélangent dans les canaux *P, P*. Les gaz en combustion montent dans l'un des laboratoires, ils descendent ensuite dans l'autre et, en traversant les récupé-

¹ Stölzel, *Metallurgie*, p. 799 ; *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1875, p. 1.

rateurs qui se trouvent au-dessous de ce dernier, ils se rendent dans la cheminée. Au bout d'un certain temps (une demi-heure) la direction des courants de gaz et d'air est renversée. Les gaz en combustion montent alors dans le second laboratoire, puis descendent dans le premier, pour arriver ensuite dans la cheminée en traversant la seconde paire de récupérateurs. Le renversement du courant gazeux est produit à l'aide de la soupape w (fig. 80), qui permet d'une part le

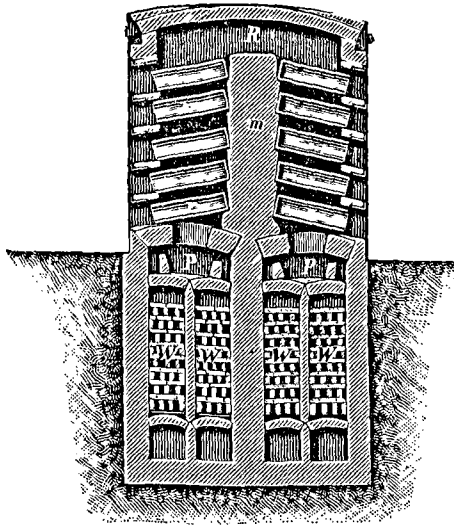


Fig. 79. — Four à gaz double avec récupérateur système Siemens ; coupe verticale.

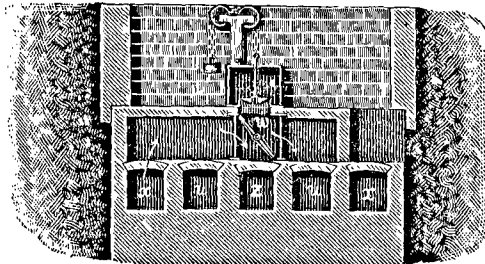


Fig. 80. — Four à gaz double avec récupérateur système Siemens ; soupape de renversement des courants gazeux.

passage des gaz venant du générateur dans l'un des canaux à gaz x et d'autre part celui des gaz brûlés dans le canal z conduisant à la cheminée. Un dispositif semblable qui se trouve à côté de celui à l'aide duquel est produit le renversement du courant des gaz (et non visible dans la figure), sert pour l'introduction de l'air dans l'un des canaux à air u et pour l'entraînement des gaz brûlés des récupérateurs à air dans le canal de la cheminée.

Un pareil four avec 120 tubes de chaque côté (10 séries de tubes et une série de

canons) est en activité dans l'usine de la Société illinoise pour la fabrication du zinc à Peru, près La Salle (Illinois, Etats-Unis de l'Amérique du Nord).

Préparation de la charge.

Comme on l'a déjà dit précédemment, les minerais, dans le cas où l'on en a de sortes différentes, sont assortis de façon que leurs mélanges donnent des combinaisons qui à la température de la distillation ne fondent ni ne forment avec la matière de tubes des composés fusibles et qu'il en résulte une teneur en métal moyenne. Les minerais calcaires et ferrugineux ne doivent pas être siliceux, parce que autrement il se produit des silicates doubles facilement fusibles.

La calamine siliceuse ne reçoit aucun fondant particulier, parce que l'oxyde de zinc est réduit de ce silicate, lorsqu'il est finement pulvérisé par le charbon seul.

La blende, la calamine siliceuse et les débris de four zincifères sont soumis à la réduction à l'état pulvérulent, tandis que la calamine ordinaire, qui est plus facilement réductible, est traitée à l'état de grains grossiers. On mélange ces minerais, suivant leur teneur en zinc, avec 40 à 60 p. 100 de leur poids de houille maigre ou de coke menu ou avec un mélange à parties égales de houille maigre et de coke menu. Il faut éviter les charbons riches en gaz, parce que l'expulsion de leurs gaz exige de la chaleur et que les gaz qui s'en dégagent diluent les vapeurs de zinc et rendent difficile la condensation du métal. A la blende, qui est plus difficilement réductible que la calamine, on ajoute plus de charbon réducteur qu'à cette dernière.

Le mélange des matières pulvérisées est effectué dans des auges, sur le sol de l'usine ou dans la machine à pétrir l'argile ou bien au moyen de cylindres ; dans ce dernier cas (Amérique du Nord), le mélange subit une nouvelle pulvérisation. Le mélange est légèrement humecté, afin qu'il ne soit pas projeté hors du four par les gaz qui se dégagent au commencement de la distillation. *Binon et Grandfils* introduisent la charge dans les tubes après l'avoir mélangée avec du goudron et comprimée.

Conduite de la distillation.

Pour mettre un four en activité, on commence par le chauffer pendant plusieurs jours avec les tubes vides. Le feu ayant été augmenté progressivement, on charge ensuite ces derniers. La charge, faible au début, est accrue peu à peu, jusqu'à ce que au bout de 14 jours on ait atteint la marche normale.

La charge est introduite dans les tubes, les récipients étant enlevés, à l'aide d'une sorte de pelle ayant la forme d'un demi-cylindre creux et fixée à un long manche. Les tubes les plus exposés à l'action de la chaleur reçoivent de plus fortes charges que ceux qui sont moins fortement chauffés. On charge ces derniers avec des corps facilement réductibles (poussière de zinc, déchets zincifères), ainsi qu'avec des minerais pauvres et s'agglomérant facilement. La charge d'un tube s'élève, avec les nouveaux fours, à 25,8 kilogrammes, en moyenne. Le chargement effectué, on place les récipients avec leurs supports et on lute avec de l'argile l'intervalle entre le tube et le récipient. Quelque temps après le chargement, il s'échappe des tubes une flamme de gaz oxyde de carbone en combustion, qui au bout de quelque temps dégage la lueur blanc-verdâtre des vapeurs de zinc en combustion. Dès que ce phénomène se produit, on adapte les allonges aux récipients, afin d'éviter des pertes de zinc. Bien que le récipient soit porté

très-promptement à la température convenable, il ne se condense pas encore de zinc liquide, dans les premiers moments, mais il se forme de l'oxyde de zinc à cause de la présence dans les gaz d'acide carbonique et de vapeur d'eau. Les vapeurs de zinc, par suite de leur grande dilution, ne se précipitent pas non plus à l'état liquide, mais à l'état pulvérulent. La condensation des vapeurs de zinc ne commence qu'après la disparition des gaz dont on vient de parler. Si le four a une allure trop chaude, ce qui occasionne, par suite de la condensation défectueuse des vapeurs de zinc, la formation de grandes quantités de poussière de zinc dans les allonges, on pratique plusieurs petites ouvertures dans le lut en argile.

Le zinc condensé dans les récipients, en est retiré plusieurs fois pendant la distillation ou seulement une fois à la fin de l'opération. Dans ce but, on enlève les allonges, et à l'aide de grattoirs on fait tomber le zinc des récipients dans de petites poches tenues au-dessous de ces derniers et au moyen desquelles, après enlèvement des crasses qui surnagent le métal, on verse celui-ci dans des moules en fer, d'où il est ensuite retiré sous la forme de plaques de 18 à 20 kilogrammes.

La durée de la distillation dépend de la grandeur des tubes et du four, de la position des tubes dans ce dernier, ainsi que du degré de réductibilité de la charge ; elle oscille entre 12 et 24 heures. L'opération terminée, on enlève les récipients et à l'aide de râcloirs on retire les résidus restés dans les tubes. Après avoir râclé les dépôts qui peuvent encore se trouver dans les tubes, on charge ceux-ci à nouveau. Le chargement des tubes endommagés a lieu lorsque la distillation est terminée.

La durée du chargement, de la vidange des tubes, de la réparation de ceux-ci et du changement des tubes défectueux dépend de la grandeur et du nombre des tubes contenus dans le four.

Le nombre des ouvriers dépend aussi de la grandeur et du nombre des fours. Avec les nouveaux fours belges, dont les tubes contiennent en moyenne 28,5 kilogrammes de minerai, il faut un ouvrier par 14 tubes, et par 24 heures de travail. Pour la production de 1 tonne de zinc dans le temps indiqué (avec des minerais tenant 50 p. 100 de zinc), 5,8 ouvriers sont nécessaires.

La charge d'un four oscille, suivant le nombre des tubes qu'il renferme entre 400 kilogr. et plusieurs tonnes.

La consommation de charbon pour le chauffage varie, suivant la nature du charbon et le mode de chauffage, de 1,25 à 2 tonnes par tonne de minerai.

La durée des tubes dépend de la qualité des matériaux employés pour leur confection et de la manière dont ils sont fabriqués. Les tubes fabriqués par pression hydraulique durent actuellement 40 jours en moyenne. La perte en zinc, qui autrefois s'élevait jusqu'à 27 p. 100 de la teneur des minerais, oscille avec les nouveaux fours entre 10 et 15 p. 100.

Exemples de l'extraction du zinc par la méthode belge.

En Belgique, avec les nouveaux fours chauffés au gaz, les conditions économiques de la fabrication sont de beaucoup plus favorables qu'avec les anciens fours. Pour produire une tonne de zinc, on consomme, avec des minerais tenant 50 p. 100 de zinc, 3 à 4 tonnes de charbon (pour le chauffage et la réduction) et 200 kilogr. d'argile (avec une consommation de tubes de 2,5 p. 100 par jour). Pour produire une tonne de zinc en 24 heures, avec une charge de 28,5 kilogr.

de minerai par tube, 5,8 hommes sont nécessaires, c'est-à-dire qu'il faut un homme par 14 tubes pendant une période de travail de 24 heures. Avec les anciens fours, on consommait 7 à 8 tonnes de charbon par tonne de zinc. La perte en zinc s'élève à 10-15 p. 100.

Par exemple, les fours doubles des usines de la Vieille-Montagne, à *Angleur*, ont 100 tubes de chaque côté. Un massif de fours contient 400 tubes. Ces derniers sont chauffés par le gaz et de l'air réchauffé. Chaque tube contient une charge de 30 kilogr. de minerai et 12 kilogr. de charbon et fournit en 24 heures, indépendamment d'une certaine quantité de poussière de zinc, 12 à 15 kilogr. de zinc. Pour préparer un kilogramme de zinc, on consomme 3,5 à 4,5 kilogr. de charbon pour le chauffage et la réduction. La perte en métal s'élève à 15 p. 100. Les tubes durent, suivant leur position dans le four et le soin apporté à leur confection, 15 jours à 4 mois. Un four dure 2 à 3 ans¹.

Parmi les anciens fours, nous mentionnerons le *four liégeois chauffé par un foyer à grille* et pourvu de 70 tubes, ainsi que le four double de la Nouvelle-Montagne, à *Prayon*, également chauffé par un foyer à grille et contenant 92 tubes. Les résultats du travail se rapportent à l'année 1870.

Dans le four *liégeois*, qui avait 1^m,50 de profondeur, 2^m,60 de largeur et 3 mètres de hauteur et contenait 70 tubes de 1 m. de longueur avec un diamètre de 24 cm. extérieurement et de 19 cm. intérieurement, on passait en 24 heures, avec des minerais tenant 47 à 48 p. 100 de zinc, 1300 kilogr. de charge et on dépensait 700 kilogr. de charbon pour la réduction et 2 tonnes pour le chauffage. Le rendement en zinc d'un four s'élevait par jour (24 heures) à 470-484 kilogr. La perte en zinc était de 18 p. 100, y compris le zinc resté dans les résidus. Les résidus avec plus de 6 p. 100 de zinc étaient enrichis par préparation mécanique et étaient ensuite traités pour zinc dans les tubes supérieurs des fours belges ou pour blanc de zinc dans des fours à réverbère.

Le four double avec 92 tubes de la société de la Nouvelle-Montagne à *Prayon*², décrit précédemment (p. 113), recevait une charge journalière de 400 kilogr. de minerai (calamine et blende) tenant 40,32 p. 100 de zinc, 72 kilogr. de déchets riches (poussière de zinc et crasses provenant d'opérations précédentes) et 166 kilogr. de charbon réducteur. Pendant la nuit, le four recevait 500 kilogr. de minerai et était conduit avec une allure plus chaude. Les tubes contenaient :

| | |
|----------------------|--|
| Séries inférieures : | 11 kilogr. de minerai et 3 kilogr. de charbon, |
| Troisième série : | 17 — — 2,75 kilogr. de charbon, |
| Quatrième série : | 7,6 — — 3,60 — et 3 kil. de crasses, |
| Sixième série : | 5 — — 5 — et 5 — |

Le chargement des tubes durait trois heures et un quart.

Les résidus de distillation des tubes supérieurs contenaient en moyenne 9,15 p. 100 de zinc, ceux des tubes moyens 4,67 p. 100 et ceux des tubes inférieurs 2,28 p. 100. La perte en zinc s'élevait à 11,28 p. 100. Les tubes des séries supérieures duraient 90 jours, ceux des séries inférieures 6 jours seulement. La durée des campagnes des fours était de 150 à 180 jours.

Comme on le voit, ces anciens fours, chauffés au moyen d'un foyer à grille sont de beaucoup inférieurs aux nouveaux relativement à la durée et au rende-

¹ *Bulletin de la Société de l'industrie minière*, 1888, p. 505.

² Massart, *loc. cit.*

ment et ils ont presque partout été remplacés par ces derniers. On devra donc toujours préférer les grands fours avec chauffage au gaz aux petits chauffés par un foyer à grille.

Le rendement des fours belges usités en Angleterre a déjà été indiqué précédemment.

Les usines à zinc situées dans l'*Est des Etats-Unis de l'Amérique du Nord* (Bergen Port, usines Passaic, Newark, Bethlehem) possèdent des fours belges qui sont chauffés avec de l'antracite brûlé sur les grilles de Wetherill décrites à la page 107¹. Les conditions du travail, telles qu'elles existaient à la fin de l'année 1870, sont exposées dans le mémoire indiqué ci-dessous.

Aux *Bergen-Port-Zinc-Works* (New-Jersey), qui traitent de la blende grillée contenant 20 p. 100 de peroxyde de fer, les fours ont chacun 70 tubes. En 24 heures, on passe dans un four 1440 kilogr. de blende grillée avec 860 kilogr. d'antracite comme agent de réduction et une dépense de 2500 kilogr. du même charbon pour le chauffage. La perte en zinc s'élève à 24-26 p. 100. Les deux séries supérieures de tubes ne sont chargées qu'une fois en 24 heures, les cinq séries inférieures deux fois. Le zinc condensé est retiré des récipients six fois par 24 heures. La consommation de charbon par tonne de zinc s'élève à 5,5 tonnes pour le chauffage et 1,9 tonne pour la réduction, soit en tout 7,4 tonnes. La dépense en tubes par 24 heures est de cinq par four (7,1 p. 100). La dépense relativement grande en combustible et en tubes, ainsi que les grandes pertes en zinc sont dues à la teneur élevée de la charge en fer. La durée de la campagne des fours est de 1 année.

Aux *Passaic-Zinc-Works*, à Jersey-City (New-Jersey), les fours contiennent également 70 tubes. La charge par four est de 1350 kilogr. d'un mélange de willemite et de calamine. Les trois séries inférieures de tubes sont chargées deux fois en 24 heures, les autres séries une fois seulement. On retire en 24 heures 500 kilogr. de zinc avec une dépense de 2250 kilogr. de charbon pour le chauffage. Le rendement en zinc s'élève à 80 p. 100 de la teneur du minerai. Par tonne de zinc, on consomme 4,5 tonnes de charbon pour le chauffage et 1,3 tonne pour la réduction, soit en totalité 5,8 tonnes de charbon. La dépense en tubes par 24 heures est égale à 6,4 p. 100 du nombre de ceux qui se trouvent dans le four. La durée de la campagne d'un four est de 2 années.

Aux *Lehigh-Zinc-Works*, près Bethlehem, en Pennsylvanie, les fours contiennent chacun 56 tubes (7 × 8) et 1000 kilogr. de minerai (mélange de calamine et de blende). La série supérieure, qui renferme de la poussière de zinc et des crasses, n'est chargée qu'une fois en 24 heures, les six séries inférieures le sont au contraire deux fois. Par tonne de minerai, on consomme pour le chauffage 1,8 tonne de charbon. Le rendement en zinc s'élève à 73,5 p. 100. La dépense en charbon par tonne de zinc est de 4,5 tonnes pour le chauffage et de 1,7 tonne pour la réduction, soit en tout 6,2 tonnes. La dépense en tubes s'élève par jour à 3,2 p. 100. Les campagnes des fours durent 15 mois.

A la *Bertha-Hütte*, près Pulaski, dans l'État de Virginie³, qui avec de la calamine exempte de plomb prépare un zinc sans plomb renommé par sa pureté

¹ Strecker, *Das Zinkhüttenwesen in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika*, in *Jahrbuch der K. K. Bergakademien zu Leoben und Pribram und der Kgl. ungarischen Bergakademie zu Schemnitz*, 1879, p. 282.

² Strecker, *loc. cit.*

³ *Engin. and Min. Journal*, 1893, t. LVI, n° 22.

(Zn = 99,981 p. 100, Fe = 0,019 p. 100), il y a 10 fours belges-gallois chauffés à l'aide de foyers à grille et qui renferment chacun 140 tubes à section elliptique de 1^m,219 de longueur, avec des diamètres intérieurs de 234 mm et 203 mm. Pour le chauffage on emploie la houille à longue flamme de Pocahontas et pour la réduction du charbon anthraciteux. La charge d'un four se compose de 4250 kilogr. de minerai calciné et 3000 kilogr. de charbon.

La distillation dure 24 heures. Le rendement en zinc est de 80 p. 100. Un four est desservi par 5 hommes, qui font des journées de 24 heures.

Aux usines de la *Matthiessen and Hegeler Manufacturing Company*, à *La Salle* (Illinois)¹, il y avait, à la fin de l'année 1870, deux sortes de nouveaux fours à gaz : deux petits fours doubles avec chacun 136 tubes et un grand four double avec 408 tubes. Les générateurs possèdent des grilles inclinées en briques réfractaires. Les briques reposent sur des supports en fonte et laissent entre elles l'espace nécessaire pour le passage de l'air. Cette disposition est nécessitée par le charbon que l'on emploie, lequel a une grande tendance à former des scories. Le nombre des séries de tubes est de 5 dans tous les fours. La série supérieure est formée par les vases à section rectangulaire, décrits à la page 101. Ces vases contiennent deux à trois fois autant de charge que les tubes. Les fours sont divisés en compartiments, qui contiennent 4 séries de chacune 7 tubes cylindriques et une série de 6 des vases prismatiques dont il vient d'être question. Les petits fours doubles ont de chaque côté deux de ces compartiments, les grands fours six. La série supérieure, qui est d'abord touchée par la flamme, est chargée avec de la blende, la seconde et la troisième avec de la calamine et l'inférieure avec de la poussière de zinc et des déchets riches en zinc. La production du grand four double s'élève en 24 heures à 5-6 tonnes de zinc. La perte en zinc est de 18 p. 100. La consommation journalière (24 heures) en tubes est de 2,5 p. 100. Actuellement, le plus grand four double contient 876 tubes.

Les fours chauffés au gaz de la *Missouri-Zinc Company*, à *Saint-Louis*², contiennent chacun 160 tubes. Ils sont chargés avec de la calamine siliceuse calcinée, dont le poids s'élève avant la calcination à 4,5 tonnes. On emploie pour la réduction de cette quantité de minerai 1575 kilogr. de charbon et 8 tonnes pour le chauffage. Le rendement en zinc s'élève à 70, 71 p. 100. On dépense par tonne de zinc pour le chauffage 4,4 tonnes de charbon. La dépense en tubes est beaucoup plus faible qu'avec les fours à chauffage direct.

2. Distillation du zinc dans des mouffles ou extraction du zinc par la méthode silésienne.

Ce mode de distillation est effectué, comme on l'a déjà expliqué, dans des fours à flamme armés de mouffles. Les vapeurs de zinc ainsi obtenues sont liquéfiées dans des récipients de formes variées, adaptés aux mouffles.

Mouffles.

Comme on l'a dit précédemment, les mouffles ont généralement la forme de boîtes prismatiques, voûtées supérieurement; dans quelques cas aussi, ils représentent des boîtes oblongues avec côté supérieur plat (non voûté) et angles arrondis. Tandis que leur côté postérieur est fermé, l'antérieur reste ouvert. Pendant

¹ Strecker, *loc. cit.*

² Strecker, *loc. cit.*

la distillation ce dernier est clos dans sa moitié inférieure au moyen d'une plaque d'argile et dans sa moitié supérieure par une des extrémités du récipient, qui y est hermétiquement adaptée à l'aide d'argile. L'extrémité postérieure du récipient repose sur un support, qui s'appuie lui-même sur les consoles dont le moufle est muni sur ses deux longues parois.

Si le récipient est tubulaire à son extrémité postérieure, on emploie aussi comme fermeture de la moitié supérieure de l'extrémité antérieure du moufle une plaque munie d'un court ajutage tubulaire pour recevoir l'une des extrémités du récipient.

L'extrémité antérieure du moufle et la plaque supérieure pourvue d'un court ajutage tubulaire sont représentées par les figures 81, 82 et 83.

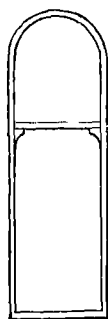


Fig. 81. — Extrémité antérieure d'un moufle silésien.



Fig. 82. — Plaque avec ajutage pour la fermeture de la moitié supérieure de l'ouverture du moufle ; vue antérieure.

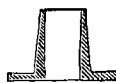


Fig. 83. — Coupe horizontale de la plaque avec ajutage de la figure 82.

Comme on l'a déjà dit, on donne aux moufles intérieurement jusqu'à 65^{cm} de hauteur, 15 à 20^{cm} de largeur et 70^{cm} à 2^m,15 de hauteur. Si le moufle repose dans le four par son fond tout entier, on lui donne jusqu'à 2^m,15 de longueur, mais s'il ne s'appuie que par ses deux extrémités, sa longueur ne dépasse pas 1^m,20.

L'épaisseur des parois des grands moufles va en augmentant graduellement de la partie antérieure à la partie postérieure. Ainsi dans la Haute-Silésie ¹, l'épaisseur du fond croît de 20 à 65^{mm} d'avant en arrière et celle des autres parties de 20 à 30^{mm}. L'épaisseur des parois des petits moufles faits par pression hydraulique n'est en moyenne que de 25^{mm} (Provinces rhénanes, Westphalie). Ce n'est qu'exceptionnellement que l'on donne aux longs moufles (1^m,70) une épaisseur de fond de 50^{mm}, afin d'augmenter leur durée (Birkengang, près Stolberg).

La matière avec laquelle les moufles sont fabriqués est un mélange d'argile crue et de ciment ; ce dernier est en partie remplacé par des tessons de moufles nettoyés.

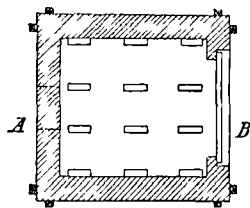
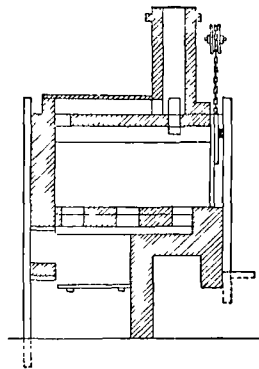
La composition des bonnes sortes d'argiles a déjà été indiquée précédemment (voy. p. 86).

Les proportions suivant lesquelles l'argile crue ou ses différentes sortes et l'argile cuite ou les tessons de moufles sont mélangés dépendent de la teneur en acide silicique et alumine des matières dont on dispose. Par exemple, on

¹ Georgi, *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1877, p. 72.

prend, à l'usine près Hamborn, 60 parties d'argile belge cuite, 35 p. d'argile belge crue et 5 p. de coke; à l'usine de Birkengang, près Stolberg, 2/3 d'argile belge cuite et 1/3 de la même argile crue; à l'usine de Münsterbuch, près Stolberg, 60 p. 100 de ciment et 40 p. 100 d'argile crue, plus de la poudre de coke; à Freiberg 1 partie d'argile et 2 p. de ciment; à l'usine près Dortmund 2 parties de ciment, 1 p. d'argile crue et 1/10 de partie de coke finement moulu; aux usines de la Haute-Silésie 55 à 65 p. 100 de ciment ou de tessons de mouffes nettoyés et 35 à 45 p. 100 d'argile crue. L'argile réfractaire employée dans la Haute-Silésie est retirée de Saarau dans la Basse-Silésie, de la Moravie (Briesen, près Lettowitz) et de la Galicie (Szcakowa). On emploie aussi dans la Haute-Silésie de l'argile schisteuse réfractaire de Neurode.

Fig. 84. — Four à cuire les mouffes; coupe verticale suivant AB de la figure 86.



1 0 1 2 3 4 5 6 7 Pieds angl.

Fig. 86. — Four à cuire les mouffes; coupe horizontale au-dessus de la voûte du foyer.

Fig. 85. — Four à cuire les mouffes; vue de la face antérieure.

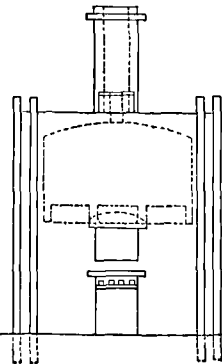
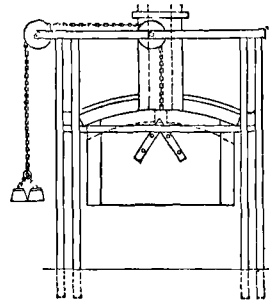


Fig. 87. — Four à cuire les mouffes; vue de la face postérieure.

La pulvérisation, le mélange et le pétrissage des matières en question sont effectués comme il a été expliqué précédemment à propos de la fabrication des tubes des fours belges. On ne dépasse pas 8 à 10 mm. pour la grosseur de grain du ciment pulvérisé.

La fabrication des mouffes a lieu par travail manuel ou à l'aide de machines. Dans la Haute-Silésie, où on n'emploie que de grands mouffes, ceux-ci sont fabriqués à la main, tandis que en Belgique, dans les Provinces rhénanes et en West-

phalie, où on ne se sert que de petits moufles, on emploie des machines pour la confection de ces vases.

Par travail manuel, les moufles peuvent être fabriqués aussi bien verticalement qu'horizontalement.

Lorsqu'on emploie des moules verticaux, ceux-ci se composent ordinairement de trois pièces superposées qui sont réunies entre elles au moyen de crochets et d'anneaux. Comme pour la confection des tubes, on fait d'abord la partie postérieure du moufle dans la partie la plus basse du moule, on place la seconde pièce de ce dernier et l'on y fait la partie moyenne du moufle, après quoi on met en place la troisième pièce pour y faire la partie antérieure du moufle.

Pour terminer, on applique à l'extrémité antérieure du moufle les consoles sur lesquelles doit s'appuyer le support du récipient.

Comme dans la fabrication des tubes, on réunit entre elles les différentes plaques d'argile en râclant à l'aide d'une planchette découpée comme un peigne les parties qui doivent adhérer l'une à l'autre.

Dans la fabrication horizontale des moufles (Haute-Silésie), on fait la partie qui doit former le fond, en pratiquant une cavité dans un morceau d'argile prismatique ayant la grandeur du fond et on entoure ensuite ce dernier avec la partie inférieure du modèle. On applique alors des plaques d'argile de la hauteur d'une partie du modèle et on les soude les unes aux autres, en râclant l'extrémité coupée obliquement de la plaque posée, l'humectant avec de l'eau et appliquant ensuite la plaque à souder par l'extrémité coupée dans le sens convenable. Les plaques sont ensuite pressées contre le modèle et fortement pilonnées à l'aide d'un pilon en fer. On continue ainsi jusqu'à ce que le moufle soit achevé. Ordinairement, on procède simultanément à la confection de 4 à 5 moufles. De cette façon, le moufle, une fois le travail terminé, est déjà suffisamment solide pour qu'on puisse le retirer du modèle.

En Belgique, dans les Provinces rhénanes et en Westphalie (Dortmund), les moufles sont fabriqués à l'aide de machines hydrauliques de la même manière que les tubes des fours belges (voy. p. 102).

Les moufles posés verticalement sont desséchés (dans des chambres chauffées à 30-32°) pendant un certain temps (jusqu'à 4 semaines), puis munis d'une glaçure si c'est nécessaire et finalement conservés (pendant 12 mois au moins), avant d'être employés, dans des locaux où règne une température de 35°.

Les moufles doivent, avant d'être introduits dans les fours de distillation, avoir été portés au rouge. C'est pour cela qu'ils sont chauffés pendant 12 à 14 heures, soit dans des espaces chauffés par la chaleur perdue des fours de distillation, soit dans des fours à réverbère particuliers avec foyer à grille, dits fours à cuire.

La disposition d'un *four à cuire les moufles* est mise en évidence par les figures 84 à 87. Au-dessus de la grille se trouve une voûte munie de 12 ouvertures, par lesquelles les gaz du foyer pénètrent dans le laboratoire. Ce dernier est fermé par une porte garnie intérieurement de briques réfractaires, qui se meut à l'aide d'un contre-poids, dont la chaîne roule sur des poulies.

A la Paulshütte, près Rosdzin, dans la Haute-Silésie, on charge dans un four à cuire 12 à 14 moufles.

La cuisson dure 12 heures; on consomme 250 kilogr. de houille.

Les moufles durent 30 à 40 jours.

¹ Georgi, *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1877, p. 72.

Récipients ou condenseurs.

Les condenseurs offrent différentes formes. Dans les anciens fours silésiens, ils représentent un tube d'argile recourbé, formé de plusieurs pièces, qui est en communication avec une chambre où se rassemble le zinc condensé dans le tube. Dans les nouveaux fours, ils présentent la forme de tubes cylindriques ou de tubes cylindriques renflés sur leur côté inférieur ou de caisses prismatiques voûtées supérieurement.

La disposition du condenseur des anciens fours silésiens, qui actuellement n'est plus employé, est mise en évidence par les figures 88 et 89. *h* est la cavité dans laquelle le zinc liquide se solidifie. *a* (fig. 89) est la partie supérieure du condenseur, faite en argile, qui s'appuie sur le support du moufle. En *d*, ce dernier est muni d'une ouverture, qui peut être fermée à l'aide d'une plaque d'argile et par laquelle a lieu l'introduction de la charge dans le moufle. A l'extrémité inférieure de *a* s'adapte un tube en fonte *b*, dans l'orifice inférieur duquel est fixé un tube en tôle *c*, qui débouche dans la cavité *h*. Le zinc se condense dans le tube coudé et s'écoule par sa partie verticale et les tubes *b* et *c* dans la cavité *h*. L'emploi de ce condensateur rend nécessaire une refonte du zinc solidifié, afin de le couler dans des moules ; comme on l'a dit, ce dispositif a été remplacé par d'autres.

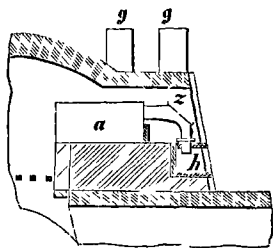


Fig. 88. — Condenseur des anciens fours silésiens; vue extérieure. (*a*, moufle; *z*, condenseur.)

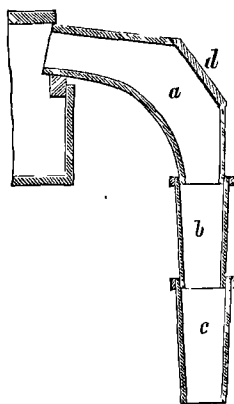


Fig. 89. — Condenseur des anciens fours silésiens; coupe verticale.

Un récipient en forme de tube renflé inférieurement est représenté par les figures 90 et 91. Le zinc liquide se rassemble dans le renflement *c* et en est retiré de temps en temps. A la partie antérieure du récipient, on adapte une allonge en tôle.

Les tubes cylindriques inclinés servant de récipients (fig. 92) sont fermés à leur extrémité antérieure par une plaque d'argile munie d'un trou dans son milieu ou par une plaque de fer lutée avec de l'argile et également perforée.

Le zinc rassemblé dans le récipient est écoulé après soulèvement ou enlèvement de la plaque, dans une cuiller en fer tenue au-dessous du récipient. Dans ce but, on enlève peu à peu l'argile servant à maintenir la plaque fermant le récipient.

Les récipients en forme de caisses prismatiques sont fermés de la même manière. Par un petit ajutage tubulaire adapté dans la plaque obturatrice, les gaz se dégagent dans une allonge.

Afin de mieux condenser les vapeurs de zinc, de recueillir la poussière de zinc et d'empêcher les ouvriers d'être incommodés par les vapeurs et les gaz s'échappant des récipients, ceux-ci ont subi dans ces derniers temps, dans la Haute-Silésie, d'importants perfectionnements. Les plus importants de ces nouveaux dispositifs sont ceux de *Kleemann* et de *Dagner*.

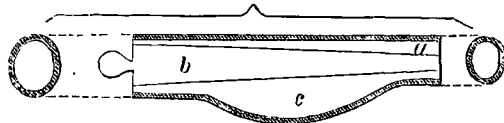


Fig. 90 et 91. — Récipient cylindrique renflé inférieurement.

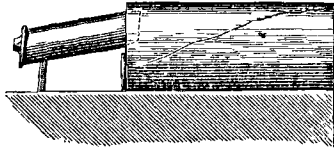


Fig. 92. — Récipient tubulaire incliné adapté dans un moufle.

Le condenseur de *Kleemann*¹ *v*, représenté dans la figure 93 a la forme d'un cylindre incliné, d'un parallélépipède ou d'une caisse prismatique voûtée supérieurement; il a 1 mètre de longueur et à sa partie antérieure est adapté un ajutage tubulaire *a* de 10 cm de hauteur. A l'extrémité supérieure de ce dernier se trouve une grille en fonte, sur laquelle est maintenue au rouge une couche de coke en morceaux ou menu. L'extrémité postérieure du condenseur repose dans le moufle, l'antérieure est fermée par une plaque de fer enduite d'argile et qui est appliquée au moyen d'un boudin d'argile aussi hermétiquement que possible sur le récipient. Dans le milieu de la plaque de fer il y a une ouverture, qui peut être fermée au moyen d'un tampon d'argile. Le condenseur tout entier se trouve à l'intérieur de la niche du four. Les particules métalliques non précipitées dans le récipient et les gaz, se composant principalement d'oxyde de carbone, sont forcés de passer à travers la grille et la couche de coke incandescent. Une partie des éléments métalliques de la fumée est retenue dans la couche de coke, tandis que l'oxyde de carbone y est chauffé à sa température d'incandescence et brûlé par de l'air qu'on fait arriver en *o*. L'oxyde du zinc contenu dans les gaz n'est pas réduit dans la couche de coke. Comme la couche de combustible s'obstrue facilement, il faut souvent la désagréger et la renouveler de temps en temps. La grille étant recouverte d'une couche de combustible incandescent, de l'oxygène atmosphérique ne peut pas pénétrer dans le condenseur. Les gaz brûlés et les particules métalliques non retenues dans la couche de coke passent par une ouverture ménagée dans la voûte de la niche, dans un canal s'étendant

¹ Brevets allemands nos 8121, 12821 et 28596, et brevet d'addition n° 7411.

au-dessus du four ou dans un tube collecteur, puis ils arrivent dans des appareils disposés pour la condensation des particules métalliques et se rendent finalement dans la cheminée. Dans la figure 93, les gaz brûlés passent, par l'ouverture *o* et les canaux *b* et *c*, dans le tube collecteur *D* et de ce dernier dans la cheminée. Le zinc est écoulé par l'extrémité inférieure des récipients.

Ces condenseurs sont actuellement en usage à la *Silesia-Hütte*, près Lipine, dans la Haute-Silésie. Les gaz et les vapeurs passent par la couche de combustible disposée sur la grille dans un canal longitudinal commun qui se trouve dans le four, puis ils arrivent dans une chambre à poussières souterraine et finalement dans la cheminée. Il ne doit pas se produire de dépôt d'oxydes sur le couronnement de la cheminée, parce que s'il s'en produisait cela indiquerait que les poussières entraînées ne sont pas complètement recueillies. Le condenseur est pourvu dans sa partie antérieure d'un petit trou que l'on peut fermer avec de l'argile limoneuse. Lorsque par ce trou on voit s'échapper une flamme, c'est l'indice que le passage des vapeurs à travers la couche de combustible disposé sur la grille est entravé par le dépôt de particules métalliques et d'oxydes dans le combustible et l'on doit alors faire disparaître cet obstacle, en enlevant les corps en question, ou charger la grille à nouveau.

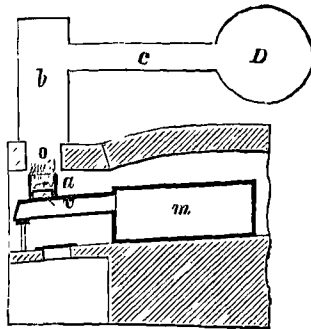


Fig. 93. — Condenseur de Kleemann.

Ce condenseur, qui a été reconnu d'un excellent usage à la *Silesia-Hütte*, a été supplanté dans d'autres usines de la Haute-Silésie (*Wilhelminenhütte*, *Paulshütte*) par celui de *Dagner*.

Le condenseur de *Dagner*¹ sert pour la condensation des vapeurs de zinc de deux mouffles juxtaposés et il se compose de plusieurs caisses inclinées juxtaposées ou superposées, dans lesquelles les éléments métalliques des vapeurs sont précipités en majeure partie.

La disposition de ce condenseur est mise en évidence par les figures 94 à 99.

a, a sont deux récipients de 1 mètre de longueur pour deux mouffles *m* placés l'un à côté de l'autre. Par les ouvertures latérales dont *a, a* sont munis, les gaz et les vapeurs de zinc, si celles-ci ne se sont pas précipitées entièrement dans ces récipients, pénètrent dans le récipient *b* placé entre eux, puis ils arrivent, par une ouverture qui se trouve dans la paroi supérieure de *b*, dans la caisse prismatique *c* (de 60 cm. de longueur), la traversent suivant sa longueur et mon-

¹ Brevet allemand n° 8958.

tent ensuite dans l'autre caisse prismatique *d* (de 60 cm. de longueur), de laquelle, après l'avoir traversée également suivant sa longueur, ils pénètrent, par une ouverture munie d'un court ajutage, dans le canal *K*. A leur sortie de la caisse supérieure, les gaz sont brûlés au moyen d'air, de sorte qu'il arrive dans le canal *K* leurs produits de combustion et les vapeurs de zinc qui ont pu ne pas être brûlés.

Les extrémités antérieures des récipients sont fermées par des plaques de tôle, enduites des deux côtés avec de l'argile. Ces plaques sont appliquées hermétiquement sur les récipients au moyen d'argile. Dans le milieu de chaque plaque se trouve un petit trou rond, qui peut être fermé à l'aide d'un tampon d'argile.

Par ce trou on introduit des tiges de fer dans les différentes parties du condenseur, afin de détruire les obstructions par de l'oxyde de zinc.

Les différentes niches sont fermées en avant par des plaques de tôle.

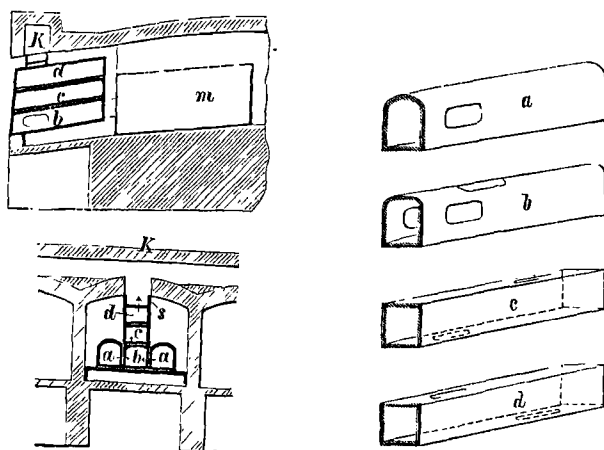


Fig. 94 à 99. — Condenseur de Dagner.

Le zinc se rassemble à l'état liquide dans les récipients inférieurs. L'oxyde et la poussière de zinc se précipitent dans les supérieurs. Le zinc est évacué par l'extrémité antérieure des récipients. La poussière et l'oxyde de zinc sont retirés des autres récipients après enlèvement des plaques qui les ferment. Pendant le long trajet que les gaz ont à parcourir à travers les récipients et les caisses, il se précipite la majeure partie de l'élément métallique. Le reste, y compris l'oxyde de zinc formé à l'ouverture de sortie par combustion des vapeurs de zinc, vient se déposer dans les canaux à poussières ou autres dispositifs de condensation communiquant avec les récipients. Le compartiment *b* du condenseur a 15 cm. de largeur et 20 cm. de hauteur ; le compartiment *c* est large de 12 cm. et haut de 10 cm. ; le compartiment *d* a 10 cm. de largeur et de hauteur. Les gaz brûlés et les vapeurs arrivent, avec les éléments métalliques qu'ils contiennent encore, dans des canaux collecteurs, des chambres et des tours à poussières et finalement dans une cheminée tirant bien. Aux usines *Paulshütte* et *Wilhelminenhütte*, près Schoppinitz, les gaz s'échappent par des buses horizontales. La niche est fermée en avant par un mur dans la partie inférieure duquel se trouve une petite ouverture. Celle-ci permet à l'air nécessaire pour la com-

bustion des gaz de pénétrer dans la niche et, par le tirage auquel elle donne lieu, elle dirige la flamme dans les canaux collecteurs. De ces canaux les gaz sont amenés dans un système de chambres de condensation. Ces dernières (qui sont au nombre de 7 et ont une longueur totale de 110 mètres) sont munies de saillies verticales en maçonnerie, qui donnent plus de longueur au chemin que le courant gazeux doit parcourir et augmentent la surface qui lui est offerte. Dans la dernière chambre, les particules solides que contient encore le courant gazeux sont précipitées au moyen d'eau tombant sous forme d'une pluie, après quoi les gaz passent dans la cheminée. L'eau sortant de la dernière chambre arrive sur des filtres en coke, dans lesquels sont retenues les particules solides, et s'écoule limpide du dernier filtre. Ce dispositif donne d'excellents résultats.

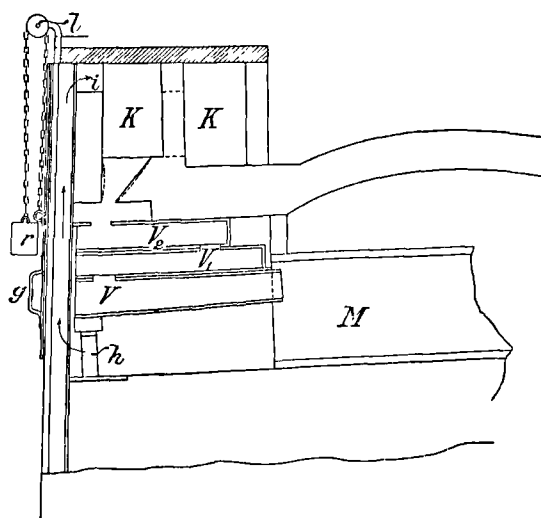


Fig. 100. — Four silésien avec condenseur de Dagner et dispositif de Stempelmann pour l'entraînement des gaz et des vapeurs ; coupe transversale.

La poussière de zinc recueillie dans les chambres de condensation de la Wilhelminenlütte, en se servant du condenseur de *Dagner*, offre la composition suivante :

| | |
|--|---------------|
| Oxyde de zinc | 88,20 p. 100. |
| Oxyde de cadmium | 1,46 — |
| Oxyde de plomb | 4,44 — |
| Acide sulfurique | 4,12 — |
| Oxyde de manganèse (Mn^2O^3) | 0,05 — |
| Résidu et peroxyde de fer | 1,50 — |

Les récipients sont faits avec de la terre à potier ordinaire, additionnée d'une certaine quantité de ciment ou de débris de mouffles nettoyés, ou bien de cendre de zinc (résidu de la distillation) ou de poudre de coke. Leur confection a lieu à la main ; dans ce but, les plaques d'argile ayant la longueur des récipients sont appliquées autour d'un mandrin offrant la forme de ces derniers et sur lequel

elles sont ensuite fortement pressées. Dès que la masse a acquis un degré suffisant de consistance, le mandrin est retiré.

Pour fabriquer les récipients munis d'un renflement, comme celui qui est représenté par les figures 90 et 91 (p. 129), on se sert d'un mandrin composé de trois parties *a*, *b* et *c*, dont la moyenne *b*, en forme de coin, est munie d'une poignée et peut être retirée. La plaque d'argile est appliquée autour du mandrin et fortement battue avec la main. Dès que la masse d'argile a acquis la consistance nécessaire, on retire la partie cunéiforme du mandrin. La partie *a* tombe alors et est également retirée, après quoi on retire aussi la partie *c*.

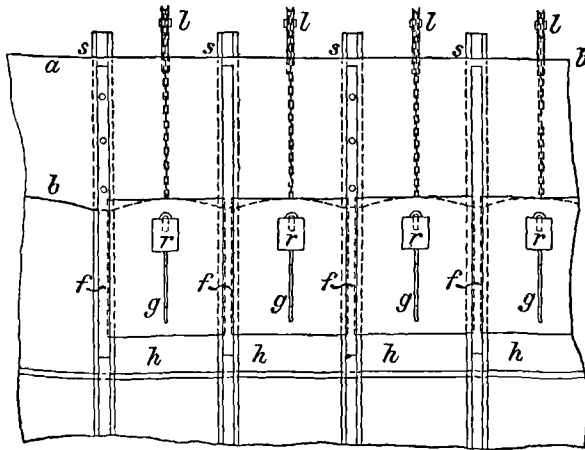


Fig. 101. — Four silésien avec condenseur de Dagner et dispositif de Stempelmann; vue de face.

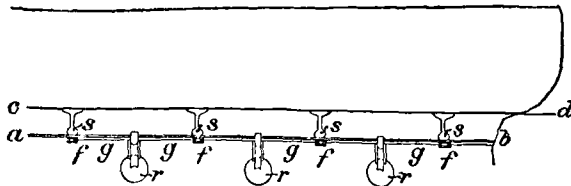


Fig. 102. — Dispositif de Stempelmann; vue supérieure.

Les récipients sont complètement desséchés (sur la voûte du four de distillation) et employés sans être cuits, ou bien, après dessiccation, on les cuit au moyen de la chaleur perdue des fours de distillation dans des espaces ménagés dans ceux-ci ou dans des fours à cuire particuliers.

Les récipients durent 2 à 3 semaines.

Afin de protéger les ouvriers contre les gaz et les vapeurs qui se dégagent pendant la vidange et le chargement des mouffles, ainsi que contre les vapeurs zincifères qui, pendant la distillation, s'échappent des condenseurs par les petites ouvertures de leur extrémité antérieure et des parties mal jointes des récipients, on se sert avec succès, à la Hohenlohehütte, près Kattowitz, du dispositif imaginé

par *Stempelmann*. Ce dispositif est employé en même temps que le condenseur de *Dagner*. Il est représenté dans les figures 100, 101 et 102¹. Une plaque de tôle *ab* est adaptée aux ancrs du four au-dessus du récipient supérieur, de façon qu'il en résulte un canal limité par la paroi proprement dite du four *cd*, deux barres voisines des ancrs *s, s*, la plaque de tôle elle-même et la saillie de la voûte du four. A l'une des extrémités de sa partie supérieure *i*, ce canal est muni d'une ouverture par laquelle les gaz et les vapeurs qui y montent peuvent pénétrer dans le canal à poussières *K*. En abaissant une lame de tôle mobile, munie d'une poignée *g*, et suspendue à une chaîne avec contre-poids *r*, on peut le prolonger par en bas. Des glissières *f* rivées sur la tôle *ab* servent à guider la plaque mobile. Lorsque le moufle doit être vidé, celle-ci est descendue assez bas pour que les gaz et les vapeurs qui s'échappent du vase pénètrent par l'ouverture de décharge *h* dans le canal prolongé et par l'ouverture *i* dans le canal à poussières *K*. Si le moufle doit être chargé, il faut remonter la tôle assez haut pour que le récipient *V*, par lequel a lieu le chargement, soit libre à son extrémité antérieure. Les gaz et les vapeurs passent alors également dans le canal en question et se rendent, par l'ouverture *i*, dans le canal à poussières.

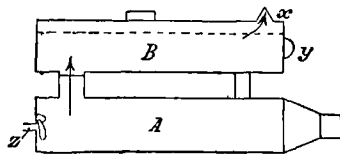


Fig. 103. — Ballon de Recha.

Dans les usines où les condenseurs de *Kleemann* et de *Dagner* ne sont pas en usage, on fixe, à la partie antérieure des condenseurs, afin de retenir les particules métalliques de la fumée et souvent aussi pour rendre inoffensif le gaz oxyde de carbone se dégageant des récipients, des *ballons* ou *allonges en tôle*, dans lesquelles se rassemblent les particules métalliques des vapeurs, particules qui consistent en un mélange de poudre de zinc et d'oxyde de zinc, et auquel on donne le nom de *poussière*. Dans le cas où il s'agit de rendre inoffensif le gaz oxyde de carbone, les allonges sont mises en communication avec des canaux abducteurs ; autrement, le gaz s'échappe par le petit trou dont est munie l'extrémité antérieure de l'allonge. Les allonges sont encore actuellement généralement en usage avec les fours belges, ainsi qu'avec un grand nombre de fours belges-silésiens. Les plus importants de ces dispositifs, autrefois employés et maintenant encore usités dans quelques usines de la Haute-Silésie, sont le ballon à deux cylindres de *Recha*, le ballon de *Bugdoll*, l'allonge verticale avec caisse de condensation, et les dispositifs de *Palm*, de *Havel*, de *Mielchen* et de *Steger*.

Le *ballon de Recha* est représenté par la figure 103. Il se compose de deux cylindres en tôle *A* et *B* communiquant ensemble. La petite ouverture du ballon *A* est fermée par une soupape automatique *Z*. Le ballon *B* est pourvu d'une ouverture fermée par un couvercle, qui sert pour le nettoyage et en même temps de soupape de sûreté. Les gaz non condensés s'échappent par le tube *α*. Ils

¹ *Saeger, Hygiene der Hüttenarbeiter, Iena, 1895.*

peuvent être conduits à l'aide d'un écran adapté à la partie antérieure du four dans la cheminée de ce dernier ou au-dessus de son toit.

La disposition du *ballon de Bugdoll* est mise en évidence par la figure 104. C'est un cylindre clos à son extrémité antérieure.



Fig. 104. — Ballon de Bugdoll.

Les particules de poussière précipitées dans l'allonge peuvent être éliminées par la soupape *b*. Les gaz et les vapeurs s'échappent par l'ajutage *v*. Ce dernier est fermé par un filtre à gaz en coton fin, dans lequel sont retenues les particules solides des gaz et des vapeurs.

L'*allonge verticale avec caisse de condensation* est représentée par la figure 105. *b* est l'allonge verticale, qui communique d'une part, par le tube *t*, avec le récipient *v*, et d'autre part, par le tube *s*, avec la caisse de condensation *k*. De cette dernière, les gaz et les vapeurs non condensés passent, par le tube *l*, dans l'intérieur du four de distillation, où ils sont brûlés. L'allonge *b* peut être vidée par deux ouvertures munies de registres.

La figure 106 représente l'*appareil de Palm*. Les gaz et les vapeurs sortant du récipient *v* passent, par la conduite tubulaire *rr*, dans la caisse collectrice *l* en partie remplie d'eau et se dégagent par celle-ci. En sortant de *l*, elles traversent encore plusieurs caisses de lavage et se rendent ensuite dans le foyer du four de distillation.

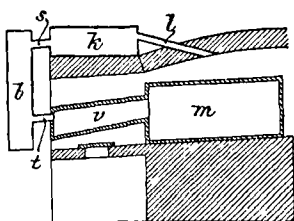


Fig. 105. — Allonge verticale avec caisse de condensation.

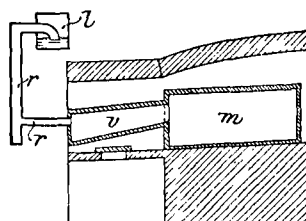


Fig. 106. — Appareil de Palm.

Dans l'*appareil de Hawel* (fig. 107), il y a au-dessus d'un groupe de deux récipients *Z* une chambre *k* et au-dessus de cette dernière un canal abducteur des gaz *n*. Le ballon *g* communique au moyen de tubulures avec la chambre *k*, ainsi qu'avec le canal *n*. Les vapeurs se rendent d'abord dans la chambre, puis dans le ballon et finalement dans le canal abducteur.

La majeure partie du zinc qui se dégage du récipient *Z* se condense dans la chambre *k* et coulant sur le fond incliné de celle-ci il retourne dans le récipient.

En adaptant plus tard une buse entre le récipient et la chambre, *Hawel* aurait rendu plus parfaite la condensation des vapeurs de zinc.

Le *ballon de Mielchen*, qui est en usage à la *Hugohütte*, dans la Haute-Silésie,

est représenté par les figures 108, 109 et 110¹. De deux récipients d , d (fig. 110) les gaz et les vapeurs passent, par les deux tubes en tôle c , dans le cylindre en tôle e , muni des ouvertures avec couvercle f , f pour le nettoyage, et ils arrivent par les tôles perforées g , g dans la tubulure h , sur laquelle se trouve le ballon proprement dit. Ce dernier se compose d'un cylindre intérieur en tôle k , qui repose sur le plateau en tôle perforée i et qui est également muni de trous à son extrémité supérieure et contenu lui-même dans le cylindre en tôle l , lequel est entouré de 9 anneaux en tôle spiraliformes s'appliquant exactement sur le ballon extérieur. Les gaz et les vapeurs passent par le couvercle perforé du cylindre intérieur dans l'espace annulaire qui se trouve entre le cylindre intérieur et l'extérieur, ils arrivent à l'extrémité inférieure de cet espace dans l'intervalle entre le cylindre extérieur et le ballon et le traversent en spirale suivant la direction des flèches, pour sortir finalement par les ouvertures W , W ménagées dans le couvercle du ballon, muni des poignées Z , Z . Dans le long parcours que font les gaz et les vapeurs autour du cylindre extérieur, ils laissent déposer presque complètement leurs éléments métalliques.

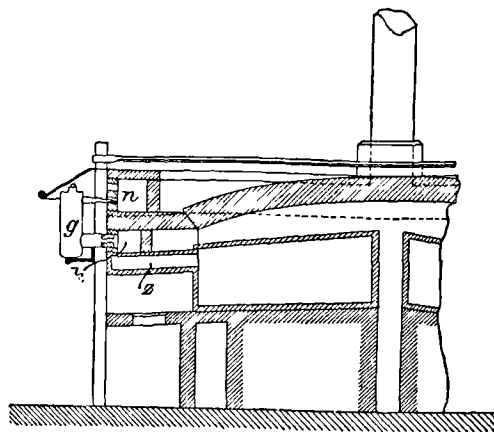


Fig. 107. — Appareil de Hawel.

Le *ballon de Steger*, qui est en usage à la *Lazyhütte*, près Beuthen, est représenté par la figure 111. Du récipient, les gaz et les vapeurs passent d'abord dans le ballon inférieur U , ils traversent ensuite les tubes en tôle a_1 , a_2 et a_3 , qui forment le ballon proprement dit, et à l'extrémité supérieure de a_3 ils pénètrent par le tube d dans un canal abducteur, où ils peuvent être brûlés et évacués au dehors. Dans le tube a_3 sont disposés des disques en tôle s , s , qui forcent les gaz à monter le long des parois du tube. Par suite de la disposition des tubes en zig-zag, les gaz sont contraints de parcourir une longue voie et ils subissent en même temps de fréquents changements dans leur direction. En outre, une très-grande surface de contact est offerte au courant gazeux et, grâce à la matière qui forme les tubes (tôle mince), il est aussi exposé à un refroidissement intense. Comme le courant gazeux est poussé par les disques en tôle s contre les parois du tube a_3 le refroidissement est rendu encore plus grand. Par suite de ces dis-

¹ Saeger, *Hygiene der Hüttenarbeiter*, Iena, 1895.

positions, le courant gazeux est si froid que dans le ballon il reste beaucoup au-dessous de sa température d'inflammation et des explosions sont ainsi rendues impossibles, même lorsqu'il pénètre de l'air dans l'appareil.

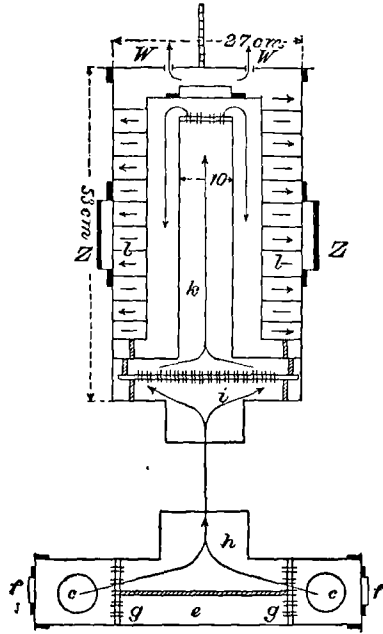


Fig. 108 et 109. — Ballon de Mielchen ; coupe verticale.

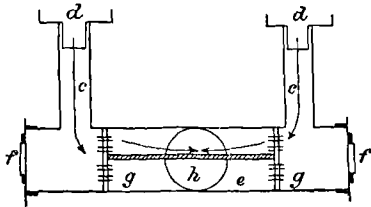


Fig. 110. — Ballon de Mielchen ;
coupe horizontale.

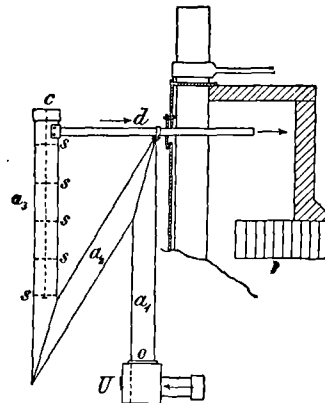


Fig. 111. — Ballon de Steger.

Le rendement en poussière de zinc dans ce dispositif serait très-élevé et il surpasserait beaucoup celui des autres ballons.

Le mode de disposition du ballon dans les fours belges-silésiens avec plusieurs séries de moufles superposées est mis en évidence par la figure 112. Les gaz sor-

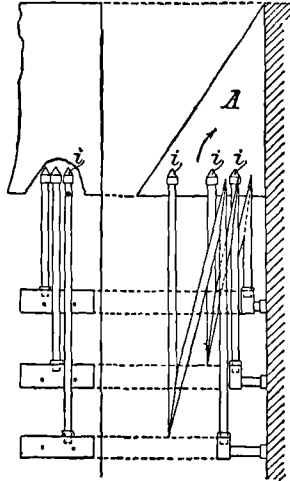


Fig. 112. — Mode de disposition du ballon de Steger dans les fours belges-silésiens.

tant du ballon arrivent par les ouvertures *i* dans le dispositif *A*, qui les conduit au dehors. A leur sortie des ouvertures *i*, ils sont enflammés et brûlés.

Ce ballon peut aussi être adapté aux fours belges sans difficultés.

Fours de distillation.

On distingue les fours avec foyer à grille, dans lesquels la flamme monte, enveloppe les moufles latéralement et se dégage ensuite en partie par des ouvertures de la voûte du four, en partie par des ouvertures latérales, et les fours avec chauffage au moyen d'un foyer à grille et au gaz, dans lesquels la flamme monte jusqu'à la voûte et descend ensuite pour s'échapper au-dessous de la sole du four, après avoir enveloppé les moufles.

On nomme les fours de la première espèce *anciens fours silésiens*, ceux de la seconde *fours belges-silésiens*. Ces derniers se rapprochent par leur disposition des *fours belges* lorsque les moufles sont rangés en plusieurs séries superposées et que les moufles, comme les tubes des fours belges, ne reposent dans le four que par leurs extrémités (Belgique, Provinces rhénanes, Westphalie). Les anciens fours silésiens étaient autrefois généralement employés dans la Haute-Silésie, où l'on se servait comme combustible de la houille à courte flamme de cette contrée. Mais actuellement ils ont été partout remplacés par les fours belges-silésiens. Ces derniers, qui conviennent pour des charbons à longue flamme, pour le chauffage au demi-gaz et le chauffage au gaz, utilisent beaucoup plus complètement la chaleur que les anciens fours silésiens, qui n'ont plus à proprement parler qu'un intérêt historique.

Anciens fours silésiens.

Ce sont des fours à moufles avec laboratoire long et étroit. Ils ont dans l'axe longitudinal une grille établie très-bas au-dessous du niveau de la sole et sur les

deux longs côtés de laquelle (et dans leur prolongement) les mouffles reposent sur des banquettes. La flamme s'élevant de la grille enveloppe les mouffles latéralement et une partie passe par des ouvertures latérales, ménagées dans les côtés courts des fours, dans des espaces pour la calcination de la calamine, la cuisson des mouffles et la refonte du zinc, l'autre partie se rendant par une série de rampants dont la voûte du four est munie dans des canaux conduisant à la cheminée ou directement dans des cheminées peu élevées.

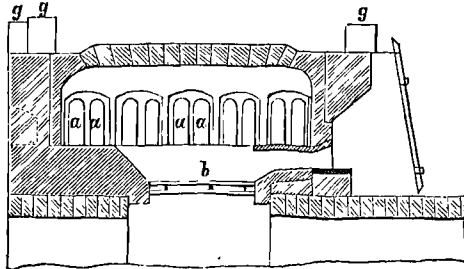


Fig. 113. — Ancien four silésien ; coupe longitudinale.

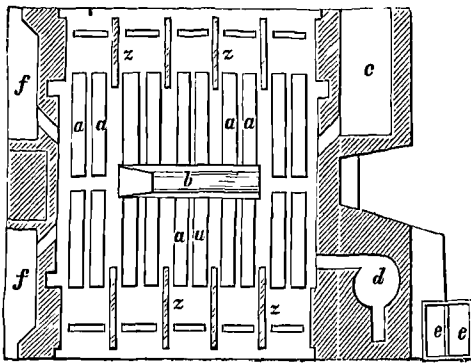


Fig. 114. — Ancien four silésien ; coupe horizontale.

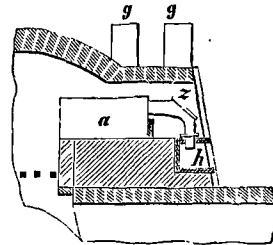


Fig. 115. — Ancien four silésien ; coupe transversale.

La disposition d'un pareil four est mise en évidence par les figures 113, 114 et 115. *b* est la grille plane ; elle a 1^m,66 de longueur et se trouve à 78 cm. au-dessous de la sole ; elle est chargée de charbon par l'ouverture de chauffe visible dans la figure 113. Sur ses deux longs côtés (et leur prolongement) les mouffles *a, a* (au nombre de 10 de chaque côté) reposent sur des banquettes. La voûte est faite avec une masse réfractaire (argile) ou avec des briques réfractaires. Deux mouffles débouchent par leur extrémité antérieure dans des niches (de 73 cm. de hauteur et 45 cm. de largeur), dites chapelles, qui sont séparées les unes des autres par des cloisons en maçonnerie *z, z* (ayant 1^m,33 de longueur et 10 cm. d'épaisseur). Dans ces chapelles sont placés les condensateurs des mouffles.

Deux de ces fours, contenant chacun 20 mouffles, sont établis dans un même massif. La flamme après avoir enveloppé les mouffles latéralement, pénètre, par des ouvertures latérales ménagées dans les courtes parois du four, dans les

espaces où ont lieu la calcination de la calamine, la cuisson des moufles et la refonte du zinc, d'où elle se rend ensuite dans des cheminées peu élevées. Les espaces *f, f*, qui se trouvent entre deux fours accolés, servent pour la calcination de la calamine ; en *c* a lieu la cuisson des moufles et en *d* la refonte du zinc. *h* est la chambre où débouche le tube inférieur du condenseur et où le zinc d'œuvre (zinc brut) se rassemble et se solidifie. Pendant le travail, *h* est fermée par une porte. *g, g* sont les cheminées. Dans ce four la sole des moufles repose sur des banquettes et n'est pas, par conséquent, touchée par la flamme, c'est-à-dire chauffée directement.

En Angleterre, on s'est servi de pareils fours en employant des houilles grasses. Ces fours possèdent dans leur voûte au-dessus de la partie antérieure des moufles deux séries de rampants, par lesquels les gaz du foyer se rendent dans des canaux horizontaux conduisant à la cheminée. La chaleur perdue n'est pas ici utilisée pour la cuisson des moufles et la calcination de la calamine. Le nombre des moufles contenus dans un four est de 24.

La chaleur n'étant qu'imparfaitement utilisée dans ces fours, on consommait dans la Haute-Silésie, pour la fabrication de 1 kilogr. de zinc avec des minerais relativement pauvres, 17 à 20 kilogr. de charbon ; en Angleterre, avec des minerais riches et de meilleur charbon, la consommation s'élevait à 11,5 kilogr. de ce dernier par kilogr. de zinc. La perte en zinc s'élevait dans la Haute-Silésie, avec des minerais pauvres, jusqu'à 30 p. 100, en Angleterre avec des minerais riches jusqu'à 18 p. 100.

Comme on l'a dit, ces fours ont été remplacés par les fours belges-silésiens et on n'en construit plus actuellement.

Fours belges-silésiens.

Ces fours sont dérivés des anciens fours silésiens : au lieu de faire sortir la flamme du four latéralement ou par la voûte, on la dirigea d'abord jusqu'à celle-ci, pour ensuite la rabattre et la faire sortir au-dessous de la sole du four. De là, les gaz du foyer furent conduits, par un canal commun s'étendant au-dessous de la sole, dans une cheminée commune ou dans plusieurs cheminées, ou bien avant leur entrée dans ces dernières ils furent amenés dans des espaces destinés à la calcination de la calamine. On fit reposer les moufles aussi peu que possible dans le four, de façon que leur sole pût aussi être touchée par la flamme sur une surface aussi grande que possible. Dans les Provinces rhénanes, en Westphalie et en Belgique, on fit les moufles relativement petits et on en superposa plusieurs séries.

Grâce à ces nouvelles dispositions, on est parvenu à mieux utiliser la chaleur (6 à 8 parties de charbon pour 1 partie de zinc) et à avoir dans le four une température uniforme ; en outre, et comme conséquence de ces améliorations, la durée des vases distillatoires a été accrue, le rendement en zinc est devenu plus grand, on a pu augmenter le nombre des moufles et le rendement des fours a été, par suite, augmenté dans de notables proportions. On a également ainsi évité le dégagement de la fumée dans les usines et en même temps empêché le voisinage de celles-ci d'être incommodé par la fumée.

Ce mode de direction de la flamme a été d'abord introduit dans les usines de la Société belge de la Vieille-Montagne, en Belgique et en Westphalie, avec emploi de grilles planes et de houilles grasses (à longue flamme). (C'est pour cette raison que les fours en question sont appelés *fours belges-silésiens*.)

Avec les houilles à courte flamme de la Haute-Silésie, ce perfectionnement ne put être mis en pratique avec des *grilles planes* qu'en chargeant celles-ci d'une couche épaisse de combustible, laissant ce dernier former dans sa partie inférieure une couche de scories (grille de scorie, grille en mâchefer) et faisant arriver un courant d'air forcé sous la grille ou au niveau de la couche supérieure de combustible au-dessus de la grille.

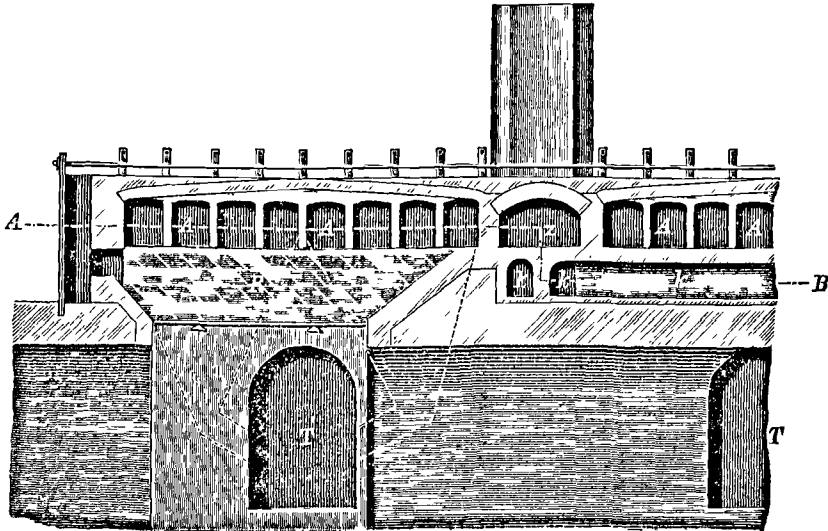


Fig. 116. — Four belge-silésien avec foyer à grille et à un seul étage ; coupe longitudinale suivant CD de la figure 117.

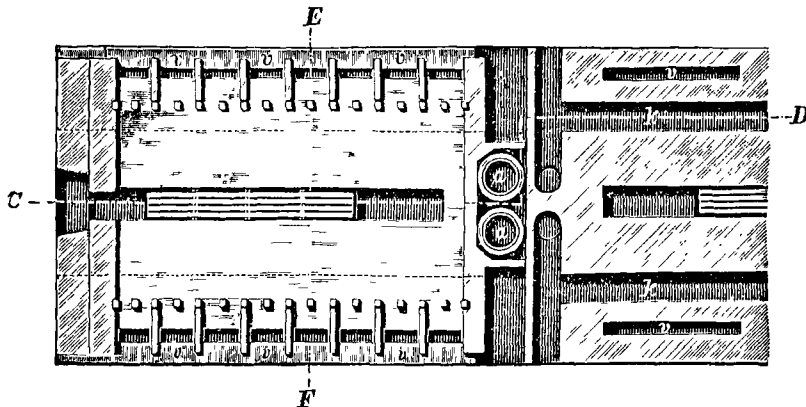


Fig. 117. — Four belge-silésien avec foyer à grille et à un seul étage ; coupe horizontale suivant AB de la figure 116.

On fit encore un nouveau progrès en introduisant le chauffage au gaz, qui augmenta beaucoup le rendement des fours et a remplacé presque complètement le chauffage par foyer à grille.

C'est pour cela que maintenant on devra employer exclusivement le chauffage au gaz pour les fours belges-silésiens.

On peut actuellement distinguer les fours belges-silésiens en *fours avec grands mouffles disposés sur un seul étage* (Haute-Silésie) et *fours avec petits mouffles superposés en plusieurs étages* (Provinces rhénanes, Westphalie, Belgique.)

Dans les fours de la première espèce, qui ne sont en usage que dans la Haute-Silésie, le nombre des mouffles s'élève à 32-72. Dans cette contrée, deux fours sont ordinairement réunis en un seul massif.

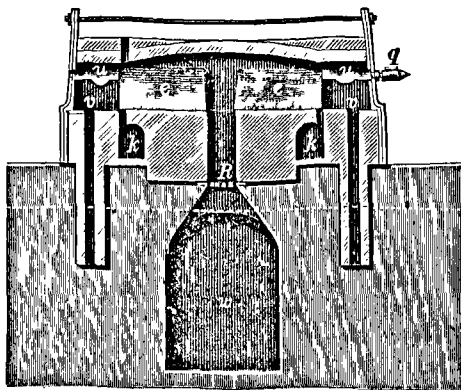


Fig. 118. — Four belge-silésien avec foyer à grille et à un seul étage ; coupe transversale suivant EF de la figure 117.

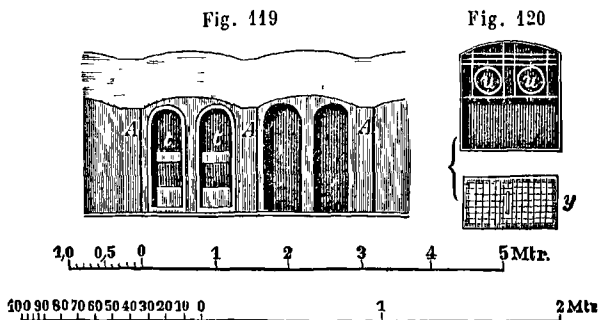


Fig. 119. — Four belge-silésien avec foyer à grille et à un seul étage ; coupe verticale et transversale par l'extrémité antérieure des mouffles.

Fig. 120. — Four belge-silésien avec foyer à grille et à un seul étage ; coupe verticale et transversale par l'extrémité antérieure de deux récipients.

Dans les fours de la seconde espèce, dans lesquels plusieurs séries (ordinairement 3) de petits mouffles sont superposées, le nombre de ces derniers est beaucoup plus grand et va jusqu'à 120. Ici, également, deux fours sont réunis dans le même massif. Ainsi, à l'usine de Münsterbusch, près Stolberg, il y a 120 mouffles dans chaque moitié d'un massif, soit 240 dans un massif ; à Birkengang, près Stolberg, et à l'usine près Bergisch-Gladbach, 216 mouffles se trouvent dans un massif.

Les classes de fours en question peuvent être convenablement partagées en fours chauffés par un foyer à grille et en fours avec chauffage au gaz (ou au

demi-gaz). On distingue les fours chauffés au gaz en fours sans récupérateurs et en fours avec récupérateurs.

Fours belges-silésiens chauffés par un foyer à grille.

Ces fours étaient fréquemment employés avant l'introduction du chauffage au gaz, mais actuellement ils sont remplacés dans un grand nombre d'usines par les fours chauffés au gaz. Lorsqu'on a des houilles maigres, les moufles sont établis en un seul étage, tandis que si l'on dispose de houille à longue flamme, on en forme plusieurs étages (deux).

Les figures 116 à 120 représentent la disposition d'un tour à un étage comme celui qui est employé à Valentin-Cocq, en Belgique.

e, e sont les moufles, rangés au nombre de 16 de chaque côté de la grille. Deux de ces fours sont accolés par leurs côtés courts correspondants, la flamme s'élevant de la grille R monte d'abord jusqu'à la voûte et ensuite se rabat, en enveloppant les moufles de haut en bas, pour passer, par une série de rampants, dans les canaux de la sole h , qui conduisent les gaz du foyer dans la cheminée. Dans les anciens dispositifs, il y a entre deux fours accolés des espaces z pour la calcination de la calamine ou si, comme dans les anciens fours silésiens, on prépare du zinc d'œuvre, il y a des espaces a, a pour la refonte du zinc. Dans les deux cas, une partie des gaz du foyer est, avant son passage dans la cheminée, dirigée dans ces espaces. v, v sont des canaux verticaux, par lesquels sont déversés dans les canaux voûtés T, T les résidus de la distillation restés dans les moufles. Les canaux T, T s'ouvrent dans une voûte w s'étendant parallèlement à l'axe longitudinal du four. u, u sont les récipients renflés décrits précédemment et destinés à recueillir le zinc; q sont les allonges en tôle, dans lesquelles est retenue la poussière de zinc. Les récipients sont placés dans les niches ou chapelles dont il a déjà été question à propos des anciens fours silésiens. t, t sont les supports des moufles, sur lesquels repose l'extrémité postérieure des récipients. L'extrémité antérieure de ces derniers s'appuie dans des cadres en fer. Ceux-ci ferment la niche en avant. Dans la partie supérieure ils sont bouchés avec de l'argile et dans l'inférieure fermés par une porte.

A la place des récipients renflés, desquels le zinc est retiré à l'aide d'un râcloir, on a souvent employé les récipients décrits précédemment et desquels le zinc est percé.

Dans la Haute-Silésie, les moufles sont également disposés en un seul étage. Le combustible employé dans cette contrée étant de la houille menue à courte flamme, il était nécessaire avec des grilles planes de travailler avec grille en scorie et courant d'air forcé sous la grille ou dans beaucoup de cas d'introduire l'air au niveau de la couche supérieure de combustible.

Dans les fours de cette espèce, le nombre des moufles est de 24 à 28.

La grille en scorie est maintenue à la hauteur de 25 cm. Le vent envoyé sous la grille était fourni par des ventilateurs ou des injecteurs. Il pénétrait dans le cendrier clos du foyer à grille plane par un canal établi au-dessous du four suivant la longueur de ce dernier. Le vent soufflé supérieurement, préalablement réchauffé dans la maçonnerie du four, arrivait, par des canaux ménagés dans les banquettes des moufles, dans une série de buses qui le distribuaient au-dessus de la grille. Les fours de cette espèce sont actuellement remplacés dans la plupart des usines de la Haute-Silésie par les fours avec chauffage au gaz.

Des fours avec foyer à grille et moufles en deux séries superposées, lesquels ne

peuvent convenir que pour des houilles à longue flamme, ne sont plus en usage que dans un petit nombre d'usines.

La figure 121 représente un pareil four.

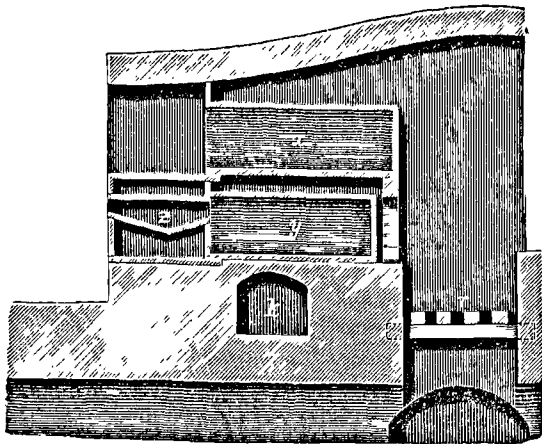


Fig. 121. — Four belge-silézien avec foyer à grille et à deux étages.

x sont les mouffles supérieurs, y les inférieurs, z les récipients. De la grille r , la flamme monte jusqu'à la voûte et, après avoir enveloppé les séries de mouffles elle passe dans la cheminée par le canal k , qui se trouve au-dessous de la rangée inférieure des mouffles. Les mouffles supérieurs sont plus longs de 10 cm que les inférieurs (1^m,54 de longueur, 23 cm de largeur et 44 cm de hauteur). Entre les différentes niches, qui ont chacune 90 cm de profondeur, se trouvent des banquettes en briques réfractaires.

Fours belges-siléziens avec chauffage au gaz.

Les fours avec chauffage au gaz présentent les avantages des fours belges-siléziens mais à un degré encore plus élevé. Ils permettent l'utilisation de combustibles de peu de valeur et l'obtention d'une haute température, le chauffage uniforme d'une grande capacité de four et un entretien facile et commode du gazogène. Grâce à ces avantages, le rendement des fours chauffés au gaz, comparé à celui des fours avec foyer à grille, devient beaucoup plus grand. Ils doivent donc être exclusivement employés. Les gaz résultant de la combustion passent directement dans la cheminée ou bien ils abandonnent auparavant une partie de leur chaleur pour la calcination de la calamine et la cuisson des mouffles ou pour le chauffage des récupérateurs. Parmi les récupérateurs, on emploie le récupérateur de *Siemens* ou le système de chauffage *Siemens*. Mais ce dernier, indépendamment de frais d'établissement élevés et d'un service très attentif, exige aussi un charbon de nature invariable et d'une qualité pas trop inférieure ; en outre, les canaux des régénérateurs sont facilement obstrués par de l'oxyde de zinc et par le carbone séparé du goudron, de sorte que le système *Siemens*, malgré ses grands avantages, n'a pas encore trouvé dans la métallurgie du zinc l'emploi auquel on s'attendait généralement.

Fours à gaz sans récupérateurs.

Dans les fours à gaz sans récupérateurs, l'air nécessaire pour la combustion des gaz est réchauffé dans la maçonnerie du four ou du générateur, ou dans des canaux autour desquels passent les gaz brûlés avant de sortir du four.

Lorsqu'on se sert de grands moufles, on dispose ceux-ci en un seul étage, tandis que les petits moufles sont toujours établis en plusieurs séries superposées.

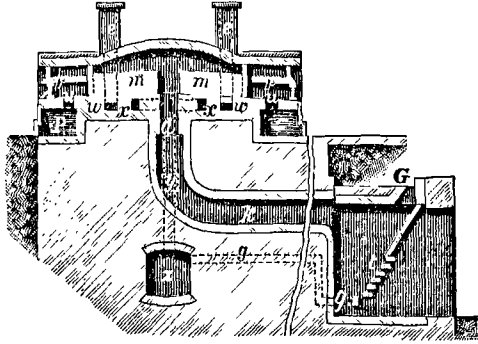


Fig. 122. — Four à gaz belge-silésien sans récupérateurs; coupe verticale suivant AB de la figure 123.

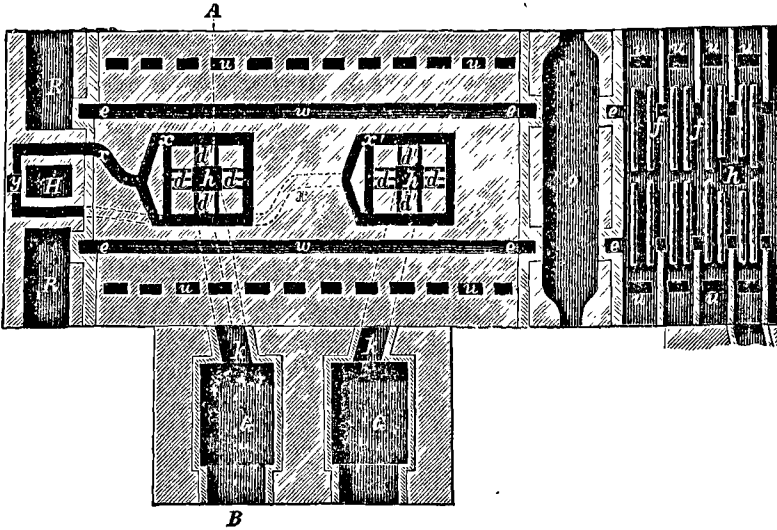


Fig. 123. — Four à gaz belge-silésien sans récupérateurs; coupe horizontale.

Des fours avec un étage et de grands moufles sont en usage dans la Haute-Silésie. Dans cette contrée, les fours renferment jusqu'à 72 moufles. Le gaz est produit dans des générateurs avec grilles à gradins; il est amené dans le four par des canaux verticaux et brûlé à l'extrémité supérieure de ces derniers par de l'air soufflé au moyen de ventilateurs et réchauffé dans la maçonnerie du four. Les fours travaillent avec tirage par cheminée ou avec courant d'air forcé; dans ce

dernier cas, de l'air est également soufflé dans le cendrier clos du gazogène.

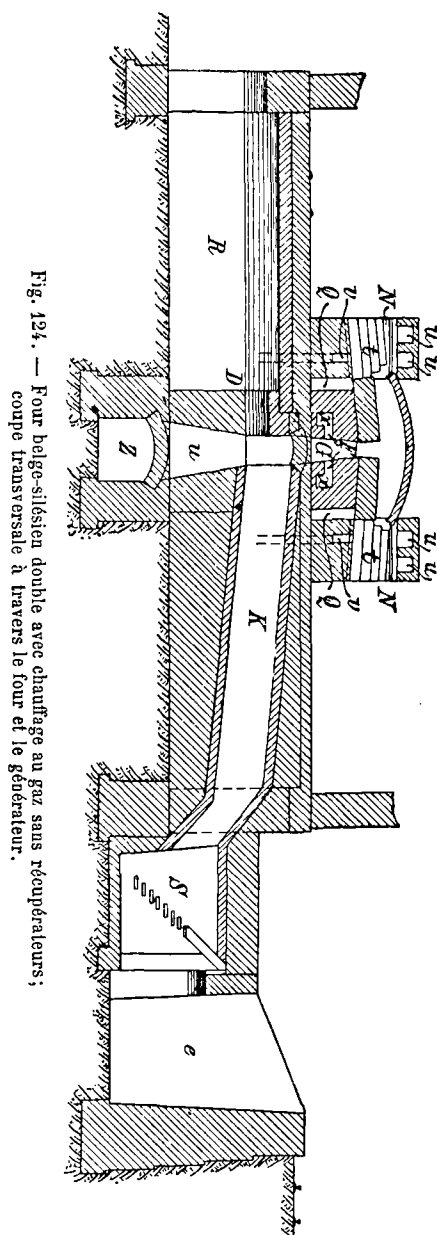


Fig. 124. — Four balgé-silésien double avec chauffage au gaz sans récupérateurs; coupe transversale à travers le four et le générateur.

Cette dernière disposition procure l'avantage de permettre l'emploi pour le générateur de charbon menu ou en poussière d'un prix peu élevé.

La disposition d'un pareil four est mise en évidence par les figures 122 et 123.

G, G sont les deux gazogènes, munis de grilles à gradins *t*, au-dessous desquelles est amené un courant d'air forcé par les canaux *g*. Le gaz des générateurs se rend par les conduits *h*, *h* dans les canaux verticaux *h*, *h*. A l'extrémité supérieure de ces derniers, il se mélange avec de l'air réchauffé. Celui-ci est soufflé par des ventilateurs ou des injecteurs à jet de vapeur dans le canal *z*, duquel, par les conduits *y*, *w* ou *w'* et après s'être réchauffé, il pénètre dans les buses *d* ou *d'* et de ces dernières dans le canal vertical *h*. La flamme monte d'abord vers la voûte et, en enveloppant les mouffles, elle se rabat pour pénétrer par les rampants *f*, *f* dans les canaux *w*, *w*, desquels elle passe dans les cheminées *e*, *e* ou dans la cheminée principale H. Le vent destiné au gazogène passe du canal *z* dans le conduit *g*, qui débouche au-dessous de la grille *t*. *m*, *m* sont les mouffles, *r*, *r* les récipients, *u*, *u* les canaux par lesquels les résidus des mouffles sont déversés dans des chambres qui peuvent être fermées au moyen de portes. *o* est l'espace ménagé entre deux fours pour la calcination de la calamine; R, R sont les espaces pour la cuisson des creusets.

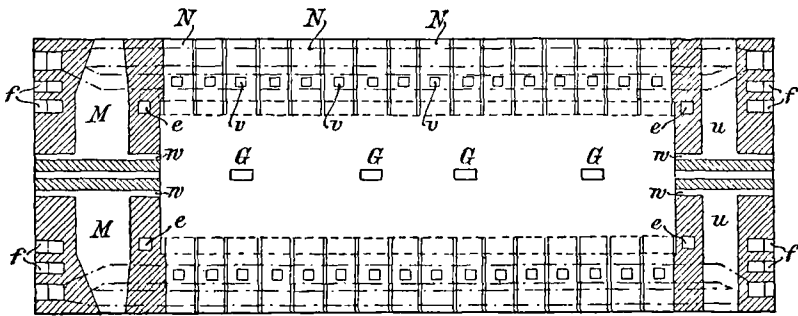


Fig. 125. — Four belge-silésien double avec chauffage au gaz sans récupérateurs; coupe horizontale à travers le four.

Les figures 124 et 125 représentent un four double avec 64 mouffles. La figure 124 est une coupe transversale à travers le four et le générateur, la figure 125 une coupe horizontale à travers le four. Ce dernier (qui est long de 16^m,10 et large de 5^m,62) a deux générateurs S, un pour 32 mouffles. Les gaz des générateurs passent par le canal K dans quatre canaux verticaux G et y sont brûlés par mélange avec de l'air. Celui-ci est poussé par des ventilateurs dans le canal Z, duquel il passe dans de petits canaux *w* entourant le canal vertical G et dans lesquels il pénètre dans ce dernier par les fentes F. Le canal G est prolongé inférieurement jusqu'à l'espace *u*, destiné à recevoir la cendre entraînée. Pour enlever celle-ci, on pénètre par la cave R, qui communique avec *u* par le canal D.

Les gaz de la combustion, après avoir chauffé les mouffles, passent en majeure partie, par les canaux *w*, *w* (fig. 125), qui se trouvent aux deux extrémités du four, dans les chambres M, M ou *u*, *u*, où ont lieu la cuisson des mouffles et la calcination de la calamine. De ces espaces, les gaz se rendent par les rampants *f*, *f* dans la cheminée. Quand ils ne servent pas pour la cuisson et la calcination, ils sortent du four par les rampants *e*, *e* pour passer dans la cheminée. N, N sont les niches qui reçoivent les récipients de deux mouffles. Q, Q sont des ca-

naux dans lesquels se rassemble la scorie qui se forme lorsqu'il vient à se produire des fissures dans les moules. Par les conduits *v, v*, les résidus des moules sont déversés dans la cave R.

Lorenz¹ a proposé une modification des fours à gaz silésiens, qui consiste à faire arriver les gaz et l'air, non pas par la sole du four, mais par les deux parois frontales du laboratoire. Les flammes arrivant des deux côtés courts du four se dirigent alors, en passant entre les moules, vers le milieu de ce dernier, où elles se rencontrent et, enveloppant les moules, elles retournent le long des côtés du laboratoire vers les parois frontales, d'où elles pénètrent dans les rampants.

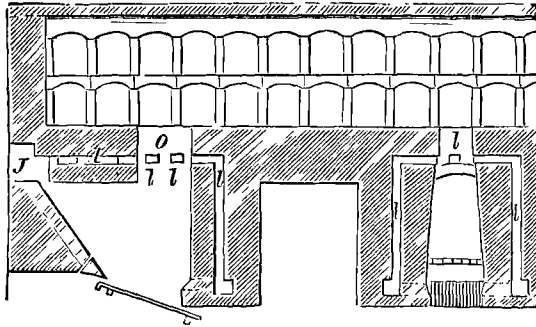


Fig. 126. — Four à gaz belge-silézien avec deux séries de moules superposées et générateur Boëtius; coupe longitudinale.

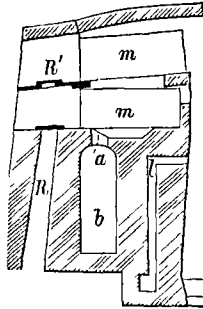


Fig. 127. — Four à gaz belge-silézien avec deux séries de moules superposées et générateurs Boëtius; coupe transversale.

Les figures 126 et 127² représentent la disposition d'un four avec de *petits moules disposés en deux étages superposés*, qui sont chauffés au moyen de gaz produit dans un générateur de Boëtius³.

L'air nécessaire pour la combustion du gaz est réchauffé dans les canaux *l, l* du générateur de Boëtius. Le mélange du gaz venant du générateur avec l'air a lieu en *o*. La flamme s'élève d'abord jusqu'à la voûte et retombe ensuite, par

¹ Brevet allemand n° 10010, du 21 octobre 1879.

² Oesterr. Zeitschrift, 1884, p. 336.

³ Voy. C. Schnabel, *Allgemeine Hüttenkunde*, p. 211 et 246.

les rampants établis entre chaque groupe de deux moufles, dans le canal *b*, qui conduit les gaz brûlés dans la cheminée. *m, m* sont les moufles superposés en deux séries. Les résidus de la distillation sont déversés dans le canal R. Lorsqu'on retire ces résidus des moufles inférieurs, on enlève les plaques qui couvrent l'orifice supérieur du canal R ; les plaques *R'* sont également enlevées lors de l'extraction des résidus des moufles supérieurs. Le chauffage au moyen du dispositif de *Boëtius* donne de bons résultats. Il est employé avec beaucoup de succès dans les usines des Provinces rhénanes.

La disposition d'un four avec *trois séries de moufles superposées* est mise en évidence par la figure 128.

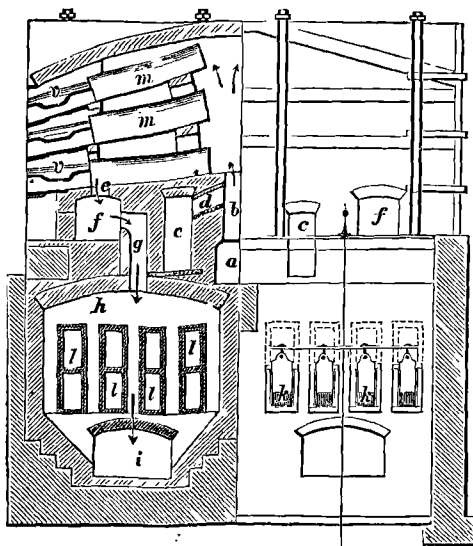


Fig. 128. — Four à gaz belge-silésien avec trois séries de moufles superposées.

m, m sont les moufles, *v, v* les récipients. Les moufles inférieurs reposent sur la sole dans toute leur longueur et font une saillie de 5 cm. dans les niches. Les moufles des deux séries supérieures s'appuient également dans les niches par leur extrémité antérieure et par l'autre extrémité ils reposent sur des banquettes en matière très-réfractaire.

Le gaz arrive du générateur (non visible dans la figure) par le canal *a'* dans le canal vertical *b* et il est brûlé par de l'air chaud amené à l'extrémité supérieure de *b*. Cet air vient de l'extérieur et pénètre dans les canaux *l, l'*. Au moyen des registres *k, k* adaptés à l'orifice de ces derniers, l'afflux de l'air peut être convenablement réglé. L'air monte par les canaux *l, l'* dans le canal *c* et de ce dernier il passe par *d* dans le canal vertical *b*. La flamme, après s'être d'abord élevée vers la voûte et s'être ensuite rabattue, pénètre par les rampants *e* dans le canal *f*, puis arrive par *g* dans le grand canal horizontal *h* et de ce dernier elle passe dans le canal *i* conduisant à la cheminée. Dans leur trajet à travers le canal *h*, les gaz brûlés enveloppent les canaux adducteurs de l'air *l, l'* et réchauffent ce dernier.

Ces fours renferment 50 à 55 mouffles. Ils sont en usage dans les Provinces rhénanes.

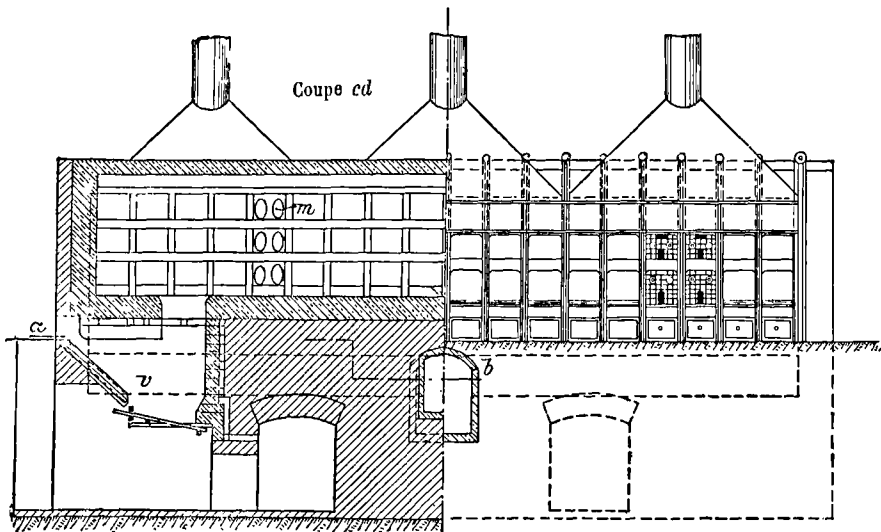


Fig. 129 et 130. — Nouveau four à gaz belge-silésien avec mouffles ovales; coupe longitudinale suivant *cd* de la figure 132 et vue de face.

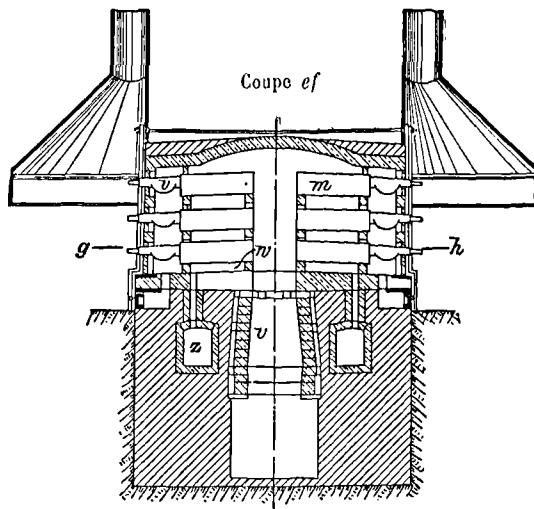


Fig. 131. — Nouveau four à gaz belge-silésien avec mouffles ovales; coupe transversale suivant *ef* de la figure 133.

Les figures 129 à 133 représentent un des fours à zinc les plus récents avec mouffles ovales, comme ceux qui sont actuellement en usage dans les Provinces rhénanes¹.

¹ Dürre, *Ziele und Grenzen der Elektrometallurgie*, p. 207. Leipzig, 1896.

La figure 129 est une coupe longitudinale suivant cd (fig. 132), la figure 130 une vue de face, la figure 131 une coupe transversale suivant ef (fig. 133), la figure 132 le plan au niveau de ab (fig. 129) et la figure 133 le plan au niveau de gh (fig. 131).

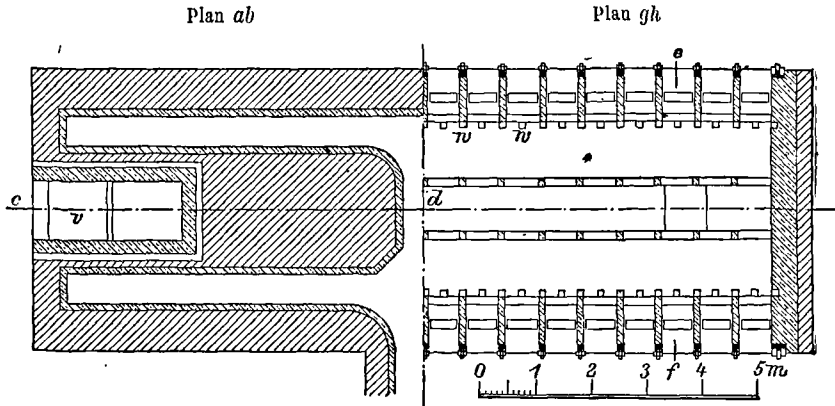


Fig. 132 et 133. — Nouveau four à gaz belge-silésien avec mouffles ovales ; plans au niveau de ab de la figure 123 et de gh de la figure 131.

Les mouffles, tels qu'ils sont maintenant employés dans la plupart des usines rhénanes et westphaliennes, ont une section ovale et ils sont faits à l'aide de machines comme il a été expliqué pages 103 et 127. Dans le dispositif dont nous nous occupons, les mouffles m sont disposés en trois étages superposés. v sont les récipients. Le massif du four contient de chaque côté 108 mouffles, soit en tout 216 mouffles. Aux deux extrémités du four se trouve un gazogène v . L'air nécessaire pour la combustion des gaz est, comme le montrent les figures, réchauffé dans la maçonnerie du générateur. Les gaz de la combustion, après avoir enveloppé les mouffles, passent, par les canaux verticaux w , x , dans les canaux collecteurs y , qui communiquent eux-mêmes avec les canaux conduisant à la cheminée.

Fours à gaz avec récupérateurs.

Parmi les fours de cette espèce, les fours à gaz avec chauffage système *Siemens*¹ sont en usage dans la Silésie supérieure, à Freiberg, à Cilli (Sud de l'Autriche) et dans les Provinces rhénanes. Ils exigent un charbon en morceaux pas trop petits. Ils permettent un chauffage uniforme de grands espaces à une haute température et, par suite, une économie de combustible et de vases distillatoires, ainsi que des campagnes plus longues que les fours travaillant sans récupérateurs. Cependant, les frais élevés de leur installation, la nécessité de l'emploi de meilleurs charbons, le soin qu'exige leur service, la facile obstruction des canaux des récupérateurs, la difficulté de la première mise en marche et la grande quantité de matériaux réfractaires qu'ils nécessitent (pour la construction des régénérateurs) ont, malgré les avantages que nous venons d'indiquer, limité l'emploi des fours de distillation avec chauffage système *Siemens*.

La disposition générale d'un four à zinc chauffé d'après le système *Siemens* est mise en évidence par les figures 134 et 135. L sont les récupérateurs pour l'air,

¹ Voy. C. Schnabel, *Allg. Hüttenkunde*, p. 241.

G ceux pour le gaz, *g, g* sont les canaux pour l'introduction du gaz, *l, l* ceux pour l'introduction de l'air dans les récupérateurs correspondants. Le gaz et l'air arrivent réchauffés par les canaux J, J dans l'espace F, où ils se mélangent. La flamme monte d'abord dans une moitié du laboratoire *v* jusqu'à la voûte N, elle passe ensuite dans l'autre moitié et arrive à l'extrémité de celle-ci dans les récupérateurs, puis traverse ceux-ci et passe dans la cheminée. Les résidus de la distillation contenus dans les moufles sont déversés par les conduits *a, a* dans les canaux R. S est une poche pour recevoir les poussières entrainées. *b, b* sont des

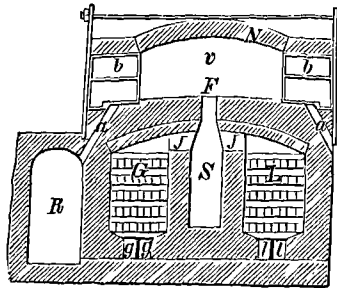


Fig. 134. — Four à gaz avec récupérateurs, système Siemens; coupe transversale.

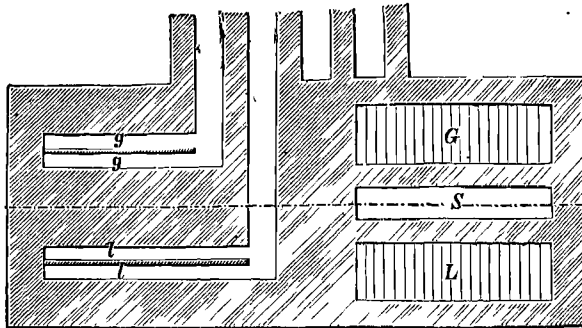


Fig. 135. — Four à gaz avec récupérateurs système Siemens; coupe horizontale.

cadres en fer qui reçoivent les plaques d'argile limitant les niches; ces cadres, indiqués par *Cochlovius*, sont représentés à une plus grande échelle par les figures 136 et 137. (Les niches sont séparées latéralement les unes des autres par des plaques d'argile épaisses de 5 cm.) Le côté antérieur *ab* du cadre est saisi par l'ancre du four, tandis que le côté postérieur *de* s'appuie contre le pied de la voûte. La couverture de la niche est supportée par la partie supérieure *ac* du cadre. De la partie inférieure de ce dernier, la pièce *de* est logée dans la sole, tandis que la pièce *ef* s'appuie sur la plaque de la sole. Afin de renforcer le cadre, on y fixe une barre transversale *hi*. La barre de fer *l* placée sur la saillie *k* remplace le chevalet sur lequel repose l'extrémité antérieure des récipients.

La disposition de l'ancien four à zinc de *Freiberg* est représentée par les figures 138 à 142. Les récupérateurs sont établis au-dessous du four parallèlement au grand axe de ce dernier. L est l'un des récupérateurs pour l'air,

G l'un des récupérateurs pour le gaz. La paire de récupérateurs qui se trouve au-dessous de l'autre moitié du four n'est pas visible dans les figures. W est la soupape de renversement pour le courant de gaz, W' celle pour le courant d'air. X sont les canaux pour le gaz, Y les canaux pour l'air. Le gaz pénètre par X dans le récupérateur G, l'air par Y dans le récupérateur L. A l'extrémité supérieure du récupérateur G le gaz réchauffé passe par trois canaux T, T dans des fentes verticales correspondantes, tandis que l'air réchauffé pénètre à l'extrémité supérieure du récupérateur L par un nombre égal de canaux U dans les fentes verticales correspondantes. A l'extrémité de ces fentes, l'air et le gaz se mélangent. La flamme qui en résulte enveloppe d'abord les deux séries de mouffes sur l'une des moitiés de la sole, elle passe ensuite dans l'autre moitié du four et, après avoir enveloppé les mouffes qui s'y trouvent, elle pénètre, par les fentes (au nombre de 6) pour l'air et le gaz ménagées dans la sole du four,

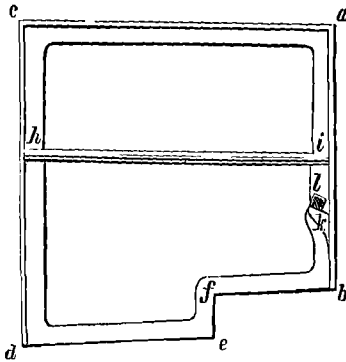


Fig. 136. — Dispositif de Cochlovius pour la séparation des niches des fours à zinc; élévation.

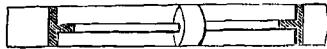


Fig. 137. — Dispositif de Cochlovius; coupe horizontale.

dans les récupérateurs correspondants (les récupérateurs pour l'air et ceux pour le gaz) et après les avoir traversés elle se rend dans le canal E conduisant à la cheminée ou dans la cheminée (non visible dans les figures). Au bout d'un certain temps (1/2 heure à 1 heure), on renverse la direction des courants d'air et de gaz, en tournant les soupapes dont il a été question précédemment, de façon que le gaz et l'air montent maintenant sous la deuxième moitié du four et y chauffent d'abord les mouffes qu'elle renferme, pour se rendre ensuite, en traversant la première moitié du four, vers la première paire de récupérateurs et de ceux-ci passer dans la cheminée. Les fentes pour l'air et le gaz sont prolongées inférieurement jusque dans les espaces R, dits *poches*, où se rassemblent les cendres entraînées. Les fosses P, P donnent accès au mur fermant extérieurement les récupérateurs et les *poches*, afin de permettre, après l'enlèvement de ce mur, d'effectuer les réparations et les nettoyages nécessaires. N, N sont les mouffes; O, O sont les niches. Le nombre des mouffes est de 28 à 32 pour les fours simples de cette espèce et de 56 à 64 pour les fours doubles.

Les fours de cette espèce avec plusieurs séries de mouffles superposées présentent pour la superposition des mouffles une disposition analogue à celle qui a été décrite à propos des fours à gaz sans récupérateurs. Des fours avec chauffage au gaz système *Siemens* sont employés avec succès à la *Paulshütte* et à la *Wilhelminenhütte*, près Schoppinitz, dans la Haute-Silésie.

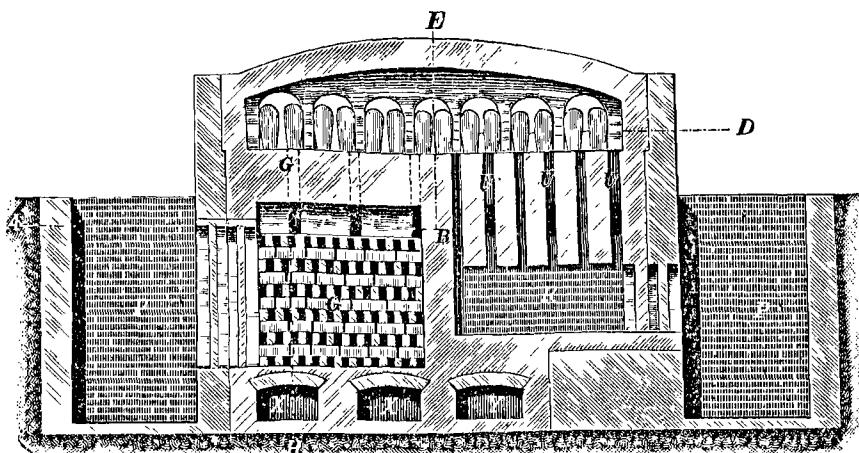


Fig. 138. — Ancien four à zinc de Freiberg avec chauffage au gaz système Siemens; coupe longitudinale suivant IKL de la figure 139.

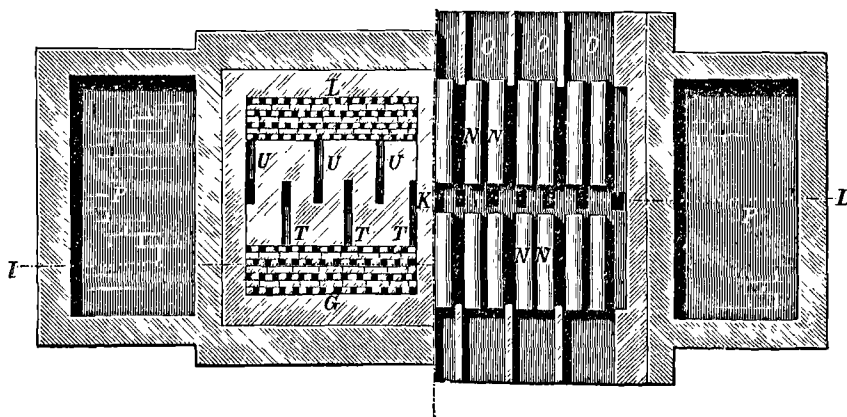


Fig. 139. — Ancien four à zinc de Freiberg; coupe horizontale suivant ABFD de la figure 138.

Les fours à gaz de *Haupt* avec récupérateurs pour l'air¹, qui aux deux extrémités du grand axe des fours sont munis de récupérateurs pour l'air, ne semblent pas avoir été adoptés.

¹ Brevet allemand n° 7425; *Oesterr. Zeitschrift*, 1881, p. 336.

Préparation de la charge.

La préparation de la charge pour les moufles est effectuée d'après des principes analogues à ceux qui ont été indiqués pour la préparation de celle des tubes. Seulement, la calamine n'est pas soumise à la distillation à l'état de poudre fine, mais en morceaux de la grosseur d'une noisette, de façon que la charge ne soit pas fortement tassée dans les moufles, dont la capacité est plus grande que celle

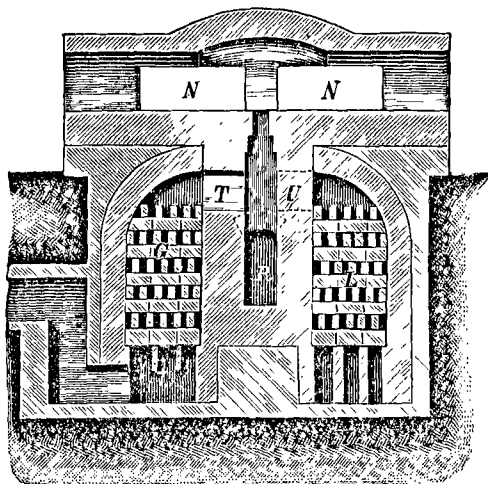


Fig. 140. — Ancien four à zinc de Freiberg; coupe transversale.

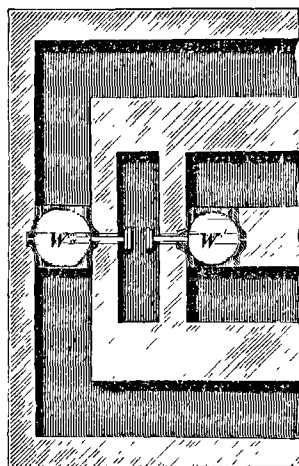


Fig. 141. — Ancien four à zinc de Freiberg; soupapes de renversement des courants de gaz et d'air (plan).

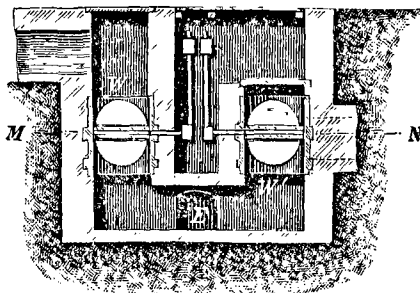


Fig. 142. — Ancien four à zinc de Freiberg; soupapes de renversement des courants de gaz et d'air (coupe verticale).

des tubes. *Binon et Grandfils*¹ ont aussi recommandé pour les moufles l'emploi d'une charge mélangée avec du goudron et comprimée. Suivant leur opinion, des tourteaux comprimés ayant la forme des moufles permettraient d'introduire dans ceux-ci moitié plus de matière qu'avec le mode de chargement ordinaire. En outre,

¹ *Berg-und Hüttenm. Zeitung*, 1883, p. 198 et 211; 1882, p. 531; 1884, p. 27.

dans ce cas la réduction aurait lieu à une température un peu plus basse. L'auteur ignore si cette manière de procéder est entrée dans la pratique.

Dans la Haute-Silésie, le charbon réducteur employé est du charbon privé de gaz, sous forme de coke menu. On se procure ce dernier dans les ateliers de puddlage, ou on le recueille sous les grilles des gazogènes, ou bien on le prépare dans des fours particuliers. Ainsi, aux usines Hohenlohe, Kunigunde et Theresia, dans la Haute-Silésie, le charbon est préparé avec de la houille (houille menue) dans des fours analogues à ceux en usage pour la cuisson du pain ; la houille est ainsi un peu carbonisée (transformée en coke) et, suivant sa qualité, un peu agglomérée. A la Paulshütte et à la Wilhelminenhütte, près Schoppinitz (Haute-Silésie), on emploie aussi de la houille en partie privée de goudron. Les charbons ainsi traités donnent 63 à 72 p. 100 de leur poids en coke menu.

Depuis quelque temps, on augmente de plus en plus, dans la Haute-Silésie, la quantité du charbon réducteur (du coke menu). Par cet accroissement de la proportion de l'agent de réduction, les particules de charbon incandescentes sont mises en contact intime avec les minerais et en même temps on provoque la formation d'une atmosphère d'oxyde de carbone, qui rend impossible toute oxydation (par l'acide carbonique, la vapeur d'eau, l'air). Par exemple, à la Wilhelminenhütte, la quantité du coke menu ajouté s'élève à près de 50 p. 100 du poids des minerais traités et à 34,9 p. 100 de la totalité du combustible employé pour le traitement.

La charge d'un moufle en minerai s'élève actuellement, dans la Haute-Silésie, à 103 kilogr. en moyenne ; en Belgique, dans les Provinces rhénanes et la Westphalie elle est de 28 à 35 kilogr.

Conduite de la distillation.

Avant la mise en marche, es fours sont convenablement desséchés et ensuite mis en feu avec soin.

Si l'on travaille avec les *anciens fours silésiens*, on y place les moufles, préalablement portés au rouge dans le four à cuire, dès que l'on a atteint la température nécessaire. Après avoir rempli les intervalles entre les moufles et les piliers avec des fragments de briques et de l'argile, on adapte les condenseurs aux moufles et l'on ferme, au moyen des plaques dont il a été question précédemment, les ouvertures des moufles qui se trouvent au-dessous des supports des condenseurs. On commence maintenant à charger peu à peu les moufles. Le chargement a lieu par l'ouverture dont le coude du condenseur est muni, à l'aide d'une pelle demi-cylindrique, qui est introduite dans le moufle par la partie horizontale du condenseur. La charge des moufles, d'abord faible, est graduellement augmentée, de façon que ceux-ci aient leur charge complète le septième jour. Les moufles les plus rapprochés du feu reçoivent des charges plus fortes que ceux qui en sont les plus éloignés. Le chargement effectué, on applique sur l'ouverture du coude du condenseur une plaque d'argile et on lute celle-ci avec de l'argile ; on ferme ensuite les portes en tôle qui se trouvent devant les niches et on élève la température du four jusqu'au rouge blanc.

Bientôt après le chargement, il se dégage, en marche normale, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et de la vapeur d'eau et, par suite de l'action de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau sur les vapeurs de zinc et aussi par suite de la forte dilution de ces dernières par les gaz en question, il se dépose dans les condenseurs de la poussière de zinc, que l'on doit enlever fréquemment afin

d'éviter l'obstruction des tubes de l'appareil condensateur. Deux ou trois heures après l'introduction de la charge, il n'y a plus que de l'oxyde de carbone dans les gaz qui se dégagent des moufles. Comme il n'existe plus maintenant aucun agent oxydant et que les gaz contiennent de grandes quantités de vapeurs de zinc, la condensation de celles-ci commence et au bout de 6 à 8 heures, elle atteint son maximum, auquel elle demeure pendant 6 à 8 heures. Elle devient ensuite plus faible et est terminée au bout de plusieurs autres heures. La durée totale du traitement de la charge d'un moufle est de 14 heures (y compris le chargement).

La distillation terminée, on ouvre les portes des niches; on enlève les plaques d'argile des ouvertures de chargement; on fait tomber le zinc liquide que contient encore la partie horizontale du condenseur dans la cavité où se rassemble le métal pendant la distillation et on retire le zinc qui s'est solidifié dans cette cavité. Ensuite, après avoir enlevé à l'aide d'une pince les plaques d'argile qui se trouvent au-dessous des supports des condenseurs, on retire les résidus de la distillation au moyen de râcloirs et en même temps on détache les dépôts qui ont pu se former dans les moufles. Les moufles endommagés sont changés et ceux qui ont des fissures et peuvent encore être réparés sont enduits avec une bouillie d'argile. Les moufles sont ensuite chargés à nouveau. On charge les deux séries de moufles immédiatement l'une après l'autre, ou bien, après le chargement d'une série, on fait une pause de 1 à 3 heures, afin de reposer les ouvriers. Mais, avec cette dernière façon de procéder, la marche du four n'est pas aussi uniforme et le rendement en zinc est moindre.

Le procédé de distillation dans les *fours belges-silésiens* ressemble à celui qui vient d'être décrit, mais avec les modifications nécessitées par la disposition différente de ces fours, c'est-à-dire par la position des moufles et la forme des condenseurs.

La mise à feu des fours a lieu au moyen d'un feu de charbon entretenu sur les grilles ou dans les gazogènes. Avec les fours système *Siemens*, la mise à feu ne se fait pas par le gazogène, mais par un feu entretenu dans le four même sur des grilles provisoires. Les grilles en question sont établies dans deux niches opposées diagonalement, tandis que les autres niches sont fermées au moyen d'une maçonnerie légère pendant le temps que dure la mise à feu. Au bout de 3 ou 4 jours, les moufles sont mis en place et cuits dans le four même. Lorsque le feu a été graduellement augmenté pendant 3 ou 4 autres jours, on enlève les grilles et l'on fait arriver dans le four le gaz du générateur, également réchauffé et mis ensuite complètement à feu, et on introduit en même temps la quantité d'air nécessaire pour la combustion du gaz. Lorsqu'on a ainsi mis en train le chauffage au gaz, on place dans le four, par les deux niches maintenant devenues libres, les moufles, préalablement portés au rouge, qui manquent encore (ceux qui correspondent aux deux niches), on met entre les moufles des fragments de briques, on adapte les récipients et l'on procède au chargement.

Lorsqu'on se sert de récipients renflés, l'introduction de la charge dans les moufles a lieu par l'extrémité antérieure des récipients; lorsque ceux-ci sont en forme de tubes cylindriques inclinés ou de caisses parallélépipédiques voûtées supérieurement, dont l'ouverture antérieure est close par une plaque d'argile ou par une plaque de fer entourée d'argile, le chargement se fait aussi par l'extrémité antérieure du récipient, après enlèvement de la plaque qui ferme cette extrémité. Si les moufles sont disposés en plusieurs séries superposées, on commence le chargement par les séries les plus élevées.

Les premières charges ne sont jamais très fortes et se composent de matières facilement réductibles (poussière de zinc, résidus riches). Elles sont augmentées graduellement jusqu'au poids normal. Ce poids s'élève, en moyenne, pour les grands moufles silésiens à 100 kilogr. de minerai, pour les petits moufles superposés, en Belgique, dans les Provinces rhénanes et en Westphalie, à 28-35 kilogr. Ici également, la durée du traitement d'une charge est de 24 heures.

La température doit, pendant la distillation, être maintenue aussi uniforme que possible. Si elle est trop élevée, du zinc non condensé se dégage des récipients et brûle au contact de l'air; si elle est trop basse, le zinc se solidifie à l'état de poussière, dont une partie reste dans les récipients, l'autre étant entraînée par le courant gazeux. Les tubes des condenseurs des anciens fours silésiens peuvent alors être obstrués par du zinc solide.

Si les moufles se fissurent, des vapeurs de zinc passent de ces derniers dans le four ou les gaz du foyer pénètrent dans les moufles, suivant les conditions de tension dans les moufles et dans le four. La distillation terminée, le zinc est retiré des récipients; on procède ensuite à l'extraction des résidus, à la réparation ou au remplacement des moufles et ensuite au chargement de ces derniers. Des récipients renflés, le zinc est retiré à l'aide d'un râcloir et recueilli dans une cuiller en fer maintenue au-dessous du récipient. Pour extraire le zinc des récipients cylindriques inclinés ou parallépipédiques, on soulève ou on enlève la plaque antérieure et on laisse le métal s'écouler dans une cuiller. De ces cuillers, qui sont munies d'un bec, le zinc liquide est versé dans des moules. Si les moufles sont établis en plusieurs séries superposées, le zinc est d'abord retiré des récipients des séries supérieures.

Résultats économiques et exemples de l'extraction du zinc par la méthode silésienne.

Anciens fours avec chauffage direct.

Anciens fours silésiens.

Dans la *Haute-Silésie*, on traitait en 24 heures, dans les anciens fours silésiens contenant chacun 20 moufles, 750 kilogr. de calamine et dans les fours avec 24 et 26 moufles 900 et 1 000 kilogr. du même minerai. La quantité de zinc extraite du minerai s'élevait à 14,07 p. 100. On employait pour la préparation de 100 kilogr. de zinc 724 kilogr. de calamine et 1 760 kilogr. de charbon. Les moufles duraient 6 à 8 semaines.

Fours belges-silésiens sans chauffage au gaz (à grille plane).

A *Valentin-Cocq*, en Belgique, on employait des fours avec 24 moufles de 1 m. 30 de longueur, 55 cm. de hauteur et 22 cm. de largeur, ainsi que des fours avec 32 moufles de 1 m. 40 de longueur, 60 cm. de hauteur et 22 cm. de largeur. La charge des premiers fours s'élevait à 580 kilogr. de calamine et 150 kilogr. de charbon réducteur. La consommation de combustible pour cette charge, qui était traitée en 24 heures, s'élevait à 1808 kilogr. de houille. La dépense en houille s'élevait à 796 kilogr. pour 100 kilogr. de zinc. On consommait en 24 heures et par four 0,41 moufle et 2 récipients. Les fours avec 32 moufles recevaient une charge de 920 kilogr. de calamine et 230 kilogr. de charbon réducteur. On brûlait (en 24 heures) pour cette charge 2143 kilogr. de houille, ou 614 kilogr. par 100 kilogr. de zinc. La consommation en mou-

flés par four et par 24 heures était de 0,40 moufle et celle en récipients de 2,4 de ces vases.

A *Letmathe*, près *Iserlohn*, où on traite surtout de la blende, on emploie (1895) des fours avec chauffage combiné au moyen de grilles planes et de grilles à gradins, qui contiennent chacun 75 moufles ovales ayant intérieurement 165 mm. de largeur et 255 mm. de hauteur. (On a abandonné le chauffage système *Siemens*.)

Pour 100 kilogr. de minerai grillé, on ajoute 38 à 40 kilogr. de charbon réducteur sous la forme d'anhracite. La charge d'un moufle s'élève, en moyenne, à 26 kilogr. de minerai. La durée de la distillation est de 23 heures. Dans un four avec 75 moufles, on traite en 24 heures 1950 kilogr. de minerai grillé. On consomme par kilogr. de zinc 3 à 4 kilogr. de charbon pour le chauffage et 1,25 kilogr. pour la réduction. La perte en zinc varie de 14 à 16 p. 100. Pour 100 kilogr. de zinc, on consomme 40 kilogr. de moufles. Le service d'un four pour la journée de 24 heures est fait par 3 ouvriers, dont l'un travaille pendant 24 heures (avec de fréquentes interruptions) et les deux autres pendant 10 heures.

A la *Silesiahütte*, près *Lipine*, dans la *Haute-Silésie*¹, les anciens fours travaillant avec grille plane et courant d'air forcé sous celle-ci avaient chacun 24 moufles de 55 cm de hauteur et 183 mm. de largeur.

La charge d'un four s'élevait à 1867 kilogr., dont on retirait en 24 heures 416 kilogr. de zinc. Pour 100 kilogr. de zinc, on consommait 27,32 hectolitres de houille et 0,21 moufle.

Fours belges-silésiens avec chauffage au gaz.

Nous avons à distinguer ici les fours avec grands moufles établis sur un seul étage (*Haute-Silésie*) et les fours avec plusieurs séries superposées de petits moufles (*Belgique*, *Provinces rhénanes*, *Westphalie*).

Les nouveaux fours de la *Haute-Silésie* avec grands moufles disposés en un seul étage et chauffage au gaz consomment maintenant par kilogr. de zinc, avec une charge contenant 20 p. 100 de zinc et du poids moyen de 103 kilogr. de minerai pour chaque moufle, 10 tonnes de charbon pour le chauffage et la réduction (dont 7 tonnes environ pour le chauffage). Le poids du charbon réducteur s'élève à environ 40 p. 100 du poids du minerai ou à 2,8 tonnes par tonne de zinc. De ce charbon réducteur, une partie se compose de coke menu recueilli sous la grille des gazogènes. La consommation de charbon par tonne de zinc s'élevait à 19,16 tonnes en 1870 et à 12,41 tonnes en 1880.

On consommait en argile un peu moins de 200 kilogr. par tonne de zinc.

Le service de 13 à 14 moufles pendant 24 heures exige 1 ouvrier, ou il faut pour produire dans ce temps 1 tonne de zinc 4 à 5 ouvriers.

La perte en zinc est de 25 à 30 p. 100. Les résidus de la distillation contiennent 3 à 3,5 p. 100 de zinc. Sur les 25 à 30 p. 100 de perte, 12 à 15 p. 100 proviennent du zinc resté dans les résidus et 10 à 15 p. 100 du zinc volatilisé. Chaque four produit 500 à 600 kilogr. de zinc brut.

Les nouveaux fours silésiens de la *Belgique*, des *Provinces rhénanes* et de la *Westphalie* avec plusieurs séries superposées de petits moufles et chauffage au gaz, les fours belges-silésiens proprement dits, consomment par tonne de zinc

¹ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1867, p. 340.

avec des minerais à 50 p. 100 de zinc et une charge de 34 kilogr. de minerai par moufle, 3 à 4 tonnes de charbon pour le chauffage et la réduction et 200 kilogr. d'argile. Il faut pour le service de 13 à 14 moufles pendant 24 heures 1 ouvrier, soit 4 à 5 pour la production de 1 tonne de zinc dans ce temps.

Avec les anciens fours, la consommation de charbon s'élevait à 6 à 7 tonnes par tonne de zinc.

La perte en zinc est de 9 à 15 p. 100.

A la *Hohenlohe-Hütte*, dans la *Haute-Silésie* (fours à un seul étage), la charge, pour un des fours représentés précédemment (p. 145), contenant 32 moufles de 56 cm. de hauteur, 15 cm. de largeur et 1 m. 56 de longueur, se compose de 0,85 tonne de blende grillée tenant 42 à 45 p. 100 de zinc, de 0,25 tonne de calamine en morceaux et de calamine lavée avec 26 à 32 p. 100 Zn et de 1,05 tonne de schlamm de calamine avec 14 à 16 p. 100 Zn, soit en tout 2,15 tonnes de minerai. En 24 heures, on retire de cette charge 490 kilogr. de zinc brut. On consomme dans le même temps pour la production du gaz dans les générateurs 3,35 tonnes de charbon tout venant ou 6,83 kilogr. par kilogr. de zinc.

Aux *Silesia-Hütten*, près *Lipine*¹, on emploie (1895) des fours qui sont munis chacun de deux canaux adducteurs du gaz et renferment 32 à 40 moufles (16 ou 20 de chaque côté). Chaque four est pourvu d'un générateur. L'air nécessaire pour la combustion du gaz est fourni par un ventilateur; il se mélange avec le gaz à 50 cm. environ au-dessous de l'orifice supérieur du canal adducteur du gaz.

Les dimensions des moufles et leur épaisseur de paroi en différents points sont indiquées (en mm.) sur les figures 143 et 144. La pâte des moufles se compose de :

37 à 40 parties d'argile brute et de
60 à 63 parties de tessons de moufles et d'argile schisteuse cuite.

L'argile brute provient partie de Briesen, en Moravie, partie de Saarau, en Silésie. L'argile schisteuse provient de Neurode et de Mittelsteim, en Silésie. Les tessons sont les débris moulus à 6 à 7 mm. de grosseur de grain des vieux moufles.

La charge se compose, suivant les quantités de calamine et de blende dont on dispose, de :

75 à 45 parties de calamine et de
25 à 55 parties de blende grillée.

L'agent réducteur est du coke menu. Sa quantité s'élève à 45-47 p. 100 du poids du minerai. La charge d'un moufle est de 90 kilogrammes. La durée de la distillation est de 16 à 17 heures, celle des autres travaux de 7 à 8 heures.

La durée d'un moufle est de 35 à 47 jours; elle est raccourcie par l'ancienneté du four (banquettes plus ou moins détériorées par fusion) et par l'addition à la charge de grandes quantités de blende (celle-ci exige une plus haute température que la calamine).

La quantité de minerai que l'on peut passer dans un four en 24 heures s'élève avec 32 moufles à 2880 kilogr., avec 40 moufles à 3600 kilogr. La consommation en charbon de chauffage oscille entre 1 et 1,2 tonne par tonne de minerai; elle s'élève à 5,5 tonnes par tonne de zinc.

¹ Communication de l'Inspecteur des usines Scherbening, de Lipine.

Le charbon employé pour le chauffage se compose partie de houille menue, partie de houille en morceaux entremêlés de schiste. La consommation en charbon réducteur (coke menu) s'élève à 0,45-0,57 tonne par tonne de minerai, à 2 tonnes par tonne de zinc. La consommation en mouffles est de 2 par tonne de zinc. Le rendement en zinc s'élève à 77-80 p. 100 de la teneur des minerais ou à 20 p. 100 du poids de ceux-ci. La perte en zinc est de 20 à 23 p. 100.

A la *Paulshütte*, près *Rosdzin*, dans la Haute-Silésie, on emploie (1895), outre des fours *Siemens*, des fours à gaz avec courant d'air forcé sous la grille. Un four a 1 générateur et 1 à 2 canaux adducteurs du gaz. Le nombre des mouffles est de 32. De l'air est soufflé à l'aide d'un ventilateur aussi bien sous la grille du générateur (pour gazéifier le charbon) que sous les banquettes du four (pour brûler les gaz). La pâte des mouffles se compose de 65 p. 100 d'argile et de 35 p. 100 de lessons.

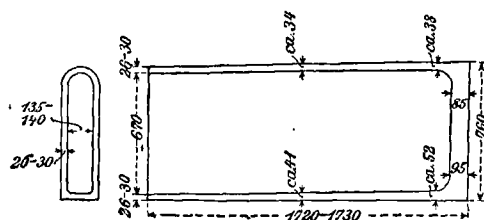


Fig. 143 et 144. — Mouffles à zinc des usines Silésia; coupes horizontale et verticale.

Le mélange des minerais est formé de 30 p. 100 de blende grillée et de 70 p. 100 de calamine calcinée. La quantité de charbon réducteur (coke menu) est égale à 40 p. 100 du poids du minerai. On introduit dans un moufle 100 kilogr. de charge. Le traitement d'une charge, avec le chargement à nouveau du moufle, dure 24 heures. Les mouffles ont une durée de 40 à 50 jours. Dans un four avec 32 mouffles, on traite en 24 heures, en moyenne, 3 tonnes de minerai et on en retire 400 à 500 kilogr. de zinc. La quantité de charbon consommée pour le chauffage s'élève, dans ce temps, à 4 tonnes, c'est-à-dire à 1,33 tonne par tonne de minerai, et à 8 à 10 tonnes par tonne de zinc. Le rendement en zinc s'élève à environ 13 p. 100 du poids du minerai. La perte en zinc est de 20 à 21 p. 100.

A l'usine de la Société *Berzelius*, près *Gladbach*, il y a trois séries superposées de petits mouffles. Un massif de fours contient 208 mouffles, qui sont vidés chacun toutes les 24 heures. Le service nécessite 12 hommes par 24 heures. La charge se compose de blende grillée tenant 52 p. 100 de zinc et de coke menu. Chaque moufle contient une charge de 25 kilogr. de minerai et de 8 kilogr. de coke menu. La charge du four se compose de 5,2 tonnes de minerai et 1,664 tonne de coke menu. En 24 heures, on en retire 2,4 tonnes de zinc, avec une perte en zinc de 10 à 13 p. 100. Les mouffles supportent 45 à 60 charges. Pour préparer 1 kilogr. de zinc, il faut 3,9 kilogr. de charbon pour le chauffage et la réduction.

A l'usine à zinc *Neumühl-Hamborn*, près *Oberhausen*, on emploie (1895) des fours, qui possèdent des générateurs avec réchauffement de l'air secondaire. Ce sont des fours doubles, qui ont de chaque côté 3 séries superposées de mouffles. Chaque série contient 42 mouffles, de sorte qu'il y a de chaque côté du four 126 mouffles, soit en tout 252 mouffles. Un pareil four est pourvu à ses deux extrémités de 2 générateurs. Les mouffles ont en moyenne intérieurement 1 m. 40 de

longueur, 46 cm. de largeur et 30 cm. de hauteur. Ils sont faits avec un mélange d'environ 60 parties d'argile belge cuite, 35 parties d'argile belge crue et 5 parties de coke. La charge se compose généralement de blende grillée tenant 53 à 55 p. 100 de zinc. Le charbon réducteur, dont la quantité varie de 40 à 44 p. 100 du poids du minerai grillé, consiste en menu tamisé de houille maigre du bassin de la Rhur. La charge d'un moufle se compose de 30 à 33 kilogr. de minerai, de 13 kilogr. de charbon réducteur et d'une petite quantité de crasses et de tessons de récipients. La charge totale d'un four double s'élève à 7600-8000 kilogr. de minerai (indépendamment des crasses et des dépôts des récipients provenant de l'opération précédente). La distillation dure 19 heures ; 5 heures sont nécessaires pour le nettoyage et le chargement. En 24 heures, on consomme par four pour le chauffage, 12 tonnes de charbon. Ce dernier est du charbon menu fin (houille flambante) avec 20 p. 100 de cendre. (Avec de bons charbons tout venants, comme ceux qu'emploient d'autres usines des Provinces rhénanes et de Westphalie, on consommerait 1/3 de moins de charbon.) On emploie par tonne de zinc pour le chauffage 3,6 tonnes de charbon et 0,88 tonne pour la réduction. Un moufle dure en moyenne 30 jours. On consomme par jour et par four environ 8 moufles.

Pendant les 6 heures que durent la vidange et le chargement (pendant la manœuvre), le service d'un four est fait par 12 hommes, pendant la réduction par 2 hommes, qui sont relevés au bout de 12 heures.

Fours à gaz avec récupérateurs.

Ces fours sont avec récupérateurs pour le gaz et récupérateurs pour l'air ou seulement avec récupérateurs pour l'air.

Le four de *Freiberg* avec chauffage système *Siemens* a 32 moufles, qui sont disposés en deux séries de 16. Ces derniers sont longs de 1 m. 58, larges de 235 mm. et hauts de 49 cm. La charge d'un moufle se compose de 50 kilogr. de blende grillée tenant 33 p. 100 de zinc et de 25 kilogr. de charbon réducteur (coke de lignite). La distillation dure 24 heures. On consomme pour cette opération 1,5 hectol. de charbon de chauffage pour 50 kilogr. de blende. Le four donne par semaine 2500 kilogr. de zinc et 250 kilogr. de poussière contenant 90 p. 100 de zinc. Le rendement en zinc est de 70 p. 100. Les résidus de la distillation contiennent 10 p. 100 de zinc. Ils sont argentifères et sont emplombés en vue de l'extraction de l'argent.

A l'usine *Birkengang*, près *Stolberg*, on emploie (1895) des fours avec chauffage système *Siemens*, qui ont 3 séries superposées de moufles. Deux fours sont réunis en un même massif par leur long côté postérieur. Chaque série contient 18 moufles, de sorte que le four double a de chaque côté 54 moufles, soit en tout 108 moufles. La charge se compose en majeure partie de blende et contient 52 à 53 p. 100 de zinc. Aux minerais on ajoute 37 à 38 p. 100 de charbon réducteur sous forme de houille maigre. La charge totale d'un four double en minerai s'élève à 4,9 tonnes. La distillation dure 24 heures. Par tonne de minerai, on consomme pour le chauffage 1,2 tonne de charbon. Le service d'un four dans l'espace de 24 heures est fait par 10 hommes, qui font des journées de 12 heures. Les moufles, faits avec 2/3 d'argile cuite et 1/3 d'argile crue, durent 40 jours en moyenne.

A la *Paulshütte*, près *Rosdzin* (Haute-Silésie), on emploie des fours *Siemens* avec 60 à 72 moufles de 1^m,70 à 1^m,80 de longueur. Il y a deux générateurs pour

chaque four. La pâte des moufles se compose de 65 p. 100 d'argile et 35 p. 100 de tessons. Le mélange des minerais est formé de 30 p. 100 de blende et 70 p. 100 de calamine. La quantité du charbon réducteur (coke menu) est égale 40 p. 100 du poids du mélange des minerais. La charge d'un moufle est de 100 à 110 kilogr. La distillation, y compris la manœuvre d'un four, dure 24 heures. La durée moyenne d'un moufle est de 40 à 50 jours. En 2½ heures, on traite dans un four avec 60 moufles 6 tonnes de minerai et on en retire environ 1 tonne de zinc. La consommation de charbon pour le chauffage s'élève dans ce temps à 6,10 tonnes, c'est-à-dire à 1,016 tonne par tonne de minerai et à 6,1 tonnes par tonne de zinc. On consomme en charbon réducteur 400 kilogr. de coke menu par tonne de minerai ou 2,4 tonnes par tonne de zinc. La consommation en moufles est de 1,33 par tonne de zinc. Le rendement en zinc s'élève à 13 p. 100 du poids des minerais. Il n'est pas besoin pour les fours *Siemens* d'un charbon meilleur que pour les fours avec courant d'air forcé sous la grille. Les premiers travaillent plus uniformément et consomment moins de combustible que les derniers.

Les avantages des fours *Siemens* sont mis en évidence par le tableau suivant, dans lequel sont groupés les résultats obtenus à la Paulshütte, en 1893, avec les fours à courant d'air forcé sous la grille et les fours *Siemens* :

| | Four à courant d'air forcé sous la grille avec 32 moufles | Four Siemens avec 60 moufles |
|--|---|------------------------------|
| Quantité de minerai passée par jour (24 heures) et par four. | 3000 kg. | 6000 kg. |
| Consommation en charbon de chauffage par tonne de minerai | 1,33 t. | 1,016 t. |
| Consommation en moufles par 5 tonnes de minerai | 1,60 | 1 |
| Rendement en zinc comparé au poids du minerai | 13 p. 100 | 13 p. 100. |

A l'usine de *Cilli* ¹, un four avec chauffage système *Siemens* contient 136 moufles. Les moufles, qui sont faits avec 1/3 d'argile et 2/3 de ciment, sont hauts de 42 cm. et larges de 20 cm. La charge d'un moufle est de 35 kilogr. Comme charbon réducteur, on emploie un mélange de coke menu et de lignite (de Fünfkirchen), et comme charbon de chauffage un mélange de houille et de lignite. Chaque four est pourvu de deux générateurs. La distillation dure 24 heures. La teneur en zinc des résidus s'élève à 4-5 p. 100.

Des fours pourvus uniquement de récupérateurs pour l'air sont en usage à Stolberg. A l'usine *Birkengang*, près Stolberg, on emploie (1895) des fours avec récupérateurs pour l'air du système *Platz*. Comme les fours avec chauffage *Siemens*, dont on se sert aussi dans la même usine, ces fours, qui sont doubles, sont munis dans chaque moitié de trois séries superposées de 18 moufles chacune.

¹ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1884, p. 37.

Ces fours sont chargés et servis de la même manière que les fours avec chauffage *Siemens* en usage dans cette usine ; ils donnent également les mêmes résultats économiques.

A l'usine de *Münsterbusch*, près *Stolberg*, on emploie (1895) également des fours avec récupérateurs pour le réchauffage de l'air. Un massif de fours possède 2 générateurs (un sur chacun de ses côtés courts) et 3 séries superposées de chacune 80 moufles, soit en tout 240 moufles. Ces derniers ont 1^m,20 à 1^m,40 de longueur et reçoivent chacun 34 kilogr. de minerai grillé et 14 kilogr. de charbon. Ils sont faits avec de l'argile belge (60 p. 100 de ciment, 40 p. 100 d'argile crue), à laquelle est ajoutée de la poudre de coke. La teneur en zinc de la charge est de 52 à 54 p. 100. Comme matière réductrice, on emploie de la houille maigre. Pour 100 kilogr. de minerai grillé on ajoute 40 kilogr. de charbon réducteur. La distillation, y compris le chargement, dure 24 heures. Dans ce temps, on traite dans un massif environ 8 tonnes de minerai grillé, avec une consommation de 8,5 à 9,2 tonnes de charbon de chauffage. La durée d'un moufle est de 40 à 50 jours, suivant la teneur en fer et en coke de la charge. Le service d'un massif de fours avec 240 moufles exige 14 ouvriers spéciaux pour le four travaillant 8 heures, 2 chauffeurs travaillant 12 heures, 2 garçons pour le nettoyage des moufles travaillant 12 heures, et un rouleur pour le minerai, le charbon réducteur et le charbon de chauffage.

Pertes en zinc dans le traitement des minerais de zinc en tubes et en moufles.

Comme on l'a déjà dit plusieurs fois, les pertes en zinc dans le procédé par distillation sont très grandes en comparaison de celles qui se produisent dans l'extraction d'autres métaux. Elles s'élèvent à 10-25 p. 100 de la teneur des minerais. Elles ne descendent qu'exceptionnellement au-dessous de 10 p. 100.

Dans les Provinces rhénanes, la Westphalie et la Belgique, où l'on traite dans des tubes et des petits moufles superposés des minerais tenant en moyenne 45 p. 100 de zinc, les pertes s'élèvent en moyenne à 12 p. 100 de la teneur en zinc des minerais ; dans la Haute-Silésie, où des minerais avec 20 p. 100 de zinc sont traités dans de grands moufles silésiens, les pertes sont de 25 p. 100 et à *Freiberg*, où l'on traite de la blende avec 30 à 31 p. 100 de zinc dans de petits moufles silésiens, elles s'élèvent à 18 p. 100 environ. Ainsi, la perte en zinc est de 10 p. 100 dans les usines de la Vieille Montagne, à *Angleur* (Belgique), de 13 à 14 p. 100 au *Bleiberg* de Belgique, de 10 p. 100 à *Münsterbusch* près *Stolberg*, de 10 à 13 p. 100 à *Bergisch-Gladbach*.

A la *Wilhelminenhütte* dans la Haute-Silésie, elle s'élève à 21 p. 100, dans d'autres usines de cette contrée elle va jusqu'à 25 p. 100.

Les pertes sont dues à différentes causes : passage de zinc dans la matière des parois des tubes ou des moufles, dégagement de zinc par les pores de ces parois, ainsi que par les fissures qui s'y produisent ou par les fentes résultant de leur rupture, dégagement des récipients de zinc non condensé, rétention de zinc dans les résidus des vases distillatoires, dégagement de vapeurs de zinc lors de l'extraction des résidus de ces derniers.

Des vases distillatoires introduits neufs dans les fours ne donnent qu'au bout de quelques jours le rendement normal en zinc, parce que leurs parois absorbent d'abord une certaine quantité de zinc. Ce dernier se combine avec l'alumine des vases en formant un aluminat, un spinelle de zinc artificiel. Cette combinaison

donne à la matière composant les parois des vases la couleur bleue que l'on connaît. La teneur en zinc des parois de vases mis hors d'usage s'élève en moyenne à 6 p. 100. Elle peut aussi aller jusqu'à 21 p. 100, comme on l'a constaté aux usines à zinc de Bethlehem, en Pennsylvanie. En ajoutant du coke à la pâte des vases et comprimant celle-ci fortement, on a, dans les usines rhénanes et belges, beaucoup restreint l'absorption du zinc par les parois des tubes ou des mouffles.

Ces parois, lorsqu'elles n'ont pas été obtenues sous une forte pression, sont poreuses et, avec la tension qui existe dans les vases pendant la distillation, laissent passer des vapeurs de zinc par leurs pores. Ces vapeurs se dégagent dans le four et sont entraînées par les gaz du foyer. Si la tension dans les vases est faible et si celle des gaz contenus dans le four est au contraire grande, ces derniers et l'air pénètrent dans les vases en traversant leurs parois, et l'oxygène et l'acide carbonique qu'ils contiennent oxydent les vapeurs de zinc. Afin d'éviter ces inconvénients, on a bien muni d'une glaçure les vases distillatoires. Mais ce moyen s'est montré moins efficace que la confection des vases sous pression hydraulique. Et, dans le fait, ce mode de fabrication des tubes et des mouffles doit être considéré comme le meilleur moyen pour restreindre les pertes de zinc résultant de la porosité des parois des vases distillatoires.

La production de fissures dans les parois des vases ou la rupture de ceux-ci donnent lieu à des pertes de zinc très-grandes, les vapeurs du métal se dégagent alors sans aucun obstacle des vases dans le four et produisent, lorsqu'on se sert de récupérateurs, l'obstruction des canaux de ces derniers. Ces pertes sont d'autant plus grandes que les vases résistent moins longtemps. La durée moyenne des tubes, ainsi que des petits mouffles et des grands mouffles silésiens est de 40 jours. (Sur 100 vases en travail, il s'en brise chaque jour 2 à Angleur et 3 à Ampsin, en Belgique; 2 à Münsterbusch près Stolberg [petits mouffles]; 2,5 à la Hohenlohehütte [grands mouffles silésiens]; 2,6 aux Silesiahütten, près Lipinc [grands mouffles silésiens]). Si les tubes et les petits mouffles fabriqués en Belgique et dans les Provinces rhénanes à l'aide de machines et sous pression ne résistent pas plus longtemps que les grands mouffles silésiens faits par travail manuel, cela tient à ce que les tubes et les petits mouffles ne reposent dans le four que par leurs deux extrémités et ont à supporter une chaleur très-intense. Néanmoins, les tubes et les petits mouffles tels qu'ils sont maintenant fabriqués résistent beaucoup plus longtemps qu'autrefois, puisque auparavant ils ne duraient en moyenne que 25 jours.

La perte résultant du dégagement de vapeurs de zinc des récipients a bien été, réduite par le perfectionnement de ces derniers (récipients de *Kleemann* et de *Dagner*), ainsi que par l'invention de ballons convenablement disposés (*Steger*), mais elle est encore très-grande. Celle qui est due au dégagement de vapeurs de zinc des vases distillatoires pendant qu'on en retire les résidus n'a pu jusqu'à présent être évitée.

On admet que la perte par volatilisation de zinc, dont les différentes causes viennent d'être indiquées, constitue la moitié de la perte totale.

La perte en zinc provenant du métal retenu dans les résidus de la distillation est également élevée, puisque ces derniers renferment 2 à 8 p. 100 de zinc. Cette perte est d'autant plus grande que la teneur en zinc des minerais est plus faible. Dans la Haute-Silésie, où les charges de minerai traitées ne renferment en moyenne que 20 p. 100 de zinc, la teneur des résidus des mouffles en zinc ne doit

pas dépasser 3 à 4 p. 100, tandis que en Belgique et dans les Provinces rhénanes elle peut s'élever à 4 ou 5 p. 100, les charges de minerais traitées dans ces contrées tenant en moyenne 45 p. 100 de zinc. Le zinc qui est chargé dans les vases distillatoires sous forme de sulfure n'est pas extrait et il augmente la teneur des résidus. Il est donc absolument indispensable, pour que le travail marche convenablement, que la blende soit grillée à mort.

Malgré les pertes en zinc toujours élevées, on reconnaîtra cependant les importants résultats des efforts tentés en vue de leur réduction, si l'on songe que, dans les Provinces rhénanes, la Westphalie et la Belgique (avec des tubes et des petits moufles), les pertes en zinc qui, avec des minerais tenant 40 à 50 p. 100, s'élevaient autrefois en bonne marche à 18-22 p. 100, sont actuellement descendues dans ces contrées à 10-13 p. 100.

A cause de la plus faible teneur en zinc de la charge, les pertes dans la Haute-Silésie doivent être beaucoup plus élevées que dans les usines rhénanes et belges. En admettant que la teneur en zinc des résidus de la distillation soit en moyenne de 4 p. 100, comme cela a lieu dans les usines rhénanes et belges, il se perd dans ces usines, la teneur en zinc de la charge rhénane étant de 40 p. 100, 10 p. 100 de zinc, tandis que dans la Haute-Silésie, la teneur minima de la charge étant de 18 p. 100, la perte s'élève à 23 p. 100 de zinc.

Bases du calcul des frais de la distillation du zinc.

Les frais de la distillation du zinc se composent du coût du charbon et de l'argile, de la main-d'œuvre et des dépenses nécessitées par les réparations.

Dans la méthode belge, on consomme actuellement par tonne de zinc produit, avec des minerais à 50 p. 100 de zinc et une charge de 28,5 kilogr. de minerai par tube, 3 à 4 tonnes de charbon, tandis que autrefois cette consommation s'élevait à 7-8 tonnes. La consommation en argile réfractaire est d'environ 200 kilogr. par tonne de zinc (y compris l'argile pour les tubes, les récipients, les briques réfractaires et les réparations du four). En 24 heures, il faut pour le service du four 1 homme par 14 tubes, soit 5,8 hommes par tonne de zinc.

Dans le procédé belge-silézien avec plusieurs séries superposées de petits moufles contenant chacun 34 kilogr. de minerai à 40-50 p. 100 de zinc, la consommation de charbon s'élève par tonne de zinc, en Belgique, dans les Provinces rhénanes et en Westphalie, aux mêmes chiffres que dans le procédé belge. Il faut, en 24 heures, pour le service du four, 1 homme par 13,3 tubes ou 4,8 hommes par tonne de zinc.

Dans le procédé silésien avec de grands moufles disposés en un seul étage et contenant chacun des charges de 103 kilogr. de minerai, la consommation de charbon, la teneur en zinc de la charge de minerai étant de 20 p. 100, s'élève actuellement par tonne de zinc à 40 tonnes (y compris le charbon réducteur), dont 7 tonnes pour le charbon de chauffage. (Le poids du charbon réducteur s'élève à environ 40 p. 100 du poids du minerai ou à 2,8 tonnes par tonne de zinc; 1 partie de ce charbon se compose de coke menu provenant des gazogènes.) En 1870, la consommation de charbon par tonne de zinc était encore de 19,16 tonnes et en 1880 de 12,41 tonnes.

La consommation en argile est un peu plus faible qu'en Belgique, dans les Provinces rhénanes et la Westphalie (200 kilogr. par tonne).

En 24 heures, un four exige pour son service 1 homme par 13,6 mouffles ou 4,5 hommes par tonne de zinc.

A propos de l'indication des hommes nécessaires en 24 heures pour le service d'un four des différents systèmes, il est à remarquer qu'après la vidange, le nettoyage et le chargement à nouveau des vases distillatoires, opérations qui sont effectuées une fois en 24 heures, il n'est plus besoin que d'écouler le zinc des condenseurs, d'entretenir le feu, d'apporter le minerai et le charbon ou d'enlever les produits et les résidus. La vidange, le nettoyage et le chargement à nouveau des vases distillatoires exigent, par exemple, avec les fours belges-silésiens, 6 à 8 heures, de sorte que la durée de travail des ouvriers chargés spécialement du service du four ne dépasse pas beaucoup ce temps. Pour les massifs de fours belges-silésiens avec 200 à 240 mouffles, il faut, par exemple, pour le service *par 24 heures* : 12 à 14 ouvriers s'occupant spécialement du four et travaillant chacun 6 à 8 heures, 2 chauffeurs (1 par 12 heures) avec 12 heures de travail chacun, 2 garçons pour le nettoyage des mouffles (ouvriers de 16 à 18 ans), 1 par 12 heures, et 1 rouleur, travaillant 12 heures, pour amener le minerai, le charbon réducteur, etc., et enlever les résidus. Il faudrait, d'après cela, en 24 heures, par 240 mouffles, 17 à 19 ouvriers ou 1 ouvrier par 12,6 à 14 mouffles.

En Belgique et dans la Haute-Silésie les conditions sont analogues.

B. EXTRACTION DU ZINC DE PRODUITS MÉTALLURGIQUES.

Comme produits métallurgiques zincifères pouvant servir à l'extraction du zinc, nous avons à considérer : la poussière de zinc (oxydes gris), les fumées zincifères, les résidus des récipients et des vases distillatoires des usines à zinc, les calamines de fourneau (ce sont les dépôts contenant de l'oxyde de zinc, qui se forment dans les fours où l'on traite des minerais de plomb, de cuivre, d'argent et de fer zincifères), les crasses zincifères et les minerais d'argent zincifères grillés. On retire du zinc comme produit secondaire d'alliages zinc-argent, d'alliages zinc-plomb-argent et d'alliages zinc-cuivre-plomb-argent. Les corps en question, à l'exception des différents alliages du zinc, du plomb et des métaux précieux, desquels le zinc est extrait comme produit secondaire, sont ordinairement mélangés dans des proportions convenables, et si c'est nécessaire après une certaine préparation préliminaire, aux charges qui doivent être traitées dans les fours de distillation. Ils ne sont que rarement traités seuls dans les tubes ou les mouffles des fours à zinc, parce que dans ce cas ils donnent un zinc moins pur. Dans quelques usines, la poussière est traitée pour zinc d'une manière spéciale dans des fours particuliers.

La *poussière* est du zinc métallique pulvérulent, avec lequel est ordinairement mélangée une certaine quantité (8 à 10 p. 100) d'oxyde de zinc, ainsi que de cadmium, d'arsenic, d'antimoine, de plomb et d'autres corps provenant de la charge soumise à la distillation. L'oxyde de zinc contenu dans la poussière s'est produit au début de la distillation, lorsque les récipients contenaient encore de l'air et de l'humidité, ainsi qu'après l'enlèvement de la poussière des récipients par l'action de l'air sur le zinc métallique finement divisé. La poussière se trouve dans les récipients, les ballons et les appareils de condensation des fumées des fours de distillation des usines à zinc.

On l'ajoute ordinairement à la charge des fours à zinc en proportion telle que les impuretés se disséminent dans une grande quantité de zinc et agissent

ainsi moins défavorablement sur les propriétés du métal. Comme elle est facilement réductible, on la charge dans les vases distillatoires qui sont le moins exposés à la chaleur.

En traitant la poussière seule dans les fours à zinc, on obtient un zinc de qualité inférieure que l'on mélange avec de grandes quantités de zinc pur ou qu'on livre au commerce comme zinc de qualité inférieure. Dans ce cas, on ajoute la poussière dans les vases les plus froids du four de distillation, c'est-à-dire dans les moufles inférieurs des fours silésiens avec plusieurs séries de vases et dans les tubes supérieurs des fours belges simples, ou bien, dès qu'on a rassemblé de grandes quantités de poussière, on traite celle-ci seule dans les fours à zinc ordinaires, dont les vases ne sont alors chargés pendant un certain temps qu'avec ce produit.

Aux usines de la Nouvelle-Montagne, près Engis, en Belgique, on a, dans une campagne de 38 jours du four belge, retiré, d'après *Massart*¹, 33 726 kilogr. de zinc brut de 43 800 kilogr. de poussière tenant 81 p. 100 de zinc; la perte s'est élevée à 5 p. 100 et l'on a consommé pour le chauffage 912 hectolitres de charbon et pour la réduction 152 hectolitres. Chaque jour (toutes les 24 heures), on chargeait dans le four 1 200 kilogr. de poussière et 4 hectolitres de charbon. Avant le chargement, le four était refroidi au rouge sombre. Pendant la distillation, on ne chauffait que modérément, afin d'empêcher la charge de devenir pâteuse, comme cela arrive à haute température. Le zinc condensé était retiré des récipients 7 fois par jour. Afin d'éviter l'écoulement du zinc des récipients, les ouvertures de ces derniers étaient débarrassées des allonges et bouchées au moyen de boudins d'argile damés.

Un mode particulier d'extraction du zinc de la poussière, mais actuellement abandonné dans la plupart des usines, consiste à séparer le zinc de la poussière par fusion dans les fours de *Montefiore*. Cette séparation est possible, parce que à une haute température les particules de zinc liquides peuvent par compression de la poussière être réunies en une masse liquide (qui cependant renferme encore de petites quantités d'oxyde de zinc), tandis que la majeure partie de l'oxyde de zinc en est isolée.

La fusion a lieu dans des fours qui contiennent deux séries de moufles verticaux ayant la forme d'une botte ouverte à la pointe du pied. Lorsque la poussière a été chargée dans le moufle, on ferme celui-ci supérieurement à l'aide d'un piston en argile fixé à une tige verticale.

En exerçant au moyen du piston une pression sur la poussière chauffée, le zinc liquide en est expulsé et s'écoule par les ouvertures de l'extrémité inférieure des moufles.

La disposition de ces fours, qui, du nom de leur inventeur, sont appelés *fours Montefiore*, est mise en évidence par les figures 145 et 146. *t* sont les bottes en argile, qui sont disposées en deux séries dans le laboratoire partagé en deux compartiments par la cloison *s*. Elles ont 73 cm. de hauteur et leur diamètre est égal à 183 mm. intérieurement et à 235 mm. extérieurement. Le laboratoire est long de 2 m. 04, large de 1 m. 05 et haut de 73 cm. *a, a* sont les pistons mobiles en argile, ayant chacun 24 cm. de hauteur et 17 cm. de diamètre. *m, m* sont les tiges auxquelles sont fixés les pistons. *o* sont les ouvertures par lesquelles le zinc s'écoule des bottes. *r* est la grille, longue de 1 m. 73 et large

¹ *Revue universelle des Mines*, t. XXX, p. 201.

de 0 m. 47, de laquelle la flamme passe dans le laboratoire par les ouvertures b, b de 8 cm. de largeur pour se rendre, après avoir enveloppé les bottes, dans le rampant z conduisant à la cheminée v .

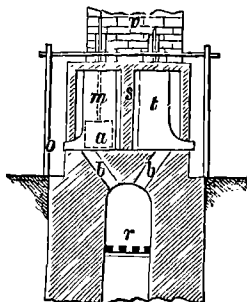


Fig. 145. — Four Montefiore; coupe transversale.

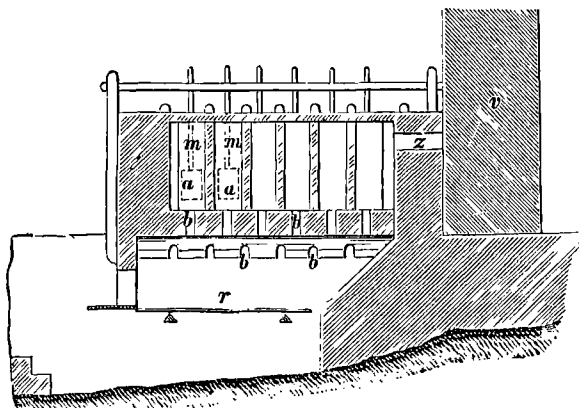


Fig. 146. — Four Montefiore; coupe longitudinale.

Dans la *Haute-Silésie* (Silesia-Hütte), le four n'était pas chauffé à l'aide d'un foyer particulier, mais par la chaleur perdue des fours à distiller le zinc. Le nombre des bottes contenues dans un four est de 8 à 12 (il y en a 12 dans le four représenté par les figures précédentes). La charge d'une botte est de 20 kilogr. de poussière environ. Au bout de trois heures de chauffage, le zinc est liquéfié. On procède alors à la compression, sous l'influence de laquelle le zinc se rassemble au fond de la botte. Le métal est ensuite écoulé par les ouvertures mentionnées précédemment.

En *Belgique* (Corphalie), on traitait en 12 heures dans un four *Montefiore* 700 à 900 kilogr. de poussière, avec une consommation de 33 à 44 hectolitres de houille et un rendement en zinc de 85 à 86 p. 100.

A la *Silesia-Hütte*, près Lipine, le rendement en zinc s'élevait à 85-86 p. 100 avec un four *Montefiore* chauffé par la chaleur perdue des fours à zinc.

Le zinc provenant des fours *Montefiore* est très-cassant, à cause de l'oxyde de zinc qu'il renferme. C'est pour cela que l'extraction du zinc de la poussière par fusion dans les fours en question a été remplacée dans la plupart des usines par

le traitement de ce produit en même temps que les minerais de zinc dans les fours de distillation.

Les *fumées zincifères* sont également ajoutées à la charge des tubes ou des mouffes. Si elles contiennent de grandes quantités de plomb, on les traite par l'acide sulfurique, afin de dissoudre le zinc sous forme de sulfate et l'extraire sous cette forme, tandis que le résidu plombifère est traité pour plomb (Sophienhütte et Juliushütte, près Goslar).

Les *résidus des récipients*, ainsi que ceux des fours Montefiore, qui tous se composent principalement d'oxyde de zinc, sont ajoutés aux charges des fours de distillation ou bien traités seuls dans les tubes des séries supérieures des fours belges.

Les *résidus des vases distillatoires* (tubes et mouffes) contiennent 1 à 10 p. 100 de zinc. Dans beaucoup de cas, ils sont soumis à une préparation mécanique, et on en retire ainsi, outre un produit riche en zinc, une certaine quantité de charbon réducteur inaltéré et du plomb, si la charge traitée était plombifère. Les produits riches en zinc de la préparation mécanique sont ajoutés à la charge des fours de distillation.

Les *calamines* ou *cadmies de fourneau* (dépôts zincifères provenant des fours où l'on traite des minerais de plomb, de cuivre, d'argent et de fer zincifères) sont également, après pulvérisation, ajoutées en proportions convenables à la charge des fours de réduction.

Les *crasses zincifères* sont traitées de la même manière ou soumises à la distillation avec la poussière et les résidus des récipients et des vases distillatoires.

Les *minerais d'argent zincifères grillés* sont traités de la même manière que les minerais de zinc calcinés ou grillés.

On obtient les *alliages du zinc* avec le plomb et l'argent ou l'or lors de l'extraction de l'argent du plomb d'œuvre à l'aide du zinc. Pour retirer le zinc de ces alliages, on chauffe ceux-ci au-dessus du point d'ébullition du zinc dans des cornues formées d'un mélange d'argile et de graphite et l'on recueille dans des récipients le zinc volatilisé. Ce mode d'extraction du zinc a été décrit avec détails, à propos de l'extraction de l'argent à l'aide du zinc, dans le t. I, p. 496 et suivantes.

Produits du traitement des minerais de zinc par réduction.

Les produits résultant du traitement des minerais de zinc par réduction sont : le zinc, la poussière de zinc (oxydes gris) et les résidus des récipients et des vases distillatoires.

RAFFINAGE DU ZINC

Le *zinc*, tel qu'il est retiré des récipients des fours distillatoires, ou recueilli après sa solidification dans les cavités où il tombe goutte à goutte dans les anciens fours silésiens, n'est que rarement pur. Il contient ordinairement encore de grandes quantités de plomb et de fer, ainsi que d'autres matières étrangères mélangées mécaniquement. Comme ces corps nuisent à sa malléabilité, le zinc destiné au laminage doit autant que possible en être dépouillé. Un raffinage de ce zinc, dit *zinc d'œuvre* ou *zinc brut*, par fusion oxydante, comme cela a lieu pour l'argent, le cuivre et le plomb, ne conduirait pas au but, à cause de la grande affinité du zinc pour l'oxygène. Mais on peut arriver à purifier le métal

brut en le fondant lentement et l'abandonnant à lui-même pendant longtemps à l'état fondu. Dans ce cas, les matières étrangères mélangées mécaniquement, qui sont plus légères que le zinc, se séparent à la surface du bain métallique et peuvent être enlevées sous forme de crasses avec une partie de l'oxyde de zinc produit, tandis que le plomb, tant qu'il n'est pas allié avec le zinc et le fer, tombent au fond du bain à la faveur de leur plus grande densité. De la partie inférieure du bain métallique contenant le plomb et le fer, le zinc purifié peut être séparé par puisage ou bien on peut éliminer à l'aide d'une vis d'Archimède cette partie inférieure du bain.

Le zinc absorbe des quantités différentes de plomb, suivant la température.

Roessler et Edelmann ont trouvé qu'il absorbait 5,6 p. 100 de plomb à 650°. A sa température de fusion, il s'allie avec 1,5 p. 100 de plomb. C'est pour cela qu'on ne peut pas éliminer du zinc cette quantité de plomb en laissant le dépôt se former dans le bain. Comme la plupart des minerais de zinc sont plombifères, on obtiendra donc toujours, malgré le raffinage, un zinc contenant du plomb.

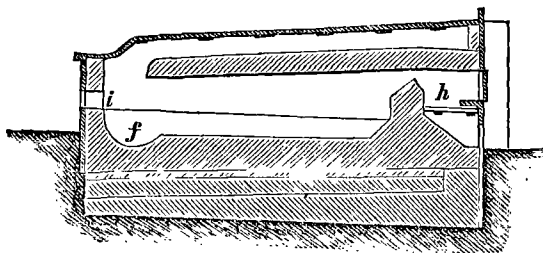


Fig. 147. — Four à raffiner le zinc à deux grilles; coupe longitudinale suivant *ab* de la figure 148. (Haute-Silésie).

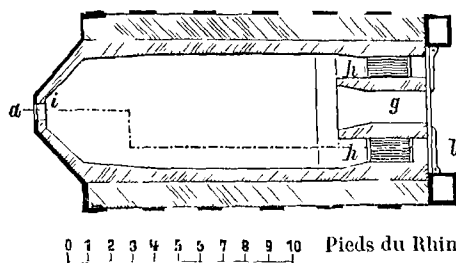


Fig. 148. — Four à raffiner le zinc à deux grilles; coupe horizontale.

Le zinc d'œuvre que l'on obtient à l'état solide, comme c'est le cas avec les anciens fours silésiens et comme cela avait lieu autrefois avec les fours anglais, doit, s'il doit être coulé dans des moules, être préalablement refondu. Pendant cette refonte, qui est effectuée dans des chaudières en fonte ou en argile, les impuretés du zinc se séparent. Afin de favoriser leur séparation, on brasse de temps en temps le zinc fondu. Les crasses (cendres de zinc) qui se rassemblent à la surface du bain métallique, lesquelles sont formées d'un mélange d'oxyde de zinc et de zinc avec les impuretés simplement mélangées mécaniquement, sont enlevées à l'aide d'une écumoire. Le zinc est finalement coulé dans des

moules en fer; la partie inférieure riche en plomb du bain métallique est mise à part.

Les chaudières en fonte ont l'inconvénient de céder du fer au zinc, ce qui rend le métal cassant.

On emploie généralement pour le raffinage du zinc des fours à réverbère avec sole en argile, comme cela a lieu, par exemple, dans les grandes usines de la Haute-Silésie, dont le zinc contient 1,75 à 2,25 p. 100 de plomb.

La disposition d'un pareil four est représentée par les figures 147 et 148 ¹. La sole inclinée et en forme de gouttière est faite en argile maigre, damée sur la maçonnerie du four. Elle se termine inférieurement par le bassin *f. g* est la porte de chargement, par laquelle le zinc à fondre est introduit dans le four. *h, h* sont les grilles. *i* est une ouverture par laquelle est retiré par puisage le zinc épuré. La flamme traverse le four suivant sa longueur et monte ensuite au-dessus du bassin pour passer dans la cheminée.

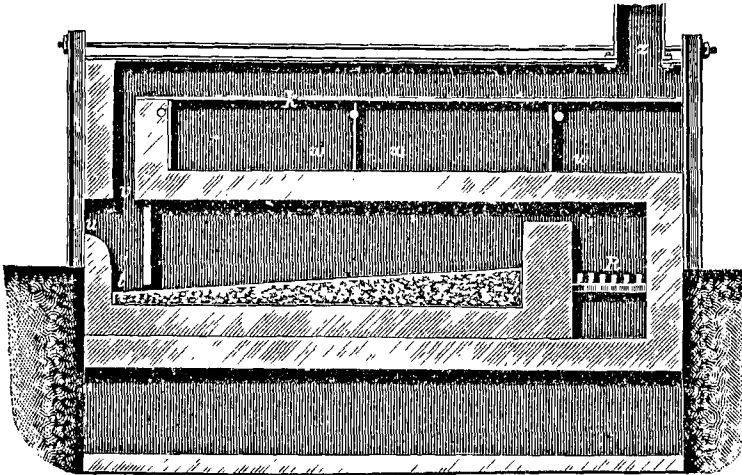


Fig. 149. — Four à raffiner le zinc à une seule grille; coupe longitudinale.

La figure 149 représente un autre mode de construction de four avec une seule grille. *R* est la grille; *s* la sole en argile; *t* le bassin; *u* la porte pour le puisage du zinc épuré; *v* le rampant. *w, w* sont des chambres entourées par la flamme pour le réchauffage des barres et des plaques de zinc. *k* est le canal conduisant à la cheminée *z*. A l'extrémité du four opposée à la grille se trouve une cloison plongeant dans le bain métallique, afin de préserver celui-ci du contact de l'air. L'ouverture pour le chargement du zinc dans le four se trouve à côté du pont de chauffe, sur l'un des longs côtés du four.

La sole a une longueur de 4 m. 70 et une largeur de 2 mètres. Le point le plus bas de la sole est à 30 cm. au-dessous de l'ouverture de puisage. Dans un pareil four, qui contient 28 à 30 tonnes de zinc, on peut raffiner en 24 heures 9 à 10 tonnes de métal brut, avec une dépense de 900 kilogr. de houille.

Les figures 150, 151 et 152 représentent le four de la *Hohentlohehütte*, près

¹ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1873, p. 390.

Kattowitz, qui est analogue au four décrit en premier lieu et est employé dans la plupart des usines de la Haute-Silésie. La figure 150 est une coupe longitudinale, la figure 151 une coupe horizontale et la figure 152 une coupe transversale du four, qui a une longueur de 6 mètres et une largeur de 3 m. 20. r , r' sont les deux grilles; entre elles se trouve le canal k incliné du côté de la sole, dans lequel est placé le zinc à raffiner.

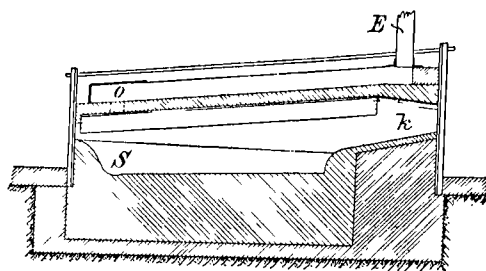


Fig. 150. — Four à raffiner le zinc à deux grilles de la Hohenloehütte; coupe longitudinale.

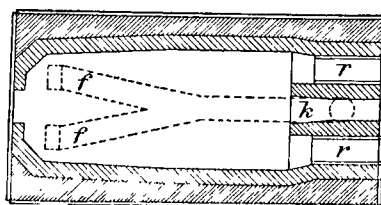


Fig. 151. — Four à raffiner le zinc de la Hohenloehütte; coupe horizontale.

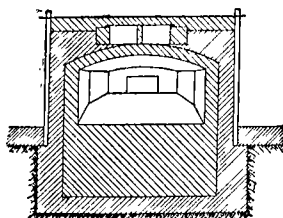


Fig. 152. — Four à raffiner le zinc de la Hohenloehütte; coupe transversale.

Dès que le métal est fondu, il arrive sur la sole inclinée et coule de cette dernière dans le bassin S. Les gaz du foyer traversent le four suivant sa longueur, et, par des ouvertures o ménagées dans la voûte, ils passent dans des rampants, desquels ils se rendent dans la cheminée E. Ce four contient 30 tonnes de zinc.

Afin d'éviter l'oxydation du métal, la fusion du zinc doit être effectuée à une température aussi basse que possible et doucement. La flamme doit autant que possible être maintenue réductrice.

Lorsque le four a reçu sa charge complète de zinc fondu (20 à 30 tonnes), ce qui a lieu au bout de 2 ou 3 jours, on commence à puiser le métal et on rajoute autant de zinc qu'on en a retiré, soit 9 à 10 tonnes en 24 heures. Dans le bain

métallique, toujours maintenu au même niveau, le plomb se dépose d'abord, puis le fer, qui forme avec le zinc et une partie du plomb un alliage difficilement fusible, et finalement le zinc. On peut nettement distinguer l'un de l'autre le zinc, le zinc aigre et le plomb en enfonçant doucement dans le bain métallique une tige de fer que l'on tient avec les mains par l'une de ses extrémités ; on sent alors que la masse est molle dans la couche de zinc fondue ; si l'on plonge la tige de fer plus profondément, on sent que la masse est dure, à peu près comme de la glace qui se fond ; c'est la couche de zinc aigre ; enfin, on arrive de nouveau dans une couche molle de plomb fondu. Les impuretés mélangées mécaniquement, qui ont un poids spécifique plus petit que celui du zinc, se séparent à la surface. Le puisage du zinc a lieu, après l'élimination des crasses du bain métallique, au moyen de cuillers en fonte aussi minces que possible. Le métal est coulé en barres. Si le zinc doit être laminé, les barres doivent être maintenues chaudes (130°). En bonne marche, la quantité des crasses ne dépasse pas 1,5 p. 100 du zinc chargé. Si la température est trop élevée, il se forme à la surface du bain métallique un mélange d'oxyde de zinc et de zinc liquide, dit *zinc brûlé*. Pour séparer l'antimoine et l'arsenic du zinc, *L'hôte*¹ propose d'ajouter, lors de la refonte, du chlorure de magnésium, qui éliminerait les métaux en question sous forme de chlorures. *Richards*² recommande, pour séparer les impuretés du zinc, l'addition d'aluminium au métal fondu. Les impuretés (le plomb excepté) seraient ainsi séparées à la surface du bain.

De temps en temps, ordinairement une fois par semaine, il faut retirer du bassin le zinc plombifère et ferrugineux qui s'y est rassemblé (zinc de fond). Dans ce cas, on puise d'abord tout le zinc qui se trouve dans le four et ensuite le zinc plombifère (zinc de fond) ou bien on laisse le bain métallique dans le four et l'on retire le zinc de fond à l'aide d'un tube muni d'une vis d'Archimède, à l'aide d'un cylindre en fer dont le fond est muni d'un trou ou enfin à l'aide d'un cylindre en argile denté à son extrémité inférieure (ouverte) et placé dans le four au début du travail. Le dernier procédé permet une marche continue du raffinage et doit être préféré au premier. L'appareil indiqué en premier lieu pour l'enlèvement du plomb se compose d'un tube en fer, dans lequel se trouve une vis d'Archimède. Le tube est muni dans sa partie supérieure d'un ajutage, par lequel peuvent s'écouler les masses fondues, tandis que à son extrémité inférieure il est pourvu de pieds. La spirale peut être tournée à l'aide d'une manivelle. Si, par une ouverture particulière ménagée dans le four, on introduit l'appareil dans le bassin et si l'on tourne la manivelle, le zinc de fond monte dans le tube et s'écoule par l'ajutage. Cet appareil est en usage, par exemple, à Lipine. Le second appareil est un cylindre dont le fond est percé d'un trou. Celui-ci est bouché avec de l'argile. Si l'on plonge le cylindre dans le bassin du four et si l'on débouche le trou qui se trouve dans son fond, le zinc de fond ou le plomb monte dans le cylindre et en est retiré. Le troisième appareil représente un tube en argile réfractaire denté inférieurement et dont le fond est ouvert. Avant que le plomb commence à se séparer, on le place dans le four et on l'y laisse pendant tout le temps que dure le travail. Par les intervalles entre les dents, le plomb pénètre dans le tube et, dès qu'il a atteint une certaine hau-

¹ *Comptes-rendus*, t. LXXXXVIII, p. 1491.

² Brevet américain n° 448802.

teur, on l'en retire par puisage. Un semblable appareil est, par exemple, en usage à la Paulshütte et à la Wilhelminenhütte, dans la Haute-Silésie.

La consommation de houille pour le raffinage s'élève à 7,5-10 p. 100 du poids du zinc refondu.

A *Lipine*, on fond en 24 heures 9 tonnes de zinc brut tenant 2,5 p. 100 de plomb et l'on obtient un zinc raffiné avec une teneur en plomb de 0,5 p. 100. A la *Hohenlohe-Hütte*, on fond en 24 heures 10 tonnes de zinc brut (toutes les 12 heures 5 tonnes) avec 3 à 4 p. 100 de plomb et l'on obtient un zinc raffiné contenant 98,87 p. 100 de zinc, 1,07 p. 100 de plomb, 0,02 p. 100 de fer et 0,04 p. 100 de soufre.

Les analyses suivantes indiquent la quantité des impuretés du zinc de différentes usines :

Usines du Sud-Ouest du Missouri, d'après Pack.

| | I. | II. |
|---------------------|--------|--------|
| Plomb | 0,0701 | 0,0061 |
| Fer. | 0,7173 | 0,2863 |
| Arsenic | 0,0603 | 0,0590 |
| Antimoine | 0,0249 | — |
| Cuivre. | 0,1123 | 0,0013 |
| Soufre. | 0,0035 | 0,0741 |
| Silicium | 0,0346 | 0,1374 |
| Charbon | 0,1775 | 0,0016 |

Usine Birkengang, près Stolberg.

| | |
|-----------------|-------|
| Plomb | 1,460 |
| Fer. | 0,022 |

| | Le High (New-Jersey). | Passaic works (New-Jersey). | Bethlehem (Penn- sylvanie). |
|--------------------|--------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| Zinc | 99,378 | — | — |
| Cuivre | 0,530 | — | — |
| Plomb | — | 0,027 | — |
| Fer | 0,041 | 0,020 | 0,0405 |
| Cadmium | 0,078 | — | — |
| Silicium | — | — | 0,2390 |

Cilli (Styrie).

| | |
|-----------------|--------|
| Plomb | 0,3239 |
| Fer | 0,0253 |

Haute-Silésie.

| | I. Georgshütte. | II. Georgshütte. | III. Recke-hütte. |
|---------------------|--------------------|---------------------|----------------------|
| Plomb. | 1,4483 | 1,7772 | 1,1921 |
| Fer. | 0,0280 | 0,0280 | 0,0238 |
| Cadmium. | 0,0245 | — | — |
| Cuivre. | 0,0002 | — | 0,0002 |
| Argent. | 0,0017 | traces | 0,0007 |
| Antimoine | — | traces | traces |
| Bismuth | — | — | traces |
| Soufre. | traces | 0,0020 | traces |

Sagorhütte (Autriche).

| | I. | II. |
|---------------------|--------|--------|
| Plomb. | 0,633 | 0,541 |
| Fer. | 0,032 | 0,010 |
| Cadmium. | 0,054 | — |
| Cuivre. | traces | — |
| Argent. | traces | — |
| Arsenic | — | — |
| Antimoine | — | traces |
| Bismuth | — | — |
| Soufre | traces | — |

Johannissthal (Carniole).

| | |
|------------------|-------|
| Plomb. | 0,536 |
| Cadmium. | 0,069 |
| Fer | 0,018 |

Le zinc le plus pur est le *Bertha spelter*, qui est préparé à Pulaskiva (États-Unis de l'Amérique du Nord) avec des minerais contenant p. 100 : oxyde de zinc 47,61, acide silicique 29,37, peroxyde de fer et alumine 9,23, carbonate de calcium 4,54, carbonate de magnésium 2,07 et eau 8,23. Il renferme ¹ 99,981 p. 100 de zinc, 0,019 p. 100 de fer et seulement des traces de plomb et de soufre.

Le *zinc de fond*, qui contient de grandes quantités de plomb et de fer, est soumis à la distillation ou à l'électrolyse ou bien il est vendu aux usines à argent pour l'extraction de ce dernier de plomb argentifère.

Les *crasses zincifères* (cendre de zinc) sont ajoutées à la charge des fours à zinc. On peut en retirer par ressuage une grande quantité de zinc (jusqu'à 60 p. 100), si avant de les extraire du four on les saupoudre de sel ammoniac ou si après avoir retiré le zinc du four on les brasse dans ce dernier avec le même sel (500 gr. pour 200 kilogr. de crasses).

Comme on l'a déjà dit, la *poussière (oxydes gris)* est du zinc pulvérulent, qui est mélangé avec une certaine quantité d'oxyde de zinc, de cadmium, de plomb, d'arsenic, d'antimoine et d'autres corps provenant de la charge des fours de distillation. La teneur en oxyde de zinc oscille dans de très-grandes limites, suivant que les vapeurs de zinc ont été brûlées ou non et suivant le temps que la poussière a été exposée au contact de l'air, qui agit comme oxydant sur le zinc métallique très-divisé. Les analyses suivantes donnent la composition de différentes poussières :

| | Borbeck, près Essen. | Usines Carondelet (Missouri). |
|-------------------------|-------------------------|----------------------------------|
| Zinc | 97,82 | 29,899 |
| Oxyde de zinc | — | 57,740 |
| Fer. | 0,16 | 2,052 |
| Plomb. | 0,23 | traces |
| Cuivre. | — | traces |

¹ Moxham, *Engin. and Min. Journ.*, 25 nov. 1893.

| | | | |
|----------------------------|---|------|-------|
| Cadmium | } | 0,08 | — |
| Arsenic | | | 0,321 |
| Antimoine | — | — | 0,372 |
| Soufre | — | — | 0,026 |
| Charbon | — | — | 1,221 |
| Résidu insoluble | — | — | 9,608 |

| | Première poussière ¹ de la Theresiahütte, près Laurahütte (Sil. Sup.) | Poussière moyenne ² de la Silesiahütte (Sil. Sup.) |
|--|--|---|
| Zinc | 80,000 | 84,463 |
| Oxyde de zinc | 8,324 | 4,888 |
| Cadmium | 1,651 | 2,654 |
| Plomb | 2,018 | 4,276 |
| Oxyde de fer (Fe ³ O ⁴) | 1,022 | 0,903 |
| Aluminium | 0,200 | — |
| Manganèse | 1,515 | — |
| Chaux | 2,804 | 2,464 |
| Magnésie | 0,675 | 0,239 |
| Résidu | 1,020 | 0,120 |
| (Avec charbon) | 1,230 | — |

Poussière des canaux collecteurs de la Silesiahütte (Lipine) ³.

| | |
|-------------------------------------|------------------|
| Oxyde de zinc | 54,45 = 43,72 Zn |
| Oxyde de cadmium | 3,62 = 3,17 Cd |
| Oxyde de plomb | 12,34 = 11,50 Pb |
| Acide sulfurique | 3,85 |
| Peroxyde de fer et résidu | 25,72 |

Aux usines des héritiers *v. Giesche* (Haute-Silésie), la poussière retirée des canaux à fumées, qui étaient en communication avec le récipient *Kleemann*, offrait, d'après *Kosmann* ⁴, la composition suivante :

| | |
|--|-------|
| Oxyde de zinc | 88,20 |
| Oxyde de cadmium | 1,46 |
| Oxyde de plomb | 4,44 |
| Acide sulfurique | 4,12 |
| Oxyde de manganèse (Mn ³ O ⁴) | 0,05 |
| Résidu et peroxyde de fer | 1,50 |

La poussière du courant gazeux du récipient *Dagner*, précipitée au moyen d'eau, pendant le trajet du courant vers la cheminée, dans des canaux, des tours et des chambres, contient d'après *Steger* ⁵ :

¹ Kosmann, *Preuss. Minist.-Zeitschrift*, 1883, p. 234.

² Kosmann, *loc. cit.*

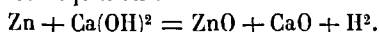
³ Kosmann, *loc. cit.*

⁴ *Preuss. Zeitschr.*, 1883, p. 236.

⁵ *Zeitschr. d. Oberschl. Berg- u. Hüttenm.-Ver.*, 1883, p. 222.

| | | | | |
|----------------------------|-------|---|-------|--------|
| Oxyde de zinc | 66,00 | — | 94,00 | p. 100 |
| Oxyde de cadmium | 1,68 | — | 7,11 | » |
| Oxyde de plomb | 3,70 | — | 4,29 | » |
| Peroxyde de fer | 0,50 | — | 3,87 | » |
| Sable | 1,16 | — | 3,45 | » |

Le traitement de la poussière a été décrit p. 167. Si elle contient du cadmium en quantité extractible, on l'emploie pour la préparation de ce métal. On s'en sert aussi comme couleur, sous le nom de *gris de zinc*, principalement pour la peinture du fer. Enfin, elle est employée comme agent de réduction (réduction de l'indigo, de la nitrobenzine, de l'acide azotique) dans les fabriques de produits chimiques et les laboratoires. On l'emploie aussi pour préparer de l'hydrogène en la mélangeant avec de l'hydrate de chaux. La réaction aurait lieu, suivant *Schwarz*, d'après l'équation :



Les résidus des récipients sont traités comme il a été dit précédemment.

Les résidus des vases distillatoires sont traités comme il a été indiqué p. 170, s'ils sont suffisamment riches en zinc, autrement on les rejette. Dans beaucoup de cas, ils sont utilisés comme matériaux de construction pour les routes, ainsi que pour la préparation de mortiers.

Tentatives et procédés proposés en vue du perfectionnement de l'extraction du zinc par voie sèche.

Extraction du zinc en fours à cuve.

En présence des nombreuses défauts que présente l'extraction du zinc, telle qu'elle est actuellement pratiquée, on n'a pas manqué d'essayer de remplacer le procédé de distillation dans des vases en argile par la distillation en *fours à cuve*. Mais ces tentatives, lorsqu'il s'est agi d'obtenir du *zinc compact*, sont jusqu'à présent restées sans succès. Il n'y aurait donc aucune utilité à nous étendre ici longuement sur les innombrables tentatives faites dans cette direction — par exemple, par *Dyar*, *Rochaz*, *Shear*, *Duclos*, *Schmelzer*, *Swindell*, *Broomann*, *Lesoinne*, *Müller* et *A. Lencauchez*¹, *Gillon*², *Clerc*³, *Kleemann*⁴, *Keil*⁵, *Westmann*⁶ et *Glaser*⁷. Elles se sont toutes heurtées, comme l'ont montré les récentes expériences effectuées par *Hempel*⁸, à la difficulté de la condensation des vapeurs de zinc. En effet, des vapeurs de zinc qui sont mélangées avec de grandes quantités de gaz indifférents ne peuvent plus être condensées en zinc liquide. Le métal se sépare dans ce cas à l'état pulvérulent. Maintenant, en se servant de fours à cuve pour l'extraction du zinc, les gaz de la combustion (oxyde de carbone et azote) sont mélangés avec l'oxyde de carbone résultant de la réduction de l'oxyde de zinc et avec les vapeurs de zinc. Celles-ci sont, par suite,

¹ *Berg- u. Hüttenm. Zeitung*, 1862, p. 324.

² *Ibid.* 1881, p. 6.

³ *Ibid.* 1877, p. 83.

⁴ Brevet allemand n° 14497.

⁵ Brevet allemand n° 15922.

⁶ Brevet allemand n° 19127.

⁷ Brevet allemand n° 48449.

⁸ *Berg- u. Hüttenm. Zeitung*, 1893, nos 41 et 42.

étendues de telle sorte que lors du refroidissement elles ne peuvent pas être condensées en un liquide, mais restent dans les gaz sous la forme d'une poudre fine. Même en employant de l'air fortement chauffé pour la combustion du coke dans le four à cuve, on ne change rien, comme l'a montré *Hempel* (loc. cit.) à la manière dont se comportent les vapeurs de zinc dans ce cas.

Dans l'état actuel de la science et de la technique, on doit donc considérer comme sans avenir toutes tentatives pour la préparation de *zinc compact* dans des fours à cuve.

[Suivant *E. Langwitz*¹, il serait cependant possible d'obtenir du zinc compact en augmentant la pression dans le four à cuve.

On sait que les usines du Rammelsberg ont livré au commerce, de 1850 à 1860, du zinc recueilli dans l'assiette au zinc des fours à plomb (voy. t. I, p. 329); le métal ainsi obtenu contenait beaucoup de plomb. Le zinc se séparait allié à du plomb dans une atmosphère réductrice, sous une faible pression et à une température relativement basse. A New-Jersey et en Virginie, où des résidus de franklinite contenant encore 3 p. 100 de zinc sont fondus pour spiegeleisen (voy. plus loin, Préparation du blanc de zinc), la scorie renferme des gouttes de zinc métallique, qui brûlent dès qu'elles arrivent au contact de l'air; avec les produits de la fusion il s'en écoule aussi de notables quantités, qui brûlent avec une flamme verte, en se transformant en oxyde de zinc, parce que le zinc brûle bien au-dessous de la température de fusion du fer et de la scorie. La séparation du zinc a donc lieu ici à une haute température, à 1400° environ, sous une pression élevée et dans une atmosphère réductrice, mais en l'absence de métaux s'alliant avec le zinc. La matte fondue résultant de la fonte de pyrites contient également du zinc métallique, qui dans la matte est probablement allié avec du cuivre et ensuite brûlé. Dans ce cas, la pression est faible et la température s'élève à 1200-1300°, mais l'atmosphère est oxydante. La condensation et la liquéfaction des vapeurs de zinc dans le four à cuve a donc toujours lieu sous l'influence de la tension qui règne dans le four et de l'affinité chimique.

Comme le point d'ébullition d'un liquide s'élève avec la pression, *E. Langwitz* admet que dans le four à cuve on pourrait empêcher la volatilisation du zinc par une pression de 2 à 3 atmosphères. (Suivant *Barus*, le zinc entre en ébullition à 1500° sous une pression de 5 atmosphères.) C'est pour cela qu'il pense que l'extraction du zinc au haut fourneau à fer est possible, si l'on abaisse la température du four autant que cela est compatible avec la production de scories facilement fusibles et si en même temps on augmente la tension du vent soufflé; tout le zinc doit alors se rassembler dans le creuset du four. Il admet aussi que pour l'extraction du zinc au four à cuve une atmosphère réductrice n'est même pas nécessaire. La haute tension du vent permettrait donc non seulement la formation de zinc liquide, mais encore éviterait la production de poussière de zinc.]

Le zinc pulvérulent s'oxyde facilement au contact de l'air et à cause de cela il contiendra toujours une certaine quantité d'oxyde de zinc, comme c'est le cas pour la poussière dont il a été question précédemment. L'oxydation d'une partie du zinc par l'acide carbonique ainsi que par la vapeur d'eau qui se trouvent dans le four est impossible à éviter. En employant un excès de combustible, ainsi que des charges et un combustible ne contenant ni eau ni acide carbonique, en

¹ *Schachtofen und Zinkgewinnung*, in *Berg- und- Hüttenm. Zeitung*, 1896, p. 329 et 347.

soumettant à la réduction des minerais exempts d'oxyde de fer (qui dans la moitié supérieure du four est réduit par l'oxyde de carbone avec formation d'acide carbonique) et en se servant d'air chauffé, on peut cependant beaucoup atténuer cet inconvénient, comme c'est aussi le cas lors de la distillation du zinc dans des tubes ou des mouffles.

Si maintenant il n'est pas possible d'obtenir du zinc compact au four à cuve, on peut cependant y préparer de l'oxyde de zinc et même, comme l'a montré *Hempel*, du zinc pulvérulent ne contenant que relativement peu d'oxyde de zinc. Le four à cuve nous offre donc un moyen de préparer des produits intermédiaires riches en zinc pour la distillation dans des tubes ou dans des mouffles, et on devrait dans cette direction, surtout en ce qui concerne la préparation de zinc pulvérulent, se livrer à de nouvelles expériences.

D'après les expériences de *Hempel* (loc. cit.), il est possible d'obtenir au four à cuve, en employant de l'air chauffé, une poussière très riche en zinc et de la séparer des gaz à l'aide de turbines. Par compression, cette poussière de zinc peut être réduite à un faible volume et ainsi préservée de l'oxydation. De la poussière ainsi traitée, le zinc peut être extrait aussi bien par distillation sans addition de charbon qu'à l'aide de l'électrolyse.

Hempel a soumis à la distillation, sans mélange de charbon, la poussière de zinc condensée et il a obtenu les deux tiers de son poids en zinc métallique d'une grande pureté. Le résidu contenait de l'oxyde de zinc et, combinés avec de l'oxygène et du soufre, le plomb, l'argent, le cuivre, etc. volatilisés avec le zinc dans le four à cuve.

Comme charge pour le four à cuve, *Hempel* employa du coke de zinc, préparé en calcinant dans une cornue 1 partie d'oxyde de zinc, 3 parties de charbon et 0,05 partie de chaux vive et laissant refroidir à l'abri du contact de l'air la masse agglomérée.

Le four à cuve était muni d'un appareil en fer pour le chauffage du vent et disposé à peu près comme un fourneau de *Sefström*.

Les gaz passaient, avec les vapeurs de zinc, du gueulard du four dans un tube en fer, où ils étaient refroidis à 30°. L'aspiration des gaz du four, ainsi que la séparation de la poussière de zinc de ces derniers étaient effectuées au moyen d'une turbine à gaz, dont la disposition est mise en évidence par les figures 153 et 154. Cette turbine se composait d'une roue à huit palettes A, qui était mise en rotation au moyen d'une machine à vapeur par l'intermédiaire de la poulie *a* et d'une transmission, et pouvait faire 1000 à 3000 tours par minute.

La roue se mouvait dans une boîte dentée B, qui était elle-même placée dans le cylindre C. La boîte était ouverte inférieurement et fermée supérieurement.

Le cylindre C était fermé inférieurement par un fond conique et muni supérieurement d'un couvercle mobile *b*.

Les gaz contenant du zinc pénétraient par le tube *c* dans l'appareil, où la poussière était projetée par la force centrifuge contre les dents de la boîte B et tombait ensuite dans la partie conique du cylindre C, d'où on pouvait l'extraire par l'ajutage *e*. Les gaz sortaient par le tube *d* et pénétraient dans une poche, où était retenu le reste de la poussière de zinc, de sorte que les gaz sortant de la poche étaient complètement dépouillés de poussière. La teneur en acide carbonique des gaz sortant du four, qui, on le sait, diminue à mesure que la température augmente dans le four et s'élève au rouge blanc à 1 p. 100 environ, était

descendue, avant le chargement du coke de zinc, à 0,7 p. 100 et oscillait pendant les trois heures que durait la distillation entre 1,8 et 4 p. 100 du mélange des gaz.

La poussière de zinc obtenue contenait 72 à 90 p. 100 de zinc. Cette matière s'oxyde facilement à l'air et, si on voulait la distiller à l'état pulvérulent dans des tubes ou des mouffles, elle exigerait l'addition de charbon pour la réduction de l'oxyde de zinc et une haute température lors de la distillation. Afin d'éviter l'oxydation, elle fut agglomérée en morceaux par compression. D'après les expériences effectuées par *Hartig*, son volume peut être réduit à 13,3 p. 100 de ce qu'il était primitivement par une pression de 30 atmosphères, à 10 p. 100 par une pression de 100 atmosphères et à 8,7 p. 100 par une pression de 200 atmosphères.

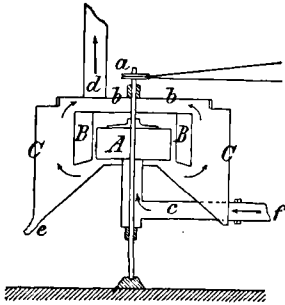


Fig. 153. — Extraction du zinc au four à cuve. Turbine de Hempel pour l'aspiration des gaz du four et la précipitation de la poussière de zinc; coupe verticale.

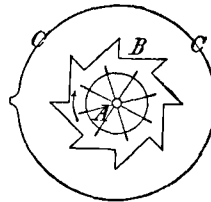


Fig. 154. — Extraction du zinc au four à cuve. Turbine de Hempel; coupe horizontale.

Comme une pression de 100 atmosphères est facile à produire à l'aide de vis, de leviers coudés ou de presses hydrauliques, on peut donc sans difficulté réduire par compression la poussière de zinc à 1/10 de son volume primitif. De la poussière ainsi condensée, *Hempel* a retiré par distillation sans aucune addition de charbon les 2/3 de son poids en zinc métallique très-pur.

En traitant une charge, à laquelle il avait ajouté du peroxyde de fer et du plomb argentifère, *Hempel* a obtenu une poussière avec 80 p. 100 de zinc, qui contenait tout le plomb et l'argent. Le fer avait été obtenu sous la forme d'un régule de fonte blanche. La scorie restée dans le four renfermait 58,3 p. 100 d'acide silicique, 10,4 p. 100 d'alumine, 8 p. 100 de peroxyde de fer, 15 p. 100 de chaux, 1 p. 100 de zinc et 1,8 p. 100 de soufre. Cette poussière de zinc fut aussi comprimée et ensuite soumise à la distillation sans addition de charbon. On obtint 2/3 de son poids en zinc pur et un résidu, qui offrait la composition suivante :

| | |
|--|-------|
| Acide silicique. | 41,60 |
| Peroxyde de fer. | 2,93 |
| Chaux | 0,60 |
| Zinc. | 33,60 |
| Soufre | 8,10 |
| Sulfures d'argent et de plomb. | 1,05 |

Il n'a encore été fait aucune tentative en vue du traitement de la poussière de zinc comprimée par électrolyse. On pourrait la mouler de façon à en former des anodes solubles et comme le zinc s'y trouve en majeure partie à l'état métallique, il apporterait en se dissolvant une quantité considérable d'énergie électrique dans le circuit et n'exigerait qu'une faible tension de courant.

Se basant sur les expériences dont il vient d'être question, *Hempel* propose un procédé pour l'extraction du zinc de minerais qui contiennent, indépendamment de plomb et d'argent, de grandes quantités de zinc et qui par préparation mécanique ne peuvent pas être séparés d'une part en minerais de zinc et d'autre part en minerais de plomb et d'argent. Le procédé comprendrait les opérations suivantes :

1. Préparation de la poussière de zinc au four à cuve;
2. Compression de la poussière obtenue, et
3. Distillation ou raffinage électrique de la poussière comprimée.

Le minerai, préalablement calciné ou grillé, doit être aggloméré par fusion ou, si l'on dispose de houille collante, moulu avec le charbon à transformer en coke et ensuite réduit en coke. Si le minerai est très ferrugineux, le fer doit d'abord être réduit, parce que autrement, comme cela arrive dans le haut-fourneau à fer, les vapeurs de zinc seraient réoxydées dans la partie supérieure du four par l'acide carbonique qui s'y trouve.

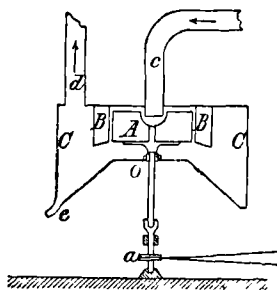


Fig. 155.

Extraction du zinc au four à cuve d'après Hempel; autre disposition de turbine pour l'aspiration des gaz du four et la précipitation de la poussière de zinc.

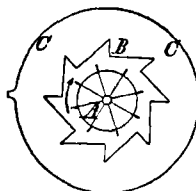


Fig. 156

Les gaz sortant du four, lesquels se composent essentiellement, après l'élimination des vapeurs de zinc, d'oxyde de carbone et d'azote, peuvent être employés pour le chauffage du vent et éventuellement pour chauffer les fours de distillation et actionner les machines.

Au sortir du four, les gaz passent d'abord dans des tubes en fer refroidis par l'air, où ils sont refroidis à 50° et où ils laissent en même temps précipiter une partie de la poussière de zinc. Ils pénètrent ensuite dans une ou plusieurs turbines à gaz qu'ils traversent successivement et dans lesquelles est séparée toute la poussière de zinc qu'ils renferment. *Hempel* propose pour les turbines à gaz le mode de construction représenté par les figures 155 et 156. A est la roue à ailettes, B la boîte dentée, C le tambour collecteur. La roue reçoit son mouvement par en-dessous. Il serait plus convenable, comme cela a lieu pour les turbines ordinaires, d'établir la roue sur un coussinet mobile avec anneau en caoutchouc *o*. S'il fallait communiquer à la roue une trop grande vitesse de rotation pour séparer toute la poussière dans les turbines, on pourrait adapter der-

rière celles-ci des sacs filtrants pour retenir les dernières traces de poussière de zinc.

Afin d'éviter la formation d'oxyde de zinc, le travail du four doit être conduit de façon que la teneur en acide carbonique du gaz sortant ne dépasse pas $\frac{1}{4}$ p. 100.

La compression de la poussière de zinc doit être faite en deux opérations. Pour la première, on doit se servir d'un dispositif dans lequel, à l'aide d'une vis à long pas, on puisse atteindre rapidement une pression de 10 à 20 atmosphères. La dernière pression doit être donnée dans une presse hydraulique.

La distillation de la poussière de zinc comprimée sous la forme de cylindres doit être effectuée dans des tubes d'un diamètre seulement un peu moins grand que celui des cylindres.

Bien que le procédé proposé par *Hempel* n'ait pas encore jusqu'à présent été appliqué en grand et qu'on ne possède aucune indication sur ses résultats économiques, il mérite cependant d'attirer l'attention.

Pour les minerais avec beaucoup de plomb et d'argent, son application devrait présenter des difficultés, parce que, dans le four à cuve, on obtiendrait d'une part du plomb argentifère liquide et une scorie renfermant de grandes quantités du zinc, et d'autre part une poussière de zinc contenant de grandes quantités de plomb, dont le traitement dans des cornues est difficile.

L'extraction d'oxyde de zinc ou d'un mélange de zinc et d'oxyde de zinc dans des fours à cuve ne rencontre pas de difficultés techniques, si la formation d'acide carbonique pendant la combustion du charbon est favorisée par soufflage d'un excès d'air dans le four et lorsque en général il y a dans ce dernier de l'air en excès. Avec des charges très-ferrugineuses, il se forme également de l'acide carbonique par suite de la réduction du peroxyde de fer en fer par l'oxyde de carbone, réduction qui a lieu même au rouge faible et qui s'accompagne de la formation de l'acide en question. Dans ce cas, le zinc est réduit des minerais par le charbon dans la partie inférieure du four.

Les vapeurs qui montent vers le gueulard sont réoxydées par l'air en excès, aussi bien (dans la partie supérieure du four) que par l'acide carbonique. Ce cas se présente, par exemple, lorsqu'on fond des minerais de fer, de plomb, de cuivre et d'argent contenant du zinc dans des fours relativement peu élevés. D'après ce qui sera dit ultérieurement à propos de la préparation directe du blanc de zinc avec des minerais, il est évident qu'ici également la réduction du zinc doit avoir lieu sans difficultés. Il est nécessaire de refroidir la poussière de zinc et de la séparer des gaz indifférents au moyen de canaux à fumées et d'appareils de filtration.

Parmi les fours à cuve destinés à la préparation de l'oxyde de zinc qui ont été brevetés, il n'en est aucun, du moins à la connaissance de l'auteur, qui ait été introduit dans la pratique. L'oxyde de zinc destiné à être réduit n'est jusqu'à présent obtenu que comme produit secondaire lors du traitement de minerais de fer zincifères (franklinite) dans les fours à cuve, ainsi que lors de la préparation de blanc de zinc dans des fours avec grille de *Wetherill* (voyez Préparation du blanc de zinc).

Comme exemple d'un four à cuve breveté destiné à la préparation d'oxyde de zinc avec des minerais, nous mentionnerons celui d'*Harmet*¹, qui cependant n'a pas non plus été employé dans la pratique.

¹ Brevet allemand n° 41197.

Ce four (fig. 157) a un gueulard fermé *a*. De l'air chaud y pénètre par les buses T_1 et T_2 qui se trouvent dans sa partie supérieure et par la buse T débouchant au-dessus de la sole. Le zinc réduit des minerais se dégage à l'état de vapeurs par les canaux *i, i* dans les chambres D, D, où il est complètement oxydé par de l'air froid et humide, qui pénètre par les buses *t, t* et est ensuite recueilli dans des chambres à l'état d'oxyde de zinc. Les résidus dépouillés du zinc sont fondus devant la buse T en une scorie et s'écoulent du four. Pour préparer du zinc métallique, ce qui toutefois présente les difficultés mentionnées précédemment, les fours doivent être plus hauts. Dans ce cas, les vapeurs de zinc doivent être dirigées avec une certaine tension, qui exclut la pénétration de l'air atmosphérique, d'abord dans des chambres remplies de charbon de bois et ensuite dans des condensateurs. Pour les raisons déjà indiquées, on n'obtiendra également ici que de la poussière de zinc.

Les fours avec grille de *Wetherill*, qui seront décrits plus loin (voy. Blanc de zinc), sont beaucoup plus convénables pour la préparation de l'oxyde de zinc que les fours à cuve.

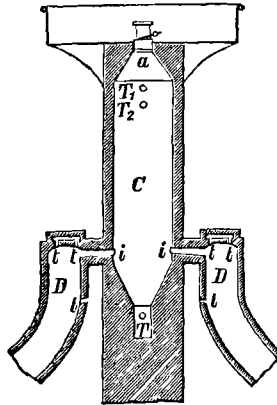


Fig. 157. — Four à cuve de Harmet pour la préparation de l'oxyde de zinc.

Dans ces derniers temps, *Biewend*¹ a proposé le *four à cuve pour la décomposition de la blende par le fer*. Le fer doit être ajouté sous forme métallique ou réduit d'oxydes mélangés à la charge. Comme combustible et comme agent de réduction (pour le peroxyde de fer), on doit employer du coke ou du charbon de bois. Le zinc séparé à l'état de vapeurs doit être dirigé à une haute température (800°) dans des condenseurs remplis de coke ou de charbon incandescents pour y être condensé à l'état liquide, tandis que le sulfure de fer résultant de la décomposition du sulfure de zinc et la scorie (un silicate de calcium et d'aluminium formés aux dépens de la cendre du combustible et des matières étrangères de la blende doivent être écoulés du four à l'état fondu. Avec le sulfure de fer on peut préparer par grillage du peroxyde de fer et l'employer après réduction pour la décomposition de nouvelles quantités de sulfure de zinc. Les gaz séparés du zinc dans les condenseurs et composés d'azote et d'oxyde de carbone doivent être employés comme combustible.

¹ Brevet allemand n° 81358, du 7 août 1894.

La possibilité de la décomposition du sulfure de zinc par le fer dans le four à cuve est démontrée par le traitement au haut-fourneau de minerais de fer blendeux. Mais comme dans ce cas aussi les vapeurs de zinc sont diluées par des gaz indifférents (azote et oxyde de carbone), on peut se demander si, même en employant un condenseur rempli de charbon incandescent, le zinc peut bien être liquéfié en masses cohérentes. La possibilité de la liquéfaction du zinc dans une certaine mesure est prouvée par l'obtention de zinc liquide dans l'assiette au zinc des anciens fours à cuve du Harz inférieur (lors de la fonte de minerais de plomb zincifères; voy. p. 179 et t. I, p. 329). Si la liquéfaction du zinc ne devait pas être possible, on devrait revenir à la préparation de produits intermédiaires riches en zinc.

Jusqu'à présent, ce procédé n'a pas encore été expérimenté sur une grande échelle.

Extraction du zinc en fours à réverbère.

L'extraction du zinc en fours à réverbère a été tentée à plusieurs reprises, mais elle a toujours conduit à des résultats défavorables, parce que dans l'atmosphère oxydante de ces fours (air et acide carbonique) on n'obtient jamais de métal, mais toujours de l'oxyde de zinc.

*Brackelsberg*¹ veut éviter l'oxydation du zinc en procédant de la manière suivante : il moule du minerai menu et du charbon en forme de briquettes, puis il charge celles-ci dans un four à réverbère chauffé par du gaz de générateur en les entassant les unes sur les autres, de façon à former des piliers et il remplit les intervalles entre ceux-ci avec des briquettes de houille ou autre combustible contenant du carbone. Le gaz du générateur est brûlé par de l'air arrivant dans le four sous pression ou par tirage naturel. Les gaz de la combustion, passant par les canaux ménagés lors du chargement des briquettes, se dirigent de haut en bas dans la chambre de condensation pour le zinc qui se trouve au-dessous du laboratoire du four et ils se rendent ensuite dans le générateur d'un deuxième four. Les briquettes sont portées par ces gaz à la température de réduction du zinc. L'acide carbonique est réduit en oxyde de carbone par l'excès de carbone contenu dans le four. Dans la chambre de condensation pour le zinc sont placés des corps métalliques recouverts de ciment et refroidis par de l'eau.

Le zinc doit se rassembler sous forme liquide sur le fond du condenseur et être écoulé de temps en temps.

Il n'a été jusqu'à présent fourni aucune indication relativement à l'emploi de ce four. Quand bien même l'oxydation du zinc serait évitée, ses vapeurs sont toujours diluées par les produits de la combustion du gaz du générateur et par l'azote de l'air à un degré tel qu'on ne devrait pas compter obtenir du zinc liquide.

La préparation de zinc liquide dans des fours à réverbère doit donc être considérée comme sans avenir. On ne pourra y préparer que des produits intermédiaires riches en zinc.

Procédés proposés en vue de rendre plus parfaite la condensation des vapeurs de zinc dans la distillation en tubes ou en moules.

Dans le mode actuel d'extraction du zinc, la condensation des vapeurs de ce métal est le point le plus faible du procédé. Une grande partie des pertes en zinc

¹ Brevet allemand du 27 août 1893.

provient de ce qu'une portion des vapeurs de zinc ne se condense pas dans le récipient et de ce qu'une autre portion, parce que la tension de ces vapeurs est inférieure à celle de l'air atmosphérique, n'est pas expulsée des vases distillatoires, mais brûlée lors du nettoyage de ceux-ci. La condensation des vapeurs de zinc se produit entre les étroites limites de température de 415 à 550°. Si la température du récipient dans lequel a lieu la condensation est inférieure à 415°, le zinc passe directement de l'état vaporiforme à l'état solide (phénomène analogue à la formation du givre) et forme une fine poussière, qui est en partie entraînée par les gaz indifférents; si au contraire la température du récipient est supérieure à 550°, les vapeurs de zinc s'en dégagent non condensées.

Cette condensation incomplète est due à l'impossibilité de régler la température des petits récipients actuellement employés, qui par suite de leur étroite connexion avec le four sont forcés de subir toutes les variations de température qui se produisent dans ce dernier.

S'il reste des vapeurs de zinc dans les tubes ou les mouffles à la fin de la distillation, cela tient au mode actuel de réunion du vase distillatoire et du récipient, qui fait qu'il n'est pas possible de faire passer les vapeurs du premier dans le second à l'aide du tirage d'une cheminée.

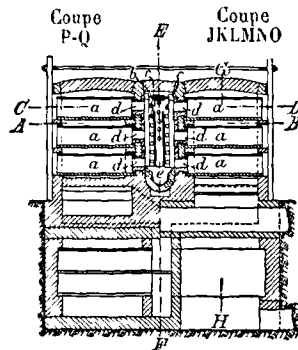


Fig. 158. — Four à zinc de Lynen; coupes verticales suivant PQ et JKLMNO de la figure 160.

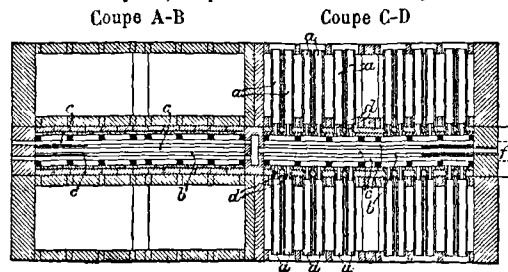


Fig. 159. — Four à zinc de Lynen; coupes horizontales suivant AB et CD de la figure 158.

L. Lynen¹, de Londres, a proposé, pour remplacer les récipients actuellement employés, une chambre de condensation commune à plusieurs fours, à l'aide de laquelle seraient évités les inconvénients dont il vient d'être question.

¹ *Zinkdestillation mit gemeinsamer Condensationskammer*, Londres 1893.

Ce dispositif est représenté par les figures 158, 159 et 160. Il y a ici deux chambres de condensation *b, b*, autour desquelles sont groupés 4 fours avec chauffage séparé et de façon qu'il se trouve entre deux fours une chambre de condensation. Les fours sont chauffés au gaz et contiennent 3 séries superposées de mouffles *a, a*. Ceux-ci sont lutés sur des briques perforées *d, d*, de façon que les vapeurs de zinc s'échappant par l'extrémité postérieure des mouffles passent par les trous de ces briques dans le condenseur commun. Celui-ci est muni d'un bassin *e*, duquel le zinc peut être écoulé. Dans le condenseur, il reste toujours un bain de zinc d'une hauteur déterminée pour régler la température. Le condenseur est en outre pourvu, dans le même but, d'une série de tubes *c, c*, par lesquels on peut faire passer de l'air et refroidir ainsi la chambre de condensation. Celle-ci communique par le canal *f* avec des canaux à fumées *g* et avec une chambre à poussières, qui servent pour recueillir la poussière qui se produit. De la chambre à poussières, le courant des gaz indifférents se rend dans une cheminée adjacente. Par suite de la contiguïté des mouffles, du condenseur, de la chambre à poussières et de la cheminée, on peut aspirer des mouffles dans le

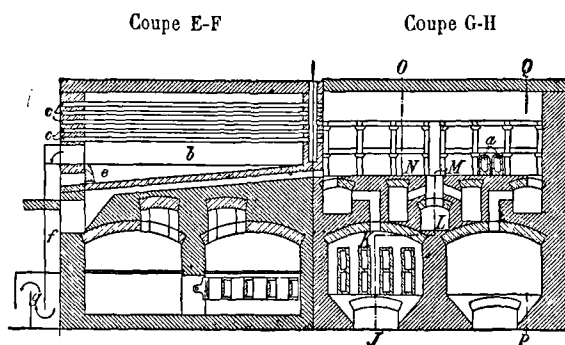


Fig. 160. — Four à zinc de Lynen; coupes verticales suivant EF et GH de la figure 158.

condenseur, sous un faible tirage, les vapeurs de zinc restées dans les mouffles à la fin de la distillation.

L'épaisseur de la maçonnerie des parois du condenseur, le bain de zinc qui se trouve sur le fond de ce dernier et la possibilité de faire passer de l'air à travers les tubes de la chambre condensatrice dans le cas où celle-ci vient à être surchauffée, tout cela permet de maintenir la température du condenseur dans les limites convenables. Le bain de zinc ne permet pas seulement de régler la température, il favorise aussi la condensation par attraction superficielle. Enfin, il sert aussi pour séparer le plomb au fond du condenseur et forme en quelque sorte un four de raffinage.

A la fin de la distillation, le système doit travailler sous un faible tirage, afin d'aspirer de la cornue la dernière trace de vapeur de zinc. Comme dans ce cas de l'air doit être introduit dans le moufle, une partie des vapeurs de zinc devrait être transformée en poussière.

Le procédé de *Lynen* mérite une grande attention. Mais jusqu'à présent il n'a encore été rien publié sur son application.

Procédés proposés en vue de l'amélioration de la matière et de la forme des vases.

*Steger*¹ a proposé de remplacer l'argile, qui présente beaucoup de défauts, par la magnésie et de construire avec des briques faites de cette matière des mouffles fixes, qui sont beaucoup plus grands que les vases actuellement employés pour la distillation du zinc.

La magnésie, d'après *Steger*, conduit la chaleur 2,5 à 3 fois mieux que l'argile, elle est imperméable aux vapeurs de zinc, beaucoup plus fixe que l'argile et résiste aux températures les plus hautes.

La disposition du four de distillation représenté dans le travail de *Steger* est mise en évidence par les figures 161 et 162, dont la première est une coupe longitudinale de l'appareil et la seconde une coupe transversale.

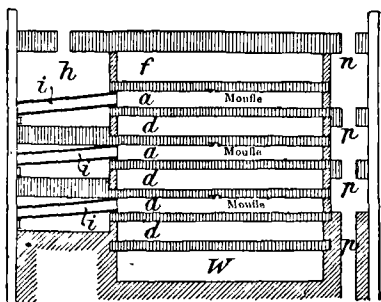


Fig. 161. — Four à zinc de Steger; coupe longitudinale.

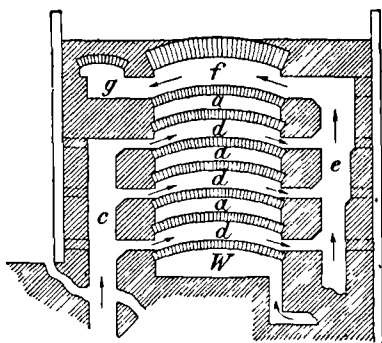


Fig. 162. — Four à zinc de Steger; coupe transversale.

a, a, a sont trois mouffles faits en briques de magnésie avec plafond et fond voûtés. Entre les mouffles se trouvent des carnaux *d, d*, dans lesquels sont brûlés au moyen d'air les gaz de chauffage. Ces derniers montent du générateur dans les canaux *c*, desquels ils pénètrent par des fentes dans les carnaux *d, d*. L'air nécessaire pour la combustion est réchauffé dans la chambre *W* et il passe ensuite dans les carnaux *d, d*. Les gaz brûlés pénètrent par des fentes dans le canal vertical *c*, ils arrivent à l'extrémité supérieure de ce dernier dans le carneau *f* et ensuite dans le canal *g* conduisant à la cheminée. D'après cela, le fond et plafond des vases distillatoires sont complètement enveloppés par la flamme des gaz de chauffage.

Le chargement et la vidange des mouffles se font par leur extrémité postérieure qui aboutit au canal vertical *p*. Les gaz et les vapeurs qui se dégagent pendant ces opérations montent dans ce canal, tandis que les résidus de la distillation tombent par en bas. Les récipients *i, i* se trouvent à l'extrémité antérieure des vases dans un canal vertical *h*, au côté postérieur duquel les vases distillatoires sont adaptés hermétiquement.

On ne donne aucune indication sur les dimensions des vases. On doit calculer leur grandeur et leur épaisseur de paroi d'après la conductibilité calorifique de la magnésie dont ils sont formés, d'après l'action de la chaleur des carnaux et

¹ *Preuss. Minist.-Zeitschrift*, 1894, p. 163.

d'après la facilité plus ou moins grande avec laquelle la matière composant la charge se laisse pénétrer par la chaleur.

Les principaux avantages attribués par *Steger* aux vases en magnésie sont les suivants : ils durent plus longtemps que ceux en argile, ils laissent perdre moins de zinc, la charge peut être employée avec une grosseur de grain extrêmement faible, les mouffles n'ont pas besoin d'être changés, les récipients ont une durée plus longue et on peut leur donner de plus grandes dimensions, le chargement et la vidange des mouffles sont plus rapides, le travail est beaucoup plus facile et moins insalubre.

Relativement à la résistance des vases en magnésie, *Steger* est d'avis qu'elle peut être de plusieurs années, tandis que les mouffles et les tubes en argile ne durent en moyenne que 40 jours et on consomme pour 100 kilogr. de minerai environ 0,03 moufle silésien ou 1,3 tube belge.

Le four de *Steger* a été breveté sous le nom de son associé, *Francisci*, de Schweidnitz ¹.

On fait actuellement en Silésie des expériences avec ce four. Les briques de magnésie employées au début se sont montrées très sensibles aux variations de température.

Mais d'après des communications de *Steger*, ce défaut est maintenant écarté.

On ne peut formuler une opinion concluante sur le four en question qu'en se basant sur les résultats d'un long travail, qui actuellement font encore défaut.

II. Extraction du zinc par les voies sèche et humide combinées.

La préparation directe du zinc par voie humide n'est pas possible, parce que le zinc ne peut pas être séparé à l'état métallique de ses dissolutions par les métaux fixes à la température ordinaire. Si l'on fait abstraction de la séparation du métal en question de ses dissolutions par voie électrométallurgique, on ne peut préparer par voie humide que des combinaisons de zinc, duquel ce dernier doit être isolé par voie sèche. La voie humide ne doit donc être considérée que comme un procédé auxiliaire de la voie sèche, le zinc des minerais et des produits métallurgiques étant dissous et extrait des combinaisons ainsi produites, après transformation de celles-ci en oxyde de zinc.

La réduction de l'oxyde de zinc est ensuite effectuée par voie sèche.

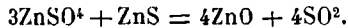
Cependant, le procédé d'extraction du zinc par la voie sèche et la voie humide combinées n'a pas jusqu'à présent été adopté définitivement, parce qu'il s'est montré trop coûteux. On a dissous le zinc de minerais pauvres et de produits métallurgiques par l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'ammoniaque, le carbonate d'ammonium, le chlorure de magnésium ou de calcium, la carnallite, ainsi que par grillage chlorurant et dissolution du chlorure de zinc formé et on l'a ainsi obtenu en solution aqueuse à l'état de sulfate ou de chlorure, d'oxyde combiné à l'ammoniaque ou à l'ammoniaque et à l'acide carbonique.

En évaporant la solution du sulfate et calcinant le sulfate obtenu, on a préparé de l'oxyde de zinc, l'acide étant expulsé sous forme d'anhydride sulfurique et d'acide sulfureux et oxygène. L'oxyde de zinc ainsi obtenu était facile à traiter

¹ Brevet allemand n° 76285; brevet belge n° 107606; brevet anglais n° 23979; brevet autrichien n° 4453256; brevet américain n° 526868.

pour zinc dans des mouffles. Malgré cela, on n'a pas encore jusqu'à présent préparé de cette manière de l'oxyde de zinc sur une grande échelle.

*Parnell*¹ propose de préparer du sulfate de zinc en traitant par l'acide sulfurique des minerais grillés contenant de l'oxyde de zinc, d'évaporer la solution du sulfate jusqu'à ce qu'elle commence à s'épaissir, puis d'incorporer dans la masse du sulfure de zinc et de calciner le mélange dans un four à mouffles. Il se formerait alors, avec dégagement d'acide sulfureux, que l'on pourrait utiliser pour préparer de l'acide sulfurique, de l'oxyde de zinc, d'après l'équation :



Mais cette réaction ne serait pas complète, parce qu'on ne réussit pas à transformer tout le zinc en oxyde.

C'est pour cela que le procédé de *Parnell* n'a pas trouvé emploi.

Le procédé indiqué par *W. Marsh* consiste à précipiter d'une solution de sulfate de zinc de l'hydroxyde de zinc au moyen de magnésie. Mais, à cause du prix élevé de cette dernière, le procédé ne peut pas être appliqué en grand.

En calcinant du sulfate de zinc avec du charbon, on obtient bien en grand de l'oxyde de zinc, mais en quantité insuffisante.

Avec le *chlorure de zinc*, tel qu'on l'obtient par traitement d'oxyde ou de carbonate de zinc au moyen d'acide chlorhydrique, de chlorure de magnésium ou de calcium, de carnallite, ainsi que par grillage de blende avec du sel marin, on peut préparer à peu de frais de l'oxyde de zinc par simple traitement des solutions obtenues avec un lait de chaux. Mais alors on obtient, outre de l'oxyde ou de l'hydroxyde de zinc, de l'oxychlorure de zinc.

Ce mode d'extraction de l'oxyde de zinc s'est également montré impropre pour une application en grand.

Parmi les *sels ammoniacaux*, les carbonates de l'ammonium² possèdent le plus grand pouvoir dissolvant pour l'oxyde de zinc des minerais et des produits métallurgiques. Ils ont aussi un pouvoir dissolvant beaucoup plus grand que l'ammoniaque liquide. Des solutions avec 7 à 8 p. 100 d'ammoniaque et 7 à 8 p. 100 d'acide carbonique se sont montrées les plus convenables. En éliminant par distillation l'ammoniaque et une grande partie de l'acide carbonique, le zinc peut être séparé sous forme de carbonate basique, tandis que le dissolvant, sauf une certaine quantité d'acide carbonique qui doit être remplacée, est régénéré. Le carbonate de zinc basique peut être transformé par calcination en oxyde de zinc.

Ce procédé est trop coûteux pour l'extraction du zinc de minerais pauvres et il n'a trouvé emploi que pour l'élimination de l'oxyde de zinc de produits métallurgiques argentifères.

Si, pour les raisons qui viennent d'être mentionnées, le procédé par voie sèche et voie humide combinées pour l'extraction du zinc de minerais pauvres n'est pas sorti de la période d'essais, il a cependant été adopté définitivement dans les cas où il ne s'agit pas de l'extraction de zinc métallique, mais de la séparation du zinc d'avec d'autres métaux ou combinaisons métalliques de valeur et de son obtention comme produit secondaire sous la forme de combinaisons marchandes (sulfate de zinc, chlorure de zinc, carbonate basique de

¹ *Kärnthner Zeitschrift*, 1881, p. 32.

² Schnabel, *Preuss. Zeitschr.*, t. XXVIII.

zinc, blanc de zinc), ainsi que de la préparation de sels de zinc avec des déchets zincifères (fumées, etc.).

Il est encore actuellement impossible de savoir si et dans quelles limites la méthode en question pourra trouver emploi dans l'avenir comme procédé auxiliaire de la voie sèche pour la préparation de combinaisons riches en zinc avec des minerais pauvres ou des produits métallurgiques.

*Stahl*¹ a montré par une série d'expériences jusqu'à quelle limite le zinc contenu dans les cendres de pyrite est transformé par grillage chlorurant en chlorure de zinc et quelles quantités de zinc se vaporisent dans ce mode de grillage. Le zinc se trouve dans les cendres de pyrite sous forme de sulfure, de sulfate et d'oxyde. Il ne réussit pas à transformer complètement en chlorure, au moyen d'un *seul* grillage chlorurant, le zinc des cendres de pyrite contenant 7 à 11 p. 100 de ce métal, même en ajoutant de la pyrite, qui favorise beaucoup la formation du sulfate. La chloruration du zinc était au contraire presque complète, lorsque les cendres grillées une fois et ensuite lessivées étaient soumises à un deuxième grillage chlorurant avec addition de pyrite.

Il ne se volatilisa pendant le grillage que 2 à 3,5 p. 100 de zinc sous forme de chlorure, qui fut recueilli dans des tours de condensation.

III. Extraction du zinc par voie électrométallurgique.

L'extraction du zinc par voie électrométallurgique est de date récente.

Jusqu'à présent l'extraction du zinc par voie humide a été seule l'objet d'expériences poursuivies avec ardeur et effectivement son emploi sur une grande échelle a été dans quelques cas adopté définitivement.

L'extraction du zinc par voie sèche au moyen de l'électrolyse de combinaisons du métal fondues n'a pas encore été jusqu'à présent appliquée industriellement, bien que de nombreux procédés aient été aussi proposés dans ce but.

Nous avons donc à nous occuper d'abord de l'extraction électrolytique du zinc par voie humide et ensuite des méthodes proposées pour l'extraction électrolytique du métal par voie sèche.

Extraction électrolytique du zinc par voie humide.

Luckow, de Deutz, vers la fin de l'année 1870 et *Létrange*, de Paris, au commencement de l'année 1880 semblent s'être occupés les premiers de l'extraction du zinc par cette voie, mais sans que leurs tentatives aient été suivies de succès. Ils ne réussirent pas à obtenir le zinc en masses fusibles compactes, mais le métal se précipitait sous forme spongieuse. Le zinc spongieux (éponge de zinc) ne peut pas être réuni en masses compactes par fusion, il brûle à la température nécessaire pour la fusion du zinc. Ce cas se présente aussi lorsqu'on fond de l'éponge de zinc comprimée, ainsi que lorsqu'on imbibe celle-ci dans un bain de zinc. En outre, la tension de courant nécessaire pour la décomposition de l'électrolyte est relativement élevée (2,5 à 4 volts).

Bien qu'il existe encore actuellement différentes opinions relativement aux

¹ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1894, p. 1.

causes de la séparation du zinc sous forme spongieuse, on est cependant parvenu maintenant, à la suite de longues expériences, à extraire en grand à l'aide de l'électrolyse du zinc compact pur, qui se laisse bien refondre.

Cependant, l'électrolyse n'a pas encore jusqu'à présent été adoptée définitivement pour l'extraction du zinc de ses minerais proprement dits, à cause des frais élevés qu'elle entraîne — lesquels résultent de la grande dépense en énergie électrique et de l'observation de précautions particulières pour l'obtention d'un précipité de zinc compact.

Mais elle a trouvé emploi pour l'extraction du zinc de minerais, qui ne le contiennent pas comme élément principal et dont la valeur est augmentée par son élimination (cendres de pyrites zincifères), ainsi que pour la séparation du zinc de métaux avec lesquels il est allié, c'est-à-dire pour le raffinage du zinc. On s'en sert aussi pour la séparation du zinc de minerais de plomb et d'argent zincifères, desquels le zinc ne peut pas être complètement éliminé par préparation mécanique et sans qu'il en résulte de grandes pertes des deux métaux, d'argent surtout, ainsi que pour la séparation du zinc de minerais d'argent zincifères.

Mais il n'est pas impossible que, disposant d'une *force motrice très peu coûteuse* (force hydraulique), on puisse l'employer avantageusement pour le traitement de minerais de zinc proprement dits, surtout si ceux-ci renferment une quantité d'argent extractible, non payée par les usines à zinc.

Le *zinc spongieux se forme* aussi bien en solution neutre qu'en solution faiblement acide, aussi bien avec des anodes solubles qu'avec des anodes insolubles. On admet comme cause de la production de l'éponge de zinc, la modification moléculaire du zinc par l'hydrogène, par l'hydrogène et l'hydrure de zinc, la formation d'oxyde de zinc, l'altération de la pureté de l'électrolyte par des métaux étrangers, la formation d'acides haloïdes et d'oxychlorures.

*Kiliani*¹ a trouvé, dans les expériences effectuées par lui en vue de la détermination des conditions à réaliser pour la séparation de zinc compact, qu'à une *faible densité de courant*, même en employant des anodes solubles, il se produisait un dégagement de gaz et qu'alors le zinc se précipitait à l'état spongieux, tandis que avec de *grandes densités de courant*, tant que les solutions n'étaient pas *fortement étendues*, il n'y avait pas de dégagement de gaz et le zinc se précipitait à l'état compact et brillant.

Il trouva, en outre, qu'en employant des *solutions très étendues* le zinc se précipitait toujours à l'état spongieux, avec un *vif dégagement d'hydrogène*, et cela aussi bien avec des *courants faibles* qu'avec des *courants forts*.

Avec de *faibles densités de courant*, il se séparait aussi des solutions étendues, outre le zinc, de l'*oxyde de zinc*. Ainsi, d'une solution à 1 pour 100, même avec une tension de 17 volts, il se sépara de l'oxyde de zinc, lorsqu'il se précipitait par minute seulement 0,0755 milligr. de zinc par centimètre carré de surface de cathode.

Les résultats des expériences de *Kiliani*² sont réunis dans le tableau suivant. Les expériences se rapportent à une solution de *sulfate de zinc* à 1,38 de densité et elles ont été effectuées avec des *anodes solubles* formées de lames de zinc. Les cathodes consistaient également en lames de zinc.

La densité de courant indiquée en milligr. de zinc par minute et par centimètre

¹ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1883, p. 251.

² *Ibid.*

carré de surface polaire a été convertie par *Borchers*¹ en ampères par mètre carré et inscrite dans la deuxième colonne verticale. Comme on le voit d'après ce tableau, les précipités de zinc étaient cohérents et blancs, lorsqu'il était séparé par centimètre carré de surface polaire et par minute 3 milligr. de zinc.

| Densité de courant en milligr. de zinc par minute et c. m. carré de surface polaire. | Ampères par mètre carré. | Gaz dégagé en cent. cubes pour 1,5 gr. de zinc précipité. | Nature du précipité. |
|--|--------------------------|---|---|
| 0,0145 | 1 | 2,40 | Très spongieux. |
| 0,0361 | 18 | 2,27 | Id. |
| 0,0755 | 38 | 0,56 | Id. |
| 0,3196 | 158 | 0,43 | L'enduit est plus dense, mais encore spongieux sur les bords. |
| 0,6392 | 316 | 0,33 | |
| 3,7274 | 1843 | — | Encore facile à enlever. Très compact et blanc brillant avec bourgeonnements sur les bords. |
| 38,7750 | 19181 | — | |

Kiliani a obtenu les meilleurs précipités dans une solution à 10 p. 100 avec des densités de courant de 0,4 à 0,2 milligr. de zinc.

De très grandes densités de courant — jusqu'à 1843 ampères par mètre carré — sont donc nécessaires pour produire un précipité de zinc compact.

*Nahnsen*², dans des expériences effectuées en vue de la détermination des densités de courant et des températures convenables pour la séparation de zinc compact de solutions de sulfate de zinc, a trouvé que l'hydrogène *primaire* dégagé par addition d'acide sulfurique à la solution de sulfate de zinc, (en employant des plaques de zinc comme anodes du courant), qui était séparé en grande quantité à la cathode, ne rendait pas le zinc spongieux et, à cause de cela, il considéra comme la cause *unique* de la production de l'éponge de zinc la formation d'oxyde de zinc. L'hydrogène qui apparaît à la cathode en même temps que les précipités spongieux est, d'après lui, de *nature secondaire*, étant produit par l'action du zinc séparé sur l'eau de la dissolution.

Nahnsen a en outre étudié la nature du précipité de zinc aux différentes densités de courant et aux différentes *températures*. Ses expériences ont été faites avec des solutions de sulfate de zinc dont le poids spécifique, à + 18°, était de 1,0592 ou 1,1233, 1,1925, 1,2710, 1,3543, 1,4460 et en employant des anodes-solubles (plaques de zinc) ayant chacune 1/2 décimètre carré de surface. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau suivant :

¹ *Traité d'électrometallurgie*, édit. française par L. Gautier, p. 309. Paris 1896, Baudry et C^{ie}.

² *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1893, p. 393.

| Avec une densité de courant de ampères par mètre carré | LA TEMPÉRATURE DE L'ÉLECTROLYTE ÉTANT DE : | | | |
|--|--|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | + 0°,97 | + 10°,68 | + 20°,72 | + 30°,47 |
| | LE PRÉCIPITÉ DE ZINC EST : | | | |
| 9,99 | Dense. | Commence à devenir spongieux. | Spongieux. | — |
| 49,22 | Dense. | Spongieux. | Spongieux. | — |
| 98,26 | Dense. | Dense. | Commence à devenir spongieux. | Spongieux. |
| 146,40 | — | Dense. | Dense. | Commence à devenir spongieux. |
| 195,80 | — | Dense. | Dense. | Dense. |

D'autres sels de zinc se comportent d'une manière analogue relativement à la température et à la densité de courant, mais les densités de courant et les températures limites sont différentes de celles des sulfates. Ainsi une solution d'*azotate de zinc* de concentration moyenne donna encore lieu, à 0° et avec 100 ampères de densité de courant par mètre carré, à un dégagement d'hydrogène, tandis qu'on n'en observa plus à - 12°.

Tandis que *Kiliani* obtint, avec une solution de sulfate de zinc à 1,38 de densité et une densité de courant de 316 ampères par mètre carré, un précipité de zinc qui était *encore facile à essuyer, Nanhsen*, à une température de + 30°, avec une solution du même sel d'une densité à peu près égale et une densité de courant de 200 ampères par mètre carré, eut un précipité de zinc tout à fait compact.

En employant des électrodes de 500 : 1000 mm. de surface, il obtint à une température de + 21° et avec une densité de courant de 75 ampères par mètre carré seulement, un précipité de zinc irréprochable. En se servant d'électrodes de 1/2 à 1 mètre carré de surface et avec des densités de courant encore plus faibles, il obtint de bon zinc comme on devait s'y attendre, d'après les résultats des expériences précédentes, effectuées avec des électrodes de 1/2 décimètre carré de surface. Il explique les grandes densités de courant trouvées par *Kiliani* par cette circonstance, que ce dernier a travaillé avec de petites électrodes. Il trouve la raison de la grande diminution de l'influence des densités de courant et de la température sur la nature du précipité de zinc avec l'augmentation de la surface des cathodes dans l'influence des bords des électrodes. Sur les bords de celles-ci la densité du courant est plus grande que dans leur milieu et diminue par suite la densité de courant totale moyenne. Cette diminution doit se faire d'autant plus sentir que les électrodes sont plus petites.

Il n'a pas encore été effectué d'expériences en vue de la détermination de l'influence de la température sur les caractères du précipité de zinc pour des températures encore plus élevées, expériences qui auraient permis de se rendre exactement compte de cette influence.

*Coehn*¹ pense que la formation de l'éponge est due au dégagement d'hydro-

¹ Brevet allemand n° 75482, de 1893.

gène, et il veut même à une faible densité de courant empêcher la production de ce corps aux cathodes en interrompant le courant de temps en temps. Ainsi, il prétend, en électrolysant du sulfate de zinc, même à une densité de courant de 50 ampères par mètre carré, obtenir un précipité compact, en interrompant le courant 50 fois par minute. Pendant l'interruption, le courant va agir dans un deuxième bain. L'interruption est produite au moyen de dispositifs particuliers actionnés mécaniquement.

*Crooper-Coles*¹ veut obtenir des précipités de zinc denses en augmentant de temps en temps (toutes les 8 minutes) la densité du courant.

*Hoepfner*² pense qu'il est nécessaire, pour obtenir des précipités denses, que l'électrolyte soit soumis à un mouvement vif à l'aide de cathodes rotatives.

Mylius et *Fromm*³ sont d'accord avec *Nahnsen* en admettant que la production de l'éponge a pour cause la formation d'oxyde de zinc ou d'un sel basique. Si les conditions de la production d'oxyde de zinc n'existent pas, il ne se forme pas d'éponge.

En dissolvant de l'éponge de zinc dans du mercure, ils ont toujours obtenu un résidu composé d'oxyde de zinc ou de sel basique et dont la quantité était inférieure à 1 p. 100 du poids de l'éponge.

Lorsque l'électrolyse d'une solution de sulfate de zinc était effectuée en présence d'*agents oxydants*, il se formait toujours de l'éponge de zinc, tandis qu'en l'absence de pareils corps on obtenait toujours des précipités de zinc blanc et uni. Ainsi, une solution de sulfate de zinc neutre à 10 p. 100, électrolysée en présence de 0,01 p. 100 de peroxyde d'hydrogène à une densité de courant de 1 ampère par décimètre carré, donna au bout de 10 minutes seulement un précipité de zinc spongieux.

Lorsque l'électrolyte en question contenait comme agent oxydant 0,1 p. 100 d'azotate de zinc, il se formait seulement au bout d'une minute un enduit gris noir de zinc contenant de l'oxyde. (Le précipité contenait de l'azotite de zinc et a besoin d'être examiné avec plus d'attention.)

En outre, avec une cathode formée d'une lame de zinc qui avait été touchée en différents points avec de l'essence de térébenthine oxygénée, la formation d'éponge de zinc commença dès le début par l'apparition de taches noir gris sur les points touchés. Dans une solution de sulfate de zinc à 10 p. 100, dans laquelle on avait mis en suspension un peu d'oxyde de zinc, il se produisit au bout de cinq minutes, sur la lame de zinc formant la cathode, avec une densité de courant de 1 ampère par décimètre carré, un dépôt de zinc spongieux gris, formant une bande le long de la surface du liquide.

L'oxydation du zinc et avec elle la formation de l'éponge sont favorisées électromotivement par la présence de métaux étrangers dans l'électrolyte.

Bien que *Mylius* et *Fromm* attribuent, d'après cela, à l'oxyde de zinc la cause de la production du zinc spongieux, ils n'excluent pas cependant tout à fait la possibilité de l'action simultanée de l'hydrogène dans la formation de l'éponge. Suivant leur opinion, il ne peut pas se séparer d'éponge de zinc de solutions acides de sulfate de zinc.

Les expériences effectuées par *Mylius* et *Fromm* se rapportent à des anodes en zinc solubles.

¹ Brevet allemand n° 79447, de 1894.

² Brevet anglais n° 13336, de 1893.

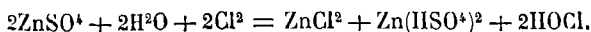
³ *Zeitschrift für anorganische Chemie*, t. IX, 1895, p. 144.

Ashcroft a trouvé, à la suite d'une série de nombreuses expériences, que la formation du zinc spongieux était toujours liée au dégagement d'hydrogène, que de l'oxyde de zinc n'était pas précipité directement à la cathode, mais qu'il ne se produisait que par suite de l'action décomposante sur l'eau de l'éponge de zinc déjà formée. La production de zinc spongieux dans des solutions de chlorure de zinc contenant en même temps du sulfate de sodium est, d'après les expériences de *Ashcroft*, complètement empêchée par l'addition de certains agents oxydants (permanganate de potassium, chlorate de potassium, chlore, chlorure de chaux). *Ashcroft* a en outre trouvé que de solutions de zinc acides il est toujours précipité moins de zinc que ce qu'indique la théorie (1,21 gram. par ampère-heure), tandis que de sels basiques il en est toujours plus précipité que la quantité théorique. Dans quelques cas, il a obtenu avec de pareilles solutions 50 p. 100 de zinc de plus que le rendement théorique.

Ces expériences, auxquelles l'auteur a eu l'occasion d'assister à Londres, ont été faites avec des solutions chaudes de chlorure de zinc saturé d'oxychlorure de zinc et ont fourni du zinc compact et brillant. Au bout de 8 heures, la solution était devenue neutre et dût être de nouveau saturée avec de l'oxychlorure de zinc, afin de conserver au précipité les qualités indiquées. Pendant les deux premières heures de l'électrolyse, l'excès du zinc précipité dépasse la quantité théorique de 49 p. 100, pendant les deux heures suivantes de 37 p. 100, pendant les deux autres heures de 14 p. 100 et pendant les deux dernières heures il ne se précipite que la quantité théorique. En continuant l'électrolyse, la proportion du zinc précipité s'abaissa au-dessous de la quantité théorique, le zinc était spongieux et au bout d'un temps relativement court il ne se précipitait plus de zinc.

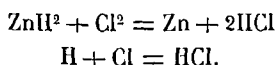
Suivant l'opinion de *Siemens* et *Halske*, la précipitation du zinc à l'état spongieux serait occasionnée par de faibles quantités d'hydrogène et des traces d'hydrure de zinc (ZnH^2).

Pour faire disparaître cet inconvénient¹, ils proposent d'absorber l'hydrogène par des halogènes libres ou par des combinaisons d'halogènes, qui s'unissent avec l'hydrogène en formant les hydrures des halogènes de ces combinaisons. Ainsi, on peut employer pour la solution de sulfate de zinc une solution faible de chlore, de brome ou d'iode ou une solution faible d'acide hypochloreux ou hypobromeux libres, ou du chlore ou du brome gazeux. On peut aussi se servir de produits de substitution chlorés ou bromés solubles dans l'eau de corps organiques, qui cèdent à l'hydrogène naissant leur chlore ou leur brome en se réduisant en combinaisons inférieures, comme, par exemple, les chlorhydrines solubles dans l'eau de la glycérine ou d'autres glycols. Lorsqu'il y a un excès de chlore dans la solution de sulfate de zinc, il se forme toujours de l'acide hypochloreux, d'après l'équation :



Les réactions chimiques qui se passent lorsqu'on ajoute les corps en question sont les suivantes.

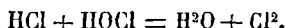
Le chlore libre forme avec l'hydrogène de l'hydrure de zinc, aussi bien qu'avec l'hydrogène libre, de l'acide chlorhydrique, d'après les équations :



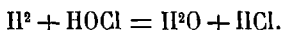
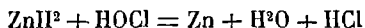
¹ Brevet allemand n° 66592.

Comme les corps en question ne sont employés qu'en très petites quantités, l'acide chlorhydrique formé n'agit pas comme dissolvant sur la cathode, à cause de sa grande dilution.

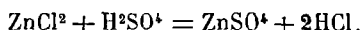
Mais de l'acide hypochloreux produit d'après l'équation précédente, l'acide chlorhydrique étendu dégage du chlore libre, d'après l'équation :



L'acide hypochloreux (ainsi que l'acide hypobromeux) agit comme il suit sur l'hydrure de zinc et l'hydrogène :



Le chlorure de zinc résultant de l'action du chlore sur le zinc est transformé en sulfate, avec formation d'acide chlorhydrique, par l'acide sulfurique séparé à l'anode et diffusé de celle-ci, d'après l'équation :



De son côté, l'acide chlorhydrique sépare de nouveau du chlore libre de l'acide hypochloreux.

Le chlore séparé dans les différentes réactions réagit toujours de nouveau comme il vient d'être dit. Le chlore, en présence d'acide hypochloreux dans la solution, est, d'après cela, en grande partie régénéré.

Le zinc précipité, lorsqu'on ajoute les corps en question, serait compact et de couleur blanc d'argent.

Il est nécessaire lorsqu'on applique ce procédé que le liquide à électrolyser offre toujours pendant le travail une réaction bien nette de l'halogène libre ou de la combinaison oxygénée active de l'halogène.

Mylius et *Fromm*¹ considèrent comme inadmissible l'opinion de *Siemens* et *Halske*, qui prétendent que la formation de zinc spongieux serait empêchée par la destruction de l'hydrure de zinc d'après le procédé qui vient d'être indiqué. Ils attribuent l'action du chlore, de l'iode, de l'acide hypochloreux, etc. uniquement à ce que ce sont des corps pouvant former des acides.

Suivant *Borchers*², la production d'hydrure de zinc pendant l'électrolyse de sels de zinc n'est pas prouvée. Il se rallie à l'opinion de *Mylius* et *Fromm* et il ajoute qu'en présence des acides sulfureux, phosphoreux et hypophosphoreux, par conséquent en présence d'agents réducteurs dans le compartiment de la cathode, il a obtenu le même résultat que *Siemens* et *Halske*, en employant du chlore, du brome, de l'iode, de l'acide hypochloreux, etc.

D'après les expériences de *Nahnsen*, le zinc se précipite à l'état spongieux lorsque la pureté des solutions des sels de zinc est *fortement altérée par des métaux étrangers*. Indépendamment de la quantité absolue des métaux, la teneur en zinc des dissolutions et la densité de courant jouent également un rôle.

Suivant *Nahnsen*, avec une *solution à 100 grammes de zinc par litre*, 25 milligr. de *cuivre* par litre n'exercent encore aucune influence sur les propriétés du précipité ; avec 50 milligr. par litre, il se produit un dégagement de gaz nettement appréciable ; avec 100 milligr., on remarque, outre le dégagement gazeux, une production des mamelons ; avec 150 milligr., la production des mamelons a lieu

¹ *Zeitschrift für anorgan. Chemie*, t. IX, 1895, p. 114.

² *Traité d'électrometallurgie*, édit. française par L. Gautier, p. 323, Paris 1896.

plus tôt et avec plus d'intensité, et avec 300 milligr. par litre le zinc se précipite à l'état spongieux.

Avec une solution à 20 grammes de zinc par litre et une teneur en cuivre de 20 milligr. par litre, il se produit déjà quelques mamelons; avec 50 milligr. de cuivre toute l'électrode se couvre de mamelons et avec 125 milligr., le précipité devient spongieux au bout de 55 minutes.

Le cadmium, l'argent, l'arsenic et l'antimoine agissent comme le cuivre. Le fer donne lieu à un dégagement d'hydrogène et par le peroxyde et l'oxydure séparés il altère la pureté de l'électrolyte et des bains, mais il n'a pas d'influence sur la formation de zinc spongieux tant que sa quantité n'est pas démesurément grande. Ainsi, d'après *Nahnsen*, il ne se forma pas encore d'éponge avec 20 gr. de zinc et 2 gr. d'un sel d'oxydure de fer par litre de solution, ainsi qu'avec la même teneur en zinc et 2,5 gr. de fer sous forme de sel de peroxyde.

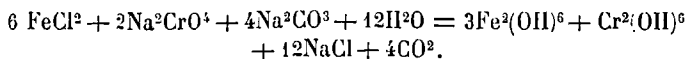
Mylius et *Fromm* admettent ¹ que les métaux étrangers qui favorisent électrochimiquement l'oxydation du zinc donnent lieu à la formation de zinc spongieux. Ainsi, d'après leurs expériences, lors de l'électrolyse d'une solution de sulfate de zinc à 10 p. 100, qui contenait 0,004 p. 100 d'arsenic (sous forme d'arsénite d'ammonium), l'éponge de zinc commença à se produire au bout d'une minute seulement.

Nahnsen propose de précipiter d'abord de la solution, par la chaux ou un moyen analogue, aussi bien le zinc que les métaux étrangers et de traiter le précipité obtenu par l'électrolyte acide sortant des bains. Ce dernier, après qu'il s'est neutralisé, traverse une série de vases dans lesquels il est mis en contact avec de la poussière de zinc. Celle-ci précipite les métaux qui sont plus électro-négatifs que le zinc, tandis qu'une quantité équivalente de zinc entre en dissolution.

Dans les solutions neutres ou faiblement basiques, le fer se trouve en général sous forme de sel ferreux. Il ne peut être précipité de la dissolution qu'après avoir été transformé en sel ferrique.

D'après un brevet de la Société par actions *Egestorff's Salzwärke* ², on pourrait éliminer le fer (des sulfates) en ajoutant du carbonate de calcium à la dissolution et insufflant de l'air dans celle-ci.

Si le fer se trouve dans la dissolution sous forme de *chlorure* et en quantité pas trop grande, on peut recommander pour son oxydation et sa précipitation une petite quantité de *chlorure de chaux*. Le chlorure de calcium ainsi introduit dans la dissolution n'est pas nuisible pour l'électrolyse. Si la teneur en fer de la dissolution est très-faible, le métal peut être oxydé très rapidement au moyen de la solution d'un chromate et précipité par addition simultanée de carbonate de sodium, d'oxyde ou de carbonate de zinc. Le fer et le chrome sont alors précipités à l'état d'hydroxydes, par exemple, avec le carbonate de sodium, d'après l'équation :



Suivant *Pfleger* ³, pour purifier les solutions de zinc et obtenir un électrolyte basique, il faut y ajouter, avant l'électrolyse, des sels de zinc basiques (ZnCl^2 , 3ZnO ou ZnSO^4 , 4ZnO). De cette façon, les métaux étrangers seraient

¹ *Loc. cit.*

² Brevet allemand n° 23712.

³ Brevet américain (Etats-Unis) n° 495937, du 19 août 1893.

précipités à l'état de sels basiques, d'hydrates ou d'oxydes et en même temps la dissolution des métaux étrangers contenus dans des anodes zincifères, ainsi que la formation de zinc spongieux à la cathode seraient empêchées. Si, par suite d'une teneur en zinc insuffisante de l'anode, la basicité de l'électrolyte diminue, il faut y ajouter de temps en temps de l'oxyde de zinc.

Comme le dit *Borchers*¹, il faut lorsque les solutions des sels de zinc contiennent des sels ferreux, oxyder ceux-ci par le chlorure de chaux, l'hypochlorite de sodium ou des chromates, avant d'y ajouter des sels de zinc basiques.

*Pertsch*² admet que la production du zinc spongieux lors de l'électrolyse de solutions de chlorure de zinc est due à la formation d'acides halogénés, d'oxychlorures, d'oxychlorures basiques et autres combinaisons encore peu connues. Pour éviter la formation de l'éponge, il ajoute à l'électrolyte de l'oxalate de zinc dissous dans une solution d'acide oxalique. En présence de ce sel, il ne se formerait pas d'acide chlorique et d'acide chloreux et l'eau ne serait pas sensiblement décomposée.

L'action de l'oxalate de zinc repose sur la facilité avec laquelle il se décompose en ses éléments constituants, le radical métallique et le radical acide. L'acide oxalique employé dans ce procédé est perdu, par suite de sa décomposition par les substances polarisantes. Le procédé serait par conséquent trop coûteux, même si son application pratique ne présentait aucune difficulté.

*Lindemann*³ a constaté que l'on obtient avec une solution de sulfate de zinc un précipité de zinc compact et tout à fait pur, lorsqu'on y maintient en suspension du sulfure de zinc (précipité d'une solution neutre de sulfate de zinc par l'hydrogène sulfuré). Jusqu'à présent ce procédé n'a point encore été appliqué.

Il reste donc encore beaucoup à faire pour la solution exacte de la question de la formation de l'éponge de zinc.

Nous avons maintenant à distinguer :

1. L'extraction du zinc de minerais et
2. L'extraction du zinc d'alliages.

1. Extraction du zinc de minerais.

Dans l'extraction du zinc de minerais, on prépare toujours la solution de zinc en dehors du circuit. Dans la plupart des procédés proposés jusqu'à ce jour, on fait entrer le métal en dissolution sous forme de sulfate simple ou double, sous forme de chlorure simple ou double, sous forme de combinaisons avec des alcalis ou des sels alcalins ou bien avec des acides végétaux, et de ces différentes solutions on le sépare à l'état métallique au moyen du courant électrique. Si d'autres métaux ne doivent pas être dissous à l'anode, on est forcé de travailler avec des anodes insolubles. Il se produit alors un dégagement de gaz et une grande dépense d'énergie électrique est nécessaire. En outre, le dégagement gazeux tend à rendre le zinc spongieux. On s'est efforcé de faire disparaître autant que possible ces inconvénients en employant des agents de dépolarisation appropriés et des électrolytes bons conducteurs et dans différents cas on a obtenu de bons résultats. Les différents agents de polarisation seront indiqués à propos des procédés dont il sera question plus loin. Mentionnons seulement ici un agent général de dépolarisation.

¹ *Jahrbuch der Elektrochemie* für 1894, p. 164.

² Brevet allemand n° 66185.

³ Brevet allemand, classe 40, n° 81640.

larisation proposé par *Borchers*, mais qui toutefois n'a encore jusqu'à présent été l'objet d'aucune application pratique.

*Borchers*¹, se basant sur des expériences effectuées par lui, veut se servir de l'oxygène séparé pendant l'électrolyse comme agent oxydant pour certaines combinaisons organiques, à la place des corps oxydants employés jusqu'ici pour cela (peroxydes, permanganates, acide chromique, acide arsénique, etc.) et combiner ainsi la précipitation électrolytique avec des processus d'oxydation, au grand avantage des deux opérations. Il propose comme matière pour les processus d'oxydation différents produits de la distillation du goudron de houille, les *crésols*, par exemple. Ceux-ci peuvent, par mélange et digestion avec de l'acide sulfurique concentré être facilement transformés en *acides crésolsulfoniques*, qui offrent une bonne conductibilité et sont facilement solubles dans l'eau. En continuant l'électrolyse pendant un temps suffisamment long, ils sont transformés par oxydation en acide carbonique, eau et acide sulfurique; mais en interrompant l'électrolyse au moment convenable, on pourrait, suivant *Borchers*, préparer toute la série des produits intermédiaires d'oxydation théoriquement possibles. Pour que l'électrolyse puisse être combiné avec des processus d'oxydation, il faut admettre que le produit d'oxydation peut être facilement séparé du liquide électrolysé. Dans les expériences effectuées avec de pareilles substances, *Borchers* a obtenu, avec une densité de courant de 50 à 60 ampères par mètre carré, un précipité de zinc brillant et compact. Cette densité de courant exigeait, suivant la teneur en zinc de l'électrolyse, une tension de 1,5 à 2 volts. Avec des densités de courant allant jusqu'à 150 ampères par mètre carré et une tension initiale de 3 volts, *Borchers* obtint encore de très bon zinc, mais le bain ne tardait pas à s'échauffer et avec cela la tension s'élevait tellement que le travail n'était plus avantageux.

Borchers indique, pour la quantité sur laquelle on peut compter avec ce mode de dépolarisation, 0,4 kilogr. au plus *par heure et par cheval*. Il n'existe encore aucune indication relativement à l'application de ce procédé.

La tension dans le bain s'élève, avec des anodes insolubles, à 3 à 4 volts en moyenne. Calculée, pour le sulfate de zinc, à l'aide de la chaleur de formation Q et de la quantité de courant nécessaire, suivant la loi de *Faraday* pour la décomposition d'une molécule électrochimique :

$$(\gamma) : p = \frac{Q \cdot 4169V \cdot Cb}{v \cdot \gamma \cdot Cb} = \frac{Q}{v} 0,433 \text{ en volts}$$

(v indique le nombre des molécules électrochimiques dans 1 molécule), elle est égale à 2,29 volts.

D'après *Kilian*, elle s'élèverait, avec des anodes en charbon, à 2,5 volts au moins, si en même temps que le zinc il ne doit pas être aussi précipité de l'oxyde de zinc.

La force qui est nécessaire avec des anodes insolubles pour précipiter par heure 1 kilogr. de zinc de solutions salines de ce métal se calcule, avec une tension dans le bain de 2,5 volts, de la manière suivante.

Pour précipiter par heure 1 kilogr. de zinc, il faut 820,3 ampères. Avec une tension de 2,5 volts dans le bain, la force nécessaire s'élève donc à

$$\frac{820,328 \cdot 2,5}{75 \cdot 981} = \frac{2058}{735} \text{ chevaux} = 2,80 \text{ chevaux.}$$

¹ *Traité d'électrometallurgie*, édit. française par L. Gautier, p. 321.

Cependant comme un cheval ne fournit pas 735 volts-coulombs, mais 12 p. 100 de moins = 630 V. C. (par suite de la perte de force dans la transformation du travail mécanique du moteur en électricité) et comme avec les anciennes dynamos il y a une perte de courant de 23 p. 100 (par suite de la transformation en chaleur, etc.), la force nécessaire est égale à

$$\frac{2,80}{0,88 \cdot 0,75} = 4,24 \text{ chevaux.}$$

Avec une tension dans le bain de 3 volts, on trouve de la même manière qu'elle est de 5,06 chevaux. Si l'on compte par cheval-heure 2 kilogr. de charbon, la quantité de ce dernier pour 1 kilogr. de zinc s'élèverait à 8,48 ou 10 kilogr.

Avec les nouvelles machines à vapeur à haute tension, expansion et condensation, on peut admettre que la perte de force par transformation du travail mécanique en électricité est égale à 9 p. 100, tandis que, avec les nouvelles dynamos, elle s'élève dans la machine à 6 p. 100 de la force primitive, de sorte qu'il y a une perte de force de 15 p. 100. A cela il faut encore ajouter 10 p. 100 de perte de courant dans les conducteurs. La consommation de charbon par cheval-heure s'élève avec les nouvelles machines à vapeur à 1-1,5 kilogr.

En tenant compte de ces indications, on évaluera la force et le charbon nécessaires plus bas que les chiffres indiqués.

Maintenant, en ce qui concerne la *quantité du zinc extrait de minerais* à l'aide de l'électrolyse, elle n'est que rarement égale à la teneur, parce que lors de la dissolution de leur zinc par des acides étendus, il reste ordinairement dans les résidus une certaine quantité du métal. C'est ce qui a lieu surtout lorsque les minerais renferment du fer, qui ne manque que rarement dans les minerais de zinc. Si une blende ferrugineuse est soumise au grillage — comme cela est nécessaire pour la préparation des solutions — une partie de l'oxyde de zinc formé devient insoluble pour des acides étendus et très difficilement soluble pour des acides concentrés chauds. Ainsi, le rendement en zinc de minerais de la Haute-Silésie, qui contiennent 5 à 25 p. 100 de fer, oscillerait, suivant *Nahnsen*, entre 97 et 80 p. 100. De minerais rhénans et belges, avec une faible teneur en fer, on pourrait au contraire extraire le zinc jusqu'à 2 p. 100 et au-dessous.

La présence de plomb reste sans influence sur le rendement, à moins que lors du grillage des particules de blende n'aient été enveloppées par du sulfate de plomb formé aux dépens du sulfure de plomb.

A. Extraction du zinc de minerais de zinc proprement dits.

L'extraction du zinc de *minerais de zinc proprement dits* n'est pas encore jusqu'à présent entrée définitivement dans la pratique et, à cause de la grande dépense de force qui est nécessaire pour la précipitation du zinc et aussi à cause des moyens assez compliqués auxquels on est obligé d'avoir recours pour obtenir un métal compact, elle semble même pour le moment n'avoir encore que peu de chance d'être appliquée industriellement.

L'extraction du zinc de solutions de sulfate de zinc et de solutions de chlorure de zinc avec dissolution du métal des minerais à l'intérieur du circuit électrique a été proposée par *Luckow*¹ en 1880, mais n'a jamais été appliquée en grand.

¹ Brevet allemand n° 14256.

D'après la description du brevet, on obtient du zinc par électrolyse de solutions concentrées de zinc, en laissant agir les acides ou le chlore ainsi mis en liberté sur des minerais de zinc et empêchant la polarisation par des moyens mécaniques ou chimiques. On emploie comme cellules à décomposition des auges en bois, comme cathodes des lames de zinc, comme anodes des corbeilles en treillis contenant un mélange de charbon et de minerais de zinc ou des produits métallurgiques zincifères, ou bien des boîtes en treillis ou des corbeilles ne renfermant que du charbon. Le zinc séparé sur les cathodes à l'état grenu est recueilli sur une toile tendue dans un cadre et disposée au-dessous de ces électrodes. En employant comme électrolyte une solution de chlorure de zinc ou une solution de sel marin faiblement acide et comme anode un mélange de coke et de blende, le chlore mis en liberté pendant l'électrolyse décompose la blende en dissolvant du zinc.

Lorsqu'on n'emploie que du charbon comme anode, le chlore mis en liberté doit être rendu inoffensif, soit mécaniquement par insufflation d'air, soit chimiquement par insufflation d'acide sulfureux.

Ce procédé n'a point été appliqué en grand. L'emploi de minerais comme anode ou la dissolution du zinc de ceux-ci dans le bain est inapplicable. Le chlore n'attaque pas du tout les minerais de zinc grillés, et seulement très peu la blende. En outre, le zinc se précipite à l'état spongieux.

Le procédé de Létrange ¹ qui a été appliqué à Saint-Denis sur une grande échelle, repose sur la transformation du zinc de la blende en sulfate en dehors du circuit et la précipitation par le courant du zinc de la dissolution du sulfate. Dans ce procédé, aucun moyen n'est employé pour empêcher la polarisation. Les minerais traités à Saint-Denis étaient des blendes qui avaient été soumises à un grillage sulfatisant dans des fours à réverbère ou grillées dans des kilns et ensuite mises en contact avec l'acide sulfureux résultant du grillage. Le grillage transformait une partie du sulfure de zinc en sulfate, une autre partie en oxyde de zinc. L'acide sulfureux formait avec l'oxyde de zinc du sulfate de zinc, qui avec le temps était converti par l'air en sulfate. La blende ainsi préparée était introduite dans des cuves de lixiviation, où elle était traitée par de l'eau ou avec le liquide acide provenant de l'appareil à électrolyse. On faisait écouler la solution de sulfate de zinc ainsi obtenue dans un bassin collecteur et ensuite dans les bains. Ceux-ci consistaient en cuves à double fond. La solution de zinc était introduite entre les deux fonds et elle montait dans la cuve par le fond supérieur perforé. Les anodes étaient des plaques de charbon, les cathodes des plaques de laiton ou de zinc. La solution de zinc, pendant qu'elle montait lentement dans la cuve, abandonnait une partie de son zinc aux cathodes et arrivait ensuite dans la partie supérieure de la cuve, de laquelle elle s'écoulait par un tube de trop-plein dans un vase collecteur. De là elle était envoyée sur du minerai grillé, pour se saturer de zinc et être ensuite soumise de nouveau à l'électrolyse.

La disposition de l'appareil est représentée par la figure 163. A, A sont les vases pour la lixiviation de la blende grillée; B est le vase collecteur pour la lessive; C sont les bains; c, c sont les plaques de zinc ou de laiton placées vis-à-vis les anodes (plaques de charbon); o, o sont les orifices des tubes de trop-plein; d, d sont les tubes qui amènent la solution de zinc à électrolyser entre les deux fonds des bains. La solution (électrolysée) acide est, à l'aide de la pompe P mon-

¹ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1882, p. 489; brevet français de juin 1881.

tée, du bassin collecteur qui se trouve au-dessous de celle-ci, dans le vase R, d'où elle s'écoule dans les caisses de lixiviation A, A.

Le zinc devait se précipiter sur les cathodes sous la forme de plaques et en être enlevé à l'aide d'un couteau lorsque celles-ci auraient atteint une épaisseur de 4 à 5 mm. Le zinc contenait du fer, parce qu'il était aussi dissous du sulfate ferrique lors de la lixiviation de la blende grillée.

La tension et la densité de courant employées dans ce procédé n'ont pas été indiquées. Mais, comme il n'y avait pas de dépolarisation, elles doivent avoir été si élevées que le procédé a été abandonné. Le zinc devait aussi se précipiter à l'état spongieux. La quantité de 0,6 kilogr. indiquée¹ pour le zinc précipité par heure et par cheval dans les publications périodiques est beaucoup trop grande. Elle n'a pas dû atteindre 0,2 kilogr. par cheval-heure.

On peut admettre comme moyenne de la consommation de charbon par heure et par cheval 2 kilogr. de houille.

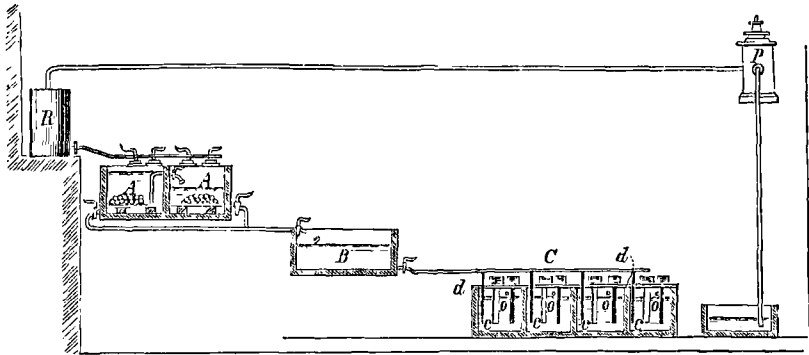


Fig. 163. — Appareil de Léfrange pour l'extraction électrolytique du zinc de ses minerais.

Ainsi s'explique pourquoi, si l'énergie nécessaire pour l'électrolyse doit être fournie par combustion de houille, l'extraction par voie sèche du zinc est moins coûteuse que la séparation de ce métal de solutions de sulfate par la méthode en question.

*Hermann*² veut perfectionner le procédé en formant des sulfates doubles de zinc avec les alcalis, le magnésium ou l'aluminium. *Nahnsen* a aussi recommandé l'addition de sulfates alcalins aux solutions de sulfate de zinc. Le fait est que des sulfates doubles de zinc ont été employés par *Nahnsen* dans ses expériences de traitement de minerais de zinc effectuées à Lipine, dans la Haute-Silésie.

Le procédé de *Nahnsen*, qui est tenu secret, a été expérimenté dans l'usine de la *Schlesische Actien-Gesellschaft für Bergbau und Zinkhüttenbetrieb* à Lipine et l'on aurait reconnu qu'il était applicable industriellement. La composition de l'électrolyte est un secret. On peut seulement dire qu'il se compose de sulfate de zinc en combinaison avec d'autres sels qui ne sont pas décomposés à la tension de courant employée. (D'après le brevet de *Nahnsen*³, l'électrolyte contient par

¹ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1883, p. 287.

² Brevet allemand n° 24682, du 24 avril 1883.

³ Brevet allemand n° 71155.

litre 45 à 90 grammes de sulfate de zinc cristallisé et 150 à 300 grammes d'un sulfate alcalin, suivant l'intensité du courant.) *Nahnsen* a fait à l'auteur, relativement à son procédé, la communication suivante :

« Les minerais (blendes), grillés comme ceux qui sont actuellement soumis à la distillation, sont introduits dans un appareil de dissolution et mis en contact avec des lessives acides bouillantes sortant des baigns et dézinguées. La solution de zinc est neutralisée, clarifiée, traitée dans des cuves avec de la poussière de zinc (afin de précipiter les éléments électronégatifs qu'elle contient encore) et ensuite envoyée dans les baigns. L'appareil le plus important de l'installation est l'appareil de dissolution, qui, basé sur le principe du contre-courant, est disposé de façon que les minerais de zinc y soient chargés automatiquement et que les résidus dézingués en soient évacués de la même manière. Tout le procédé comprend les deux phases suivantes :

1. Décomposition de l'électrolyte dans les baigns en zinc et acide sulfurique.
2. Transport de l'acide sulfurique, c'est-à-dire de la lessive acide dans l'appareil de dissolution et sa saturation par du zinc de minerais.

Il est important que les solutions soient exemptes de fer. Pour les obtenir ainsi, on s'arrange de façon que les lessives acides soient toujours dans les vases de dissolution en contact avec une matière riche en zinc et on précipite par l'oxyde de zinc le peroxyde de fer contenu dans les solutions. On obtient de cette manière des solutions de sulfate de zinc exemptes de fer. Les métaux électronégatifs qui se trouvent encore dans les liqueurs sont précipités par de la poussière de zinc. »

Le zinc est obtenu à l'état compact et pur. Avec des plaques épaisses de 20 mm., la perte à la fusion est d'environ 4 p. 100. Le zinc contient 99,9 p. 100 Zn.

Pour l'application de ce procédé sur une grande échelle, la question des appareils joue, d'après *Nahnsen*, un rôle important ; cependant, d'après le même auteur, les résultats obtenus dans les usines d'expérimentation permettent de conclure que sous ce rapport on est aussi dans la bonne voie.

Jusqu'à présent, ce procédé n'a pas encore été adopté définitivement.

*Lindemann*¹ précipite par le courant du zinc *très-pur* à l'état compact de dissolutions de sulfate de zinc contenant du sulfure de zinc en suspension. Il obtient ce dernier en précipitant par l'hydrogène sulfuré une solution de sulfate de zinc pur à 37-38° B. Les électrodes sont en plomb laminé et elles sont distantes de 10 cm. La densité de courant (qui a été employée dans les expériences) s'élève à 108,5 ampères par mètre carré. La tension dans le bain (qui n'est pas indiquée) devait être de 3 à 4 volts. Les cathodes sont au bout d'un certain temps remplacées par les précipités de zinc électrolytiques coupés nettement sur les bords. Les anodes, dont les surfaces se recouvrent peu à peu d'une couche de peroxyde de plomb, doivent de temps en temps être débarrassées de ce dernier par des lavages. Dès que le bain renferme par litre 55 à 60 grammes d'acide libre (H²SO⁴), il ne se sépare plus de zinc avec une densité de courant de 108,5 ampères. L'électrolyte doit être remplacé par une lessive neutre de sulfate de zinc, bien avant que cette teneur en acide soit atteinte.

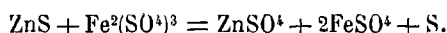
Le sulfure de zinc, qui est peu à peu décomposé par l'acide libre séparé, doit aussi être renouvelé de temps en temps.

Jusqu'à présent ce procédé n'a pas trouvé emploi.

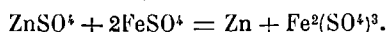
¹ Brevet allemand, classe 40, n° 81640.

*Siemens et Halske*¹ proposent pour l'extraction du zinc de la blende un procédé analogue à celui qu'ils ont indiqué pour l'extraction du cuivre du cuivre sulfuré (voyez t. I. p. 224), procédé dans lequel la polarisation est en partie empêchée par l'action secondaire de l'anion sur l'électrolyte.

La blende faiblement grillée est traitée en dehors du circuit par une solution de sulfate ferrique contenant de l'acide sulfurique libre ; on dissout ainsi le zinc sous forme de sulfate, avec formation de sulfate ferreux, et l'on obtient, avec séparation de soufre, pour 1 molécule de sulfate de zinc 2 molécules de sulfate ferreux, d'après l'équation :



La lessive zincifère ainsi obtenue est envoyée dans le bain où elle se rend d'abord sur les cathodes du circuit électrique et ensuite sur les anodes. Une partie du zinc du sulfate est séparée aux cathodes, tandis que le radical acide SO^4 passe à l'anode. Le liquide dépouillé d'une partie de son zinc coule sur les anodes, où le sulfate ferreux est transformé par l'anion SO^4 en ferrisulfate neutre $[\text{Fe}^2(\text{SO}^4)^3]$. On fait agir ce dernier sur de nouvelles quantités de sulfure de zinc. Par l'oxydation du sulfate ferreux en sulfate ferrique à l'anode, il est produit une quantité d'énergie électrique équivalente à la chaleur de combinaison dégagée, qui annule en partie la force contre-électromotrice produite à la cathode par la décomposition du sulfate de zinc. Le processus électrolytique est représenté par l'équation :



Ce procédé n'a trouvé aucun emploi et il n'a pas non plus de chance d'être adopté. La dissolution du sulfure de zinc n'a lieu que très lentement et très incomplètement, et l'électrolyte contient toujours de grandes quantités de fer.

*Coehn*² propose d'employer comme anodes, lors de l'électrolyse d'oxysels du zinc, comme par exemple le sulfate, des plaques accumulatrices en oxyde de plomb ; celles-ci s'oxydent en se transformant en peroxyde de plomb. Les plaques doivent ensuite trouver emploi pour la production d'électricité dans des éléments peroxyde de plomb, acide sulfurique et charbon.

Il n'existe encore aucune donnée expérimentale sur la possibilité d'une application pratique de ce procédé.

Le procédé de *Gunnar Elias Cassel et Frederik A. Kjellin*³, de Stockholm, évite la polarisation par l'emploi d'anodes en fer métallique ou en un autre métal. Une plaque de zinc forme la cathode. Le compartiment des anodes et celui des cathodes sont séparés l'un de l'autre par un diaphragme en argile poreuse ou en une autre matière convenable.

Dans le compartiment des cathodes se trouve la solution de sulfate de zinc à électrolyser, laquelle a été obtenue par lixiviation de blende grillée avec de l'acide sulfurique. Le compartiment des anodes contient du sulfate de fer ou un sulfate du métal employé comme anode. Le zinc est précipité à la cathode par le courant, tandis que par l'acide séparé à l'anode il est dissous une quantité équivalente de fer.

Le diaphragme est destiné à empêcher le mélange des liquides contenus dans

¹ Brevet allemand n° 42243.

² Brevet allemand n° 79237 de 1893.

³ Brevet allemand n° 67303.

le compartiment des cathodes et dans celui des anodes. Le ferrosulfate formé dans ce dernier compartiment doit être utilisé sous forme de vitriol vert.

Si par ce procédé on obtient aussi du zinc compact en dépensant une quantité relativement faible d'énergie électrique, il faut cependant songer que l'on doit toujours employer de l'acide frais pour la préparation de la solution de zinc et que le vitriol vert a un prix peu élevé et des débouchés très restreints. En lessivant la blende grillée avec de l'eau, comme le proposent les inventeurs, il n'entre en dissolution qu'une partie du zinc du minerai. Enfin, rien n'empêche que le zinc séparé ne contienne du fer.

La transformation du zinc de minerais en *chlorure* et l'électrolyse de la solution obtenue ont été pratiquées à titre d'essai au Bleiberg de Belgique ¹. La solution de chlorure de zinc avait été préparée par traitement de calamine ou de blende grillée avec de l'acide chlorhydrique. Le fer passé dans la dissolution put être précipité par le chlorure de chaux. Les anodes étaient en graphite ou en charbon; les cathodes étaient formées de lames de zinc. Il ne semble pas qu'on se soit servi du chlore dégagé à l'anode pour la préparation de produits chlorés. Le procédé revient trop cher pour des minerais de zinc proprement dits, quand bien même on utiliserait le chlore pour l'obtention de produits chlorés, parce que le chlorure de zinc doit être préparé par traitement des minerais avec de l'acide chlorhydrique ou du perchlorure de fer ou par grillage chlorurant de ces derniers. Au Bleiberg, 9 chevaux-heures ou 18 kilogr. de charbon auraient été nécessaires pour la préparation de 1 kilogr. de zinc. C'est pour cela que, jusqu'à présent, il n'a trouvé aucun emploi pour des minerais de zinc proprement dits.

Heinzerling ² propose de dissoudre au moyen d'une lessive de chlorure de magnésium l'oxyde de zinc de blende grillée, de calamine calcinée et de produits métallurgiques contenant de l'oxyde de zinc, et de soumettre ensuite la solution à l'électrolyse. D'une solution de chlorure de magnésium contenant de l'oxyde de zinc, le zinc serait précipité avec une densité de courant de 200 ampères par mètre carré. La lessive de chlorure de magnésium qui reste après la précipitation du zinc doit être employée pour la dissolution de nouvelles quantités d'oxyde de zinc.

Suivant leur teneur, les corps zincifères doivent être bouillis avec 7 à 14 fois leur poids de lessive de chlorure de magnésium (à 1,26-1,29 de densité); pendant l'ébullition (qu'il est convenable d'effectuer sous une pression de 2 à 3 atmosphères) les masses sont brassées. Afin d'éviter la formation d'oxychlorure de magnésium, l'opération doit être faite en vases clos. L'oxychlorure de magnésium qui s'est formé dans la lessive doit être transformé en chlorure par addition d'acide chlorhydrique.

On n'a aucun renseignement relativement à l'emploi de ce procédé.

Pour extraire le zinc des cendres de pyrites et des minerais d'argent zincifères, on emploie les procédés de transformation du zinc en chlorure et d'électrolyse des solutions de chlorure de zinc qui sont décrits plus loin.

Blas et *Miest* ³ ont proposé de transformer les minerais contenant du sulfure de zinc en plaques et d'employer celles-ci comme anodes du circuit électrique; pour préparer ces plaques, les minerais doivent d'abord être broyés et ensuite

¹ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1883, p. 367.

² *Dingler's Journal*, t. CCLXXXVIII, p. 263.

³ *Essai d'application de l'électrolyse*, Louvain et Paris 1882.

soumis à chaud (600°) à l'action d'une forte pression (100 atmosphères). Comme électrolyte, ils employaient du sulfate, du chlorure ou de l'azotate de zinc. Ce procédé, qui est basé sur la conductibilité des sulfures métalliques pour le courant, ne s'est pas trouvé convenable. Les plaques formées de différents éléments devaient pendant l'électrolyse se désagréger assez rapidement. Le processus électrolytique devait aussi cesser dès que le contact des particules de minerai en communication avec un conducteur du courant était interrompu par du soufre séparé.

Extraction du zinc de solutions de sulfite de zinc.

Kosmann et Lange ¹ proposent de traiter des minerais de zinc (calamine ou blende grillée) avec de l'acide sulfureux et de l'eau et de précipiter par le courant le métal de la solution de sulfite de zinc. L'acide sulfureux mis en liberté par la décomposition du sel doit être rendu inoffensif par l'oxygène séparé, celui-ci le transformant en acide sulfurique. Dans ce procédé, la tension du courant doit être plus faible que lors de la décomposition de sulfate de zinc. Dans des expériences effectuées sur une grande échelle, la quantité de zinc précipitée par cheval-heure se serait élevée à 0,2 kilogr. *Kosmann* dit qu'en se servant de locomobiles compound de *Wolf* avec condensation, la consommation par heure et par cheval ne s'élève qu'à 1 kilogr., que par conséquent on peut préparer avec 1 kilogr. de charbon 0,2 kilogr. de zinc. Ce procédé n'a pas trouvé emploi. Le sulfite de zinc n'est soluble dans l'eau qu'à l'état de sel acide, et à l'air il se transforme assez rapidement en sulfate de zinc.

Extraction du zinc de ses dissolutions dans des acides végétaux.

Ce mode d'extraction du zinc n'a encore trouvé aucun emploi. La méthode proposée par *Watt* ² dans un brevet anglais et celle qui est basée sur l'emploi d'acide acétique ou lactique comme électrolyte appartiennent à cette catégorie de procédés.

Extraction du zinc de solutions alcalines.

La précipitation du zinc de solutions alcalines n'a trouvé aucun emploi et elle doit être absolument sans avenir.

Kiliani ³ propose de dissoudre dans des vases particuliers, en dehors du circuit, le zinc de minerais et produits métallurgiques par traitement au moyen d'une solution d'ammoniaque mélangée avec du carbonate d'ammonium ou d'un alcali fixe et de le précipiter ensuite de la solution par le courant électrique. Comme cathodes, il emploie des lames de zinc ou de laiton, et comme anodes des plaques de tôle. Le zinc se précipiterait sur la cathode à l'état compact, tandis qu'il se sépare à l'anode une quantité d'oxygène équivalente au zinc précipité.

La lessive qui s'écoule des bains est recueillie dans des cuves particulières et ensuite retournée à l'aide de pompes dans les vases à dissolution, où elle est de nouveau employée comme dissolvant pour le zinc. Mais il n'est donné aucune indication sur la densité et la tension du courant. Il n'est pas douteux que, les densités du courant étant supposées égales, il faut pour l'électrolyse de ces solutions une

¹ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1892, p. 440; brevet allemand n° 577 bis.

² Brevet anglais n° 6294 de 1887.

³ Brevets allemands n°s 29900 du 11 mars 1884 et 32864 du 19 août 1884.

tension beaucoup plus haute que pour celle des sulfites, sulfates et chlorures de zinc. En outre, les alcalis sont plus chers que les acides. On ne peut pas, par suite, admettre que ce procédé puisse être appliqué.

*Hoepfner*¹ dissout le zinc de corps contenant de l'oxyde de zinc (minerais de zinc et de plomb pauvres) au moyen d'une solution alcaline et, pour séparer le zinc, il amène la solution aux cathodes du bain, tandis qu'il obtient aux anodes par la décomposition des chlorures alcalins du chlore ou des chlorates des alcalis ou des terres alcalines.

Les minerais sont finement moulus et ensuite mis en contact intime avec la solution d'un alcali dans un vase muni d'un agitateur. Indépendamment de l'oxyde de zinc, l'oxyde de plomb qui peut être présent est ainsi également dissous. Après avoir dépouillé la dissolution des métaux étrangers avec de la poussière de zinc, on la fait arriver en un courant continu dans le compartiment des cathodes d'un bain électrolytique. Ce compartiment est séparé de celui des anodes par des membranes appropriées simples ou doubles (entre lesquelles se trouve une solution de carbonate de sodium ou de potassium). Le zinc se dépose sur les cathodes à l'état compact et d'autant mieux que le mouvement de la solution est plus vif.

Dans le compartiment des anodes il y a une solution de chlorures qui doit être toujours maintenue au même degré de concentration, et dans laquelle doivent aussi se trouver des chlorures alcalins, comme par exemple des lessives de carnallite ou les lessives finales du procédé à l'ammoniaque. Sous l'influence du courant, du chlore est séparé aux anodes, tandis que les alcalis passent dans le compartiment des cathodes et se réunissent aux alcalis qui s'y trouvent déjà. Aux anodes il se forme en outre des combinaisons d'acide chlorique par suite de la diffusion d'alcali ou de carbonate alcalin provenant du compartiment des cathodes.

Le chlore peut être recueilli et utilisé tel quel ou pour la préparation de produits chlorés.

On peut éviter l'apparition de chlore libre aux anodes en amenant dans le compartiment de celles-ci des terres alcalines et formant ainsi des chlorates. La solution de ces derniers peut être traitée pour chlorate de potassium.

Il n'a rien été publié relativement à l'application en grand du procédé d'*Hoepfner* à des minerais de zinc proprement dits. Le procédé modifié a trouvé emploi pour l'extraction du zinc des cendres de pyrites.

Parmi les autres méthodes proposées pour l'extraction du zinc, mais non appliquées, nous citerons encore celle de *Squire* et *Currie*, ainsi que le procédé de *Burghardt*.

W. S. Squire et *S. C. Currie*² veulent extraire le zinc d'une solution alcaline de l'oxyde en se servant de mercure comme cathode. Le zinc précipité forme avec le mercure un amalgame, qui est soumis à la distillation ; on obtient ainsi du zinc et en même temps on récupère le mercure.

*Burghardt*³ veut extraire le zinc d'une solution de soude et d'oxyde de zinc, qu'il prépare en fondant des minerais de zinc exempts de soufre (blende grillée à mort) avec de la soude et 3 à 4 p. 100 de charbon et lessivant ensuite les

¹ Brevet allemand n° 62946.

² Brevet anglais n° 12249, du 27 septembre 1886.

³ Brevet allemand n° 49632.

masses fondues. Le minerai doit être disposé autour des anodes enveloppé dans un tissu d'amiante. Le zinc y est oxydé et dissous.

Les procédés en question n'ont pas été appliqués.

B. Extraction du zinc de minerais contenant ce métal comme élément secondaire.

Parmi les minerais qui contiennent le zinc comme élément secondaire, les cendres de pyrites zincifères ont seules jusqu'à présent été l'objet d'un traitement électrolytique en vue de l'extraction du zinc. Il est probable que dans un temps peu éloigné la méthode électrolytique sera également appliquée à l'extraction du zinc de minerais de zinc ou de minerais de plomb et de zinc argentifères.

Les *cendres de pyrite* sont les résidus du grillage de pyrites blendeuses, dont le soufre a été transformé par grillage en acide sulfureux et employé sous cette forme pour la préparation d'acide sulfurique. Elles se composent de peroxyde de fer, de quantités variables de sulfure, d'oxyde et de sulfate de zinc. Elles ne peuvent être employées comme minerais de fer que lorsque le zinc en a été éliminé. Mais tant qu'elles renferment du zinc, elles sont sans valeur.

Afin de rendre possible l'utilisation des cendres de pyrite d'une part comme minerais de fer et d'autre part pour l'extraction de leur zinc sous forme de métal, on a proposé des procédés électrolytiques, qui tout récemment ont été appliqués aux cendres de pyrites de Meggen, dont la teneur en zinc oscille entre 5 et 13 p. 100. Une lixiviation de ces cendres par l'acide sulfurique n'était pas avantageuse, parce qu'on n'arrivait pas à dissoudre tout le zinc et parce que le vitriol obtenu n'a pas de débouchés.

C'est pour cela qu'on a transformé le zinc des cendres de pyrite en chlorure par grillage chlorurant de celles-ci (grillage avec du sel marin; voy. p. 189) ou par traitement avec des liqueurs contenant certaines combinaisons chlorées, qu'on a ensuite dissous le chlorure de zinc ainsi produit et extrait le zinc de la dissolution. Plusieurs usines ont été construites et mises en activité près de Duisburg, de Führfurt sur la Lahn, de Weidenau (pays de Siegen) et de Homberg sur le Rhin. L'usine voisine de Duisburg travaillerait d'après un procédé indiqué par *Kittler*, celles des environs de Führfurt, de Weidenau et de Homberg d'après un procédé de *Hoepfner*. Les deux procédés sont tenus secrets.

A *Duisburg*, on se servirait de l'électrolyte d'*Herrmann* (sulfate de zinc avec sulfates alcalins).

Aux usines des environs de *Führfurt*, de *Weidenau* et de *Homberg*, on préparerait le chlorure de zinc par grillage chlorurant des cendres zincifères et on soumettrait à l'électrolyse, après les avoir purifiées, les lessives contenant le chlorure de zinc.

Le chlore séparé à l'anode est entraîné (probablement par un courant d'air) et conduit dans des chambres, où il est utilisé à la préparation de chlorure de chaux.

L'auteur ne possède aucun renseignement sur l'installation de ces usines, pas plus que sur les résultats économiques du travail.

Les cendres de pyrites devant être réduites en poudre très fine pour la dissolution de leur zinc, les résidus dézingués ne peuvent plus être que difficilement employés comme minerais de fer.

Jusqu'à présent, on n'a pas encore pratiqué sur une grande échelle l'extraction

du zinc de minerais de plomb et d'argent contenant de grandes quantités de zinc, comme ceux qui se rencontrent, par exemple, à *Broken Hill*, dans la *Nouvelle Galles du Sud*, mais actuellement on fait tous ses efforts pour y arriver. Avec une force motrice peu chère, l'extraction du zinc de ces minerais par voie électrolytique devrait pouvoir être pratiquée avec avantage, s'il était possible d'en séparer le zinc par préparation mécanique sans grandes pertes de plomb et d'argent.

Une usine pour le traitement d'une partie des minerais de Broken Hill (mélange intime de galène et de blende argentifères), d'après le procédé d'*Ashcroft*¹, vient d'être établie près de Newcastle, dans la Nouvelle-Galles du Sud.

L'auteur avait eu l'occasion de visiter près de Grays, dans le Comté d'Essex (Angleterre), une usine d'expérimentation pour ce procédé.

D'après ce procédé, les minerais sont d'abord soumis à un grillage oxydant et l'oxyde de zinc produit est dissous sous forme de chlorure par traitement au moyen de perchlorure de fer, opération dans laquelle le fer se sépare à l'état d'hydroxyde dans la masse grillée; les minerais ainsi dépouillés de la majeure partie de leur zinc sont fondus pour plomb argentifère et, de la solution de chlorure de zinc, le zinc est précipité par le courant électrique, avec régénération simultanée du dissolvant. On emploie comme cathodes des lames de zinc, comme anodes d'abord des plaques de fonte et ensuite des plaques de charbon. Le chlore séparé lors de l'électrolyse se combine avec le fer des anodes en fonte en donnant naissance à du protochlorure de fer, tandis qu'avec les anodes en charbon ce dernier est converti en perchlorure.

De l'énergie électrique est introduite dans le circuit aussi bien lors de la formation du protochlorure de fer que lors de la transformation de ce dernier en perchlorure.

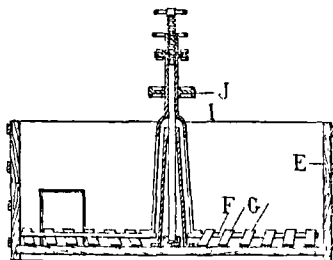


Fig. 164. — Extraction électrolytique du zinc des minerais de plomb et d'argent zincifères d'après *Ashcroft* ; cuve de lixiviation.

Pour empêcher la précipitation de fer aux cathodes, les solutions de protochlorure ou de perchlorure de fer sont séparées de la solution de chlorure de zinc par d'épais diaphragmes en toile et cette dernière solution forme une colonne plus haute que la solution des sels de fer. La solution de chlorure de zinc à électrolyser, dont on a d'abord précipité le fer et ensuite les autres métaux qui sont plus électronégatifs que le zinc, est d'abord amenée dans les compartiments des cathodes des bains et ensuite dans ceux des anodes en fer, d'où elle passe dans

¹ Brevet américain (Etats-Unis) n°s 546 873, du 24 septembre 1895.

les compartiments des anodes en charbon. Les bains avec anodes en fer forment les deux tiers du nombre total des bains, ceux avec anodes en charbon forment l'autre tiers. Le liquide sortant du dernier bain avec anodes en charbon, lequel contient encore une certaine quantité de zinc, sert pour dissoudre de nouvelles quantités d'oxyde de zinc de minerais grillés. Les bains sont placés les uns derrière les autres (associés en tension), tandis que les électrodes de chaque bain sont disposées parallèlement (en quantité).

[La figure 164 représente la disposition des vases dans lesquels est effectuée la lixiviation des minerais grillés au moyen de perchlorure de fer. Ce sont des cuves rondes E, avec agitateur F; ce dernier se compose d'un certain nombre de palettes G fixées sur un support I, à l'aide duquel elles peuvent être mises en rotation par l'intermédiaire de la poulie J.

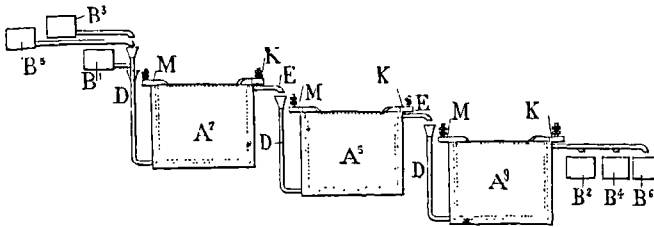


Fig. 163. — Extraction électrolytique du zinc des minerais de plomb et d'argent zincifères d'après Ashcroft ; appareil à électrolyse ; coupe verticale et longitudinale.

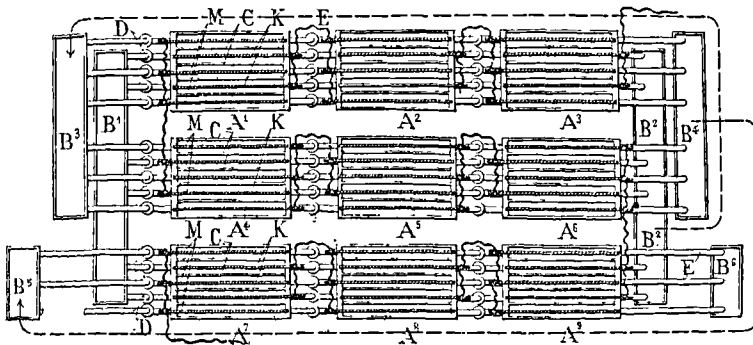


Fig. 166. — Extraction électrolytique du zinc des minerais de plomb et d'argent zincifères d'après Ashcroft ; appareil à électrolyse ; coupe horizontale.

L'appareil où a lieu l'électrolyse est représenté par les figures 163 et 166. Les vases A¹ à A³ sont disposés de façon que trois courants de liquide séparés traversent le système. Ils sont en communication avec les bassins B¹ à B⁶. Au moyen des diaphragmes en toile C, chaque vase est partagé en un certain nombre de cellules, dont chacune est munie d'un tube à entonnoir D amenant le liquide; ce tube débouche près du fond de la cellule, tandis qu'un tube d'écoulement E est adapté près du bord supérieur. Les vases A¹, A², A⁴, A⁵, A⁷

et A⁸ contiennent chacun trois anodes en fonte M et deux cathodes en zinc K, tandis que les vases A³, A⁶ et A⁹ renferment chacun trois anodes en charbon et deux cathodes en zinc. Des tubes conduisent du bassin B¹ dans les cellules des cathodes des vases A¹, A⁴ et A⁷ de la série supérieure. Les tubes de trop-plein de ces cellules amènent le liquide dans l'entonnoir des tubes alimentateurs des cellules des cathodes de A², A⁵ et A⁸, d'où finalement l'électrolyte est déversé de la même manière dans les cellules des cathodes de A², A⁶ et A⁹, et de là il s'écoule dans le bassin collecteur B². Du bassin B³, des tubes amènent le liquide dans les compartiments des anodes des vases A¹ et A⁴. Comme il a été dit précédemment, l'électrolyte coule de ces deux vases dans les compartiments des anodes de A² et A⁵, puis de A³ et A⁶ et finalement dans le bassin B⁴. Le contenu de B⁵ ne se déverse que dans les compartiments des anodes de A⁷, A⁸ et A⁹, qu'il traverse successivement, pour se rassembler ensuite dans le bassin B⁶.

Le premier courant de liquide qui est envoyé dans les cellules des anodes de tous les vases est une solution riche en zinc fraîchement préparée et purifiée. Lorsqu'elle s'est rassemblée en B² et qu'elle a été remontée partiellement ou entièrement en B³, elle s'écoule comme il a été dit plus haut, dans les cellules avec anodes en fer des deux premières séries de vases. Là, elle absorbe du fer, qui se dissout presque entièrement sous forme de sel ferreux. Ce dernier, en traversant les cellules munies d'anodes insolubles de la dernière série, se transforme en sel ferrique, qui est employé pour la lixiviation de nouveau minerai grillé.

La densité du courant s'élève à 50 ampères par mètre carré, la tension à 1,4 volt dans les bains avec anodes en fer et à 2,7 volts dans les bains avec anodes en charbon. La quantité de zinc précipitée par ampère-heure est sensiblement égale à la quantité théorique (1,21 gr.). La force nécessaire pour la précipitation de 1 kilogr. de zinc s'élève à 2-5 chevaux-heure ou, si l'on emploie la vapeur comme force, à 3 kilogr. de charbon. Le zinc est obtenu à l'état compact et se laisse facilement détacher des cathodes. Sa teneur en fer est extrêmement faible. Le zinc obtenu n'a, par suite, besoin que d'être simplement refondu. De la teneur en zinc des minerais, 66 p. 100 sont dissous par la lessive de perchlorure de fer. La teneur en fer de celle-ci est de 5 à 6 grammes par litre. Pour 1 partie de zinc, on consomme 63 2/3 p. de fer (théoriquement 57 p. seulement)].

Le remplacement du perchlorure de fer perdu dans ce procédé a lieu par électrolyse de chlorure de zinc et combinaison du zinc avec du fer. On obtient le chlorure de zinc en décomposant du sulfate de zinc par le chlorure de sodium. On obtient le sulfate de zinc en soumettant à un grillage oxydant et sulfatisant les minerais contenant de la blende.

Les avantages du procédé *Ashcroft* sont les suivants : 1° Le minerai grillé est dépouillé de la majeure partie de son zinc. 2° L'hydrate de peroxyde de fer résultant du traitement du minerai grillé par la lessive de perchlorure de fer constitue un fondant convenable lors de la fonte des minerais (pour la scorification de l'acide silicique, des terres et du zinc non éliminé, ainsi que pour la décomposition du sulfure de plomb après réduction préalable du peroxyde de fer en fer). 3° Le dissolvant pour le zinc est régénéré par l'électrolyse. 4° Une grande quantité d'énergie électrique est introduite dans le circuit par la formation de protochlorure de fer, ainsi que par la conversion de ce dernier en perchlorure pendant l'électrolyse.

2. Extraction électrolytique du zinc d'alliages.

Lorsqu'on soumet à l'électrolyse des alliages de zinc, ceux-ci forment les anodes du circuit électrique, de sorte que la force contre-électromotrice est en partie détruite.

On a soumis à l'électrolyse aussi bien du zinc impur que des alliages du zinc avec du plomb et de l'argent.

L'électrolyse de *zinc plombifère* est pratiquée dans l'usine de *Aaron Hirsch*, à Ilsenburg, dans le Harz, avec emploi de l'eau comme force motrice. Comme électrolyte, on se sert d'acétate de zinc. On retire de zincs impurs un métal pur sans plomb, qui atteint un si haut prix, que les frais de traitement sont largement compensés.

Le procédé est tenu secret.

*Rösing*¹ a proposé pour l'extraction électrolytique du zinc de l'écume de zinc, alliage de plomb, d'argent et de zinc obtenu lors de la désargentation du plomb, un procédé qui a été employé pendant un certain temps à titre d'essai à Friederichshütte (Haute-Silésie), mais il a été abandonné, parce que la séparation du zinc de l'écume par distillation était moins coûteuse que l'électrolyse. Le zinc se trouve en quantité relativement faible dans l'écume de zinc et il y est disséminé très irrégulièrement. En outre, l'écume est si cassante, qu'il est difficile de la transformer en plaques. C'est pour cela que *Rösing* l'emploie à l'état pulvérulent et place les électrodes en position horizontale. Comme bains, on se sert de cuves rondes en bois, et d'une solution de sulfate de zinc comme électrolyte. Une plaque de plomb recouverte d'écume de zinc pulvérisée et placée au fond de la cuve forme l'anode.

Au-dessus de celle-ci est disposée, sur des supports isolants, une lame de zinc formant la cathode. Plusieurs cuves sont superposées de façon que l'électrolyte puisse les traverser successivement de haut en bas. Dès que le zinc des grains d'écume a été dissous jusqu'à une certaine profondeur et que le contact de l'électrolyte avec le zinc qui reste encore dans les grains est limité ou à peu près supprimé, on retire l'écume du bain et on la soumet à une liquation, afin d'éliminer l'écorce de plomb et d'argent des grains et d'obtenir ainsi une nouvelle surface de zinc sur laquelle l'électrolyte puisse encore agir. L'écume ressuée est de nouveau soumise à l'électrolyse et ensuite de nouveau ressuée. On fait alterner de cette manière la liquation et l'électrolyse, jusqu'à ce que la majeure partie du zinc soit éliminée de l'écume. Le plomb argentifère restant est coupellé. Le zinc, qui contient du plomb et de l'argent, est employé pour la désargentation du plomb d'œuvre. Comme on l'a dit, le procédé n'a pas été adopté définitivement.

On fait actuellement à Friederichshütte des expériences d'électrolyse d'alliages zinc-plomb-argent ne contenant pas d'oxydes.

A Hoboken, près Anvers, on soumettait il y a encore peu de temps, à l'électrolyse des *allages zinc-argent* résultant de la désargentation du plomb d'œuvre à l'aide de zinc contenant de l'aluminium (voyez t. I, p. 519). On employait comme anodes des plaques de l'alliage en question, comme cathodes des lames de zinc en forme de disques de 1 mètre de diamètre, qui étaient fixées à une tige horizontale. Celle-ci était au-dessus de la surface du bain et elle tournait de façon

¹ *Preuss-Zeitschrift*, 1886, p. 91 ; *Dingler's Journal*, 1887, p. 93.

qu'une moitié des cathodes se trouvait dans la solution et l'autre moitié en dehors de celle-ci. Le mouvement du liquide était produit par la rotation des cathodes. L'électrolyte était une solution de chlorure de zinc dans le chlorure de magnésium à 2,2-1,27 de densité. Après l'élimination du zinc des anodes, celles-ci formaient un schlamm composé d'argent (75 p. 100) et de plomb (25 p. 100).

D'après les résultats obtenus jusqu'à présent, l'électrolyse n'offre aucun avantage sur les autres méthodes de séparation du zinc d'avec le plomb et l'argent. A Lautenthal on a abandonné le procédé à l'aluminium et l'on a l'intention d'employer la distillation. A Hoboken on a également recommencé à travailler d'après l'ancien procédé (désargentation sans addition d'aluminium et séparation du zinc de l'alliage par distillation). Le zinc obtenu est employé pour la désargentation du plomb d'œuvre.

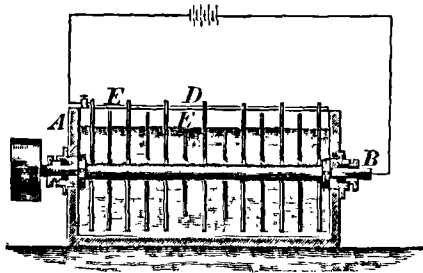
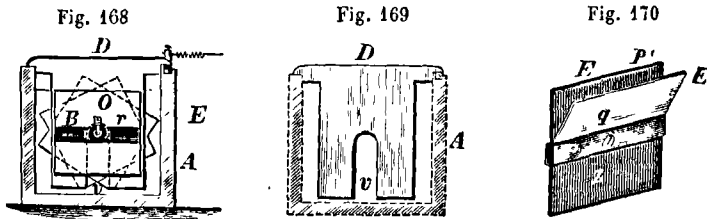


Fig. 167. — Appareil de Bridgemann pour l'électrolyse des alliages zinc-argent ; coupe longitudinale.



Appareil de Bridgemann : Fig. 168. — Coupe transversale. Fig. 169. — Anode. Fig. 170. — Cathodes.

L'appareil de *Bridgemann* dans lequel le mouvement du liquide est également produit par des cathodes rotatives, est représenté par les figures 167 à 170. A est le bassin pour l'électrolyte. Dans ce bassin tourne l'arbre B muni d'un isolateur *r* et sur lequel les cathodes E sont fixées au moyen de coins et de vis. Les vis établissent en même temps la communication entre les cathodes et le conducteur. D sont les anodes, dans lesquelles sont pratiquées des entailles afin de permettre le mouvement de l'arbre. La disposition des cathodes est mise en évidence par la figure 170. Les lames qui les forment sont recouvertes de graphite et tendues dans des cadres P' en matière non conductrice. Elles peuvent être retirées de ces cadres dès que le précipité a atteint l'épaisseur désirée. *q* est l'ouverture, munie d'une mortaise *q'*, pour le passage de l'arbre.

Extraction électrolytique du zinc par voie sèche.

L'extraction électrolytique du zinc par voie sèche n'a pas encore jusqu'à présent été pratiquée. Les méthodes proposées pour l'extraction du métal sur une grande échelle par la voie en question, lesquelles sont basées sur des expériences

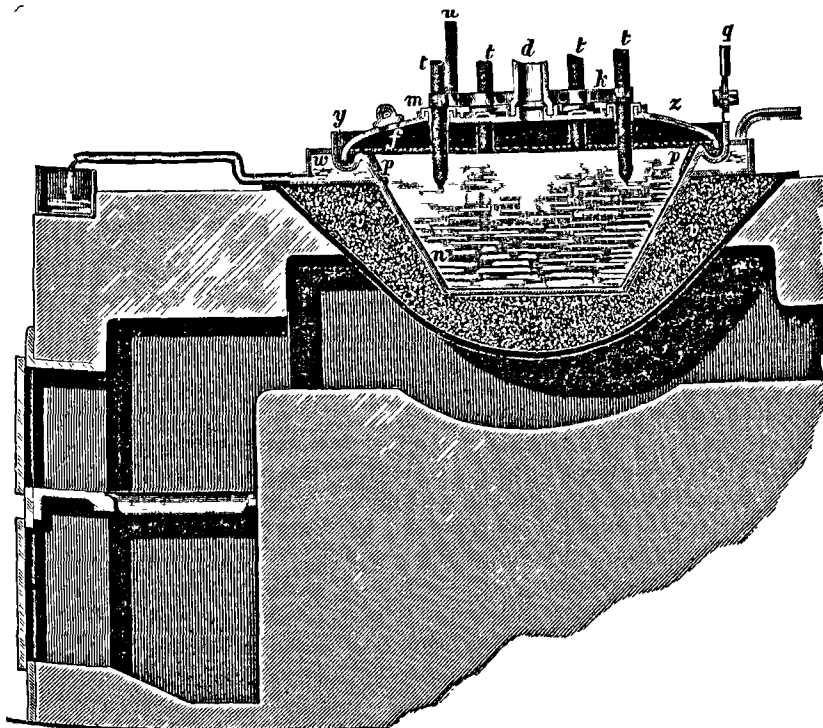


Fig. 171. — Appareil de Borchers pour l'électrolyse du chlorure de zinc fondu ; coupe verticale.

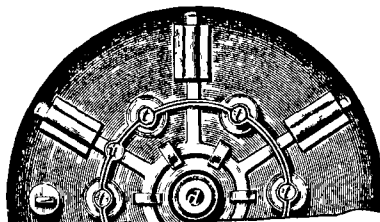


Fig. 172. — Appareil de Borchers pour l'électrolyse du chlorure de zinc fondu ; vue supérieure d'une partie du couvercle.

de laboratoire, sont relatives à l'électrolyse de chlorure de zinc fondu, ainsi que de mélanges également fondus du chlorure de zinc avec d'autres chlorures métalliques (chlorure de plomb et chlorure d'argent).

*Borchers*¹ propose l'électrolyse de chlorure de zinc fondu entre des anodes en charbon et des cathodes en zinc laminé, avec des densités de courant de 1 000 à 2 000 ampères par mètre carré de surface de cathode et des tensions de 3 à 4 volts. Ce procédé, qui donne à l'anode du chlore, que l'on peut employer à tous usages, et à la cathode du zinc, offrirait suivant *Borchers* les avantages suivants : avec la même dépense de force, on peut avec le chlorure de zinc fondu, dans un petit appareil, précipiter autant de zinc que dans des appareils 5 à 10 fois plus grands en traitant dans ces derniers des solutions aqueuses de sels de zinc avec des anodes insolubles, et en outre on obtient le chlore sans emploi de diaphragmes. Avec des densités de courant de 1 000 à 2 000 ampères par mètre carré de surface de cathode, même si la densité du courant est beaucoup plus élevée à l'anode qu'à la cathode, la tension ne doit pas dépasser 3 à 4 volts. Lors de l'électrolyse de solutions aqueuses des sels de zinc, avec des anodes insolubles, cette tension est déjà dépassée, lorsque la densité de courant s'élève à 500 ampères par mètre carré.

Borchers (*loc. cit.*) a indiqué pour l'électrolyse en grand du chlorure de zinc fondu l'appareil représenté par les figures 171 et 172. La figure 171 est une coupe verticale à travers l'appareil et la figure 172 une vue supérieure d'une partie du couvercle. ω est un bassin en plomb de la forme d'un cône tronqué renversé, qui, sur son bord supérieur, est muni d'une rainure y pour recevoir le couvercle z . Autour de la partie supérieure de la chaudière s'étend une rigole w , dans laquelle circule de l'eau froide. Le bassin en plomb est placé dans une chaudière en fer v , remplie de sable et qui est chauffée au moyen d'un foyer à grille.

Le bassin en plomb sert pour recevoir l'électrolyte. On emploie comme anodes des baguettes de charbon t, t , qui traversent le couvercle du bassin et sont mises en communication conductrice à l'aide d'une pince annulaire k , laquelle de son côté communique avec le conducteur du courant u . Les différentes baguettes de charbon sont, dans les points où elles traversent le couvercle, entourées d'un anneau isolant m . Comme cathodes, on se sert de lames de zinc n s'appliquant sur les parois du bassin et mises en communication avec le conducteur du courant q . Une ouverture ménagée dans le milieu du couvercle et munie d'un ajutage d sert pour la sortie du gaz chlore dégagé pendant l'électrolyse ; une seconde ouverture f , pouvant être fermée au moyen d'un couvercle sert pour l'introduction de chlorure de zinc pendant le travail.

L'opération est conduite de la manière suivante : Dans le bassin en plomb on fond du chlorure de zinc jusqu'à ce que la masse fondue remplisse la rainure y . On met ensuite la cathode n en place, on pose le couvercle et on fait couler de l'eau froide dans la rigole w . On maintient le couvercle en suspension, jusqu'à ce qu'il se soit formé une croûte saline p dans la rainure et sur le bord supérieur de la chaudière, et ensuite on le laisse descendre complètement.

On fait alors passer le courant. Avec la grande densité de ce dernier (1 000 ampères par mètre carré de surface de cathode), il se produit une telle quantité de chaleur, qu'on n'a plus besoin que d'entretenir un très petit feu sur la grille. Le zinc se dépose sur la partie de la cathode non recouverte de chlorure de zinc solidifié ; le chlore se dégage par l'ajutage d . Afin de tenir le bassin toujours plein de masse fondue, on ajoute de temps en temps par l'ouverture f du chlorure de zinc frais. Lorsqu'il s'est précipité sur la cathode une quantité suffisante

¹ *Traité d'électrometallurgie*, édit. française par L. Gautier, p. 336, Paris 1896.

de zinc, on cesse de refroidir la partie supérieure du vase, de façon que les croûtes salines contenues dans la rainure *y* entrent en fusion, puis on enlève le couvercle, on retire la cathode avec le précipité de zinc qui la recouvre et on la remplace par une autre.

Le procédé et l'appareil de *Borchers* n'ont pas encore jusqu'à présent été l'objet d'une application pratique.

*Lorenz*¹ veut soumettre à l'électrolyse des mélanges fondus de chlorures de zinc, de plomb et d'argent, opération dans laquelle il se séparerait d'abord du plomb et de l'argent et ensuite du zinc pur. Ce procédé n'a pas encore non plus trouvé emploi.

TRAITEMENT DE MINERAIS ZINCIFÈRES POUR COMBINAISONS COMMERCIALES DU ZINC.

Dans un grand nombre de cas, on traite des minerais zincifères pour combinaisons commerciales du zinc, c'est-à-dire pour oxyde de zinc, pour mélanges d'oxyde de zinc, d'oxyde de plomb et de sulfate de plomb, ainsi que pour vitriol blanc (sulfate de zinc). La préparation de ces combinaisons n'est généralement pratiquée que lorsque les minerais zincifères ne conviennent pas pour l'extraction de zinc métallique, soit parce qu'ils renferment aussi d'autres métaux extractibles (fer, plomb, argent), qui s'opposent à l'obtention de zinc métallique, soit parce qu'ils sont trop pauvres en zinc. Ces minerais consistent surtout en minerais de fer et minerais de plomb ou d'argent zincifères.

L'extraction de blanc de zinc a lieu dans l'Est des Etats-Unis de l'Amérique du Nord, principalement dans les États de New-Jersey et de Pennsylvanie, celle d'un mélange d'oxyde de zinc, d'oxyde de plomb et de sulfate de plomb est pratiquée dans les Etats de Missouri et de Colorado (Etats-Unis) et celle de sulfate de zinc aux Julushütte et Sophienhütte, dans le Harz inférieur.

Fabrication du blanc de zinc.

On fabrique du blanc de zinc dans les usines de la *Lehigh Zinc and Iron Company*, à Bethlehem, en Pennsylvanie, de la *New-Jersey Zinc and Iron Company*, à Newark, dans l'Etat de New-Jersey, de la *Passaic Zinc Cy*, près de Jersey City (Etat de New-Jersey) et de la *Bergen-Port Zinc Cy*, près de Bergen-Port (New-Jersey).

La matière première de la fabrication du blanc de zinc est un mélange de minerais formé surtout de franklinite et de willemite, avec des quantités variables de calamine et de chaux. On rencontre en outre dans ce mélange, mais pas toujours, du zinc oxydé ferrique, ainsi que de la rhodonite et de la téphroïte. La franklinite contient suivant *Dürre*², 9 à 20 p. 100 de manganèse, la willemite 2 à 7 p. 100, la rhodonite, qui se rencontre plus rarement, 42 p. 100 et la téphroïte, également rare, 54 p. 100.

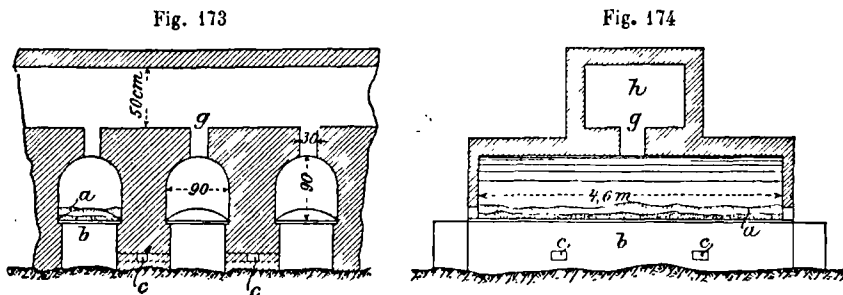
Ces minerais offrent généralement, d'après *Dürre* (*loc. cit.*), la composition moyenne suivante :

¹ Voy. *Borchers*, *Traité d'électrometallurgie*, p. 455.

² *Zeitschrift d. Ver. deutsch. Ingen.*, 1894., p. 186.

| | Taylor-Mine. | | | | Sterling-Hill. | |
|------------------------------------|--------------|-------|-------|-------|----------------|-------|
| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. |
| Acide silicique | 10,21 | 11,08 | 10,33 | 11,77 | 4,86 | 5,15 |
| Peroxyde de fer | 31,41 | 27,54 | 30,36 | 30,91 | 30,33 | 27,42 |
| Oxyde de manganèse (MnO) | 15,84 | 17,63 | 15,95 | 10,27 | 12,30 | 13,09 |
| Oxyde de zinc | 32,83 | 35,88 | 26,34 | 25,71 | 29,42 | 23,38 |
| Alumine | 0,21 | 0,24 | 1,16 | 2,01 | 0,67 | 0,64 |
| Chaux | 5,09 | 2,01 | 7,15 | 10,43 | 12,65 | 14,37 |
| Magnésie | — | 0,77 | 1,09 | 0,99 | — | 1,98 |

Les tentatives faites autrefois pour préparer du zinc métallique avec ce mélange de minerais, ne donnèrent pas de bons résultats, à cause de la teneur élevée de la matière en fer et en manganèse, qui détruisaient les cornues. D'un autre côté, le traitement direct pour fer des minerais bruts était rendu impossible par leur grande teneur en zinc. L'américain *Samuel Wetherill* est parvenu le premier à utiliser ces minerais en les traitant pour blanc de zinc dans un four particulier, construit par lui. Les résidus de ce traitement, riches en fer et en manganèse et ne contenant plus que de faibles quantités de zinc, se montrèrent tout à fait convenables pour la préparation de *spiegeleisen*, pour l'extraction duquel ils sont maintenant employés.



Four de Wetherill pour la fabrication du blanc de zinc avec des minerais : Fig. 173. — Coupe transversale, Fig. 174. — Coupe longitudinale.

Wetherill réduit en zinc, au moyen d'anthracite, l'oxyde de zinc des minerais dans des fours particuliers sur une grille imaginée par lui, c'est-à-dire sur une couche d'anthracite reposant sur celle-ci; le zinc, immédiatement après sa mise en liberté, est oxydé par de l'air et par l'acide carbonique contenu dans les gaz de la combustion et les gaz provenant de la réduction. Pour que l'opération réussisse, il est indispensable d'employer des minerais oxydés purs, comme ceux qui constituent le mélange en question, de se servir comme combustible et comme agent de réduction d'un charbon pur, brûlant sans fumée ou noir de fumée, comme c'est le cas pour l'anthracite de Pennsylvanie, et enfin d'employer la grille de *Wetherill* avec vent forcé en dessous.

L'oxyde de zinc mélangé avec les gaz de la combustion est, après combustion complète du zinc et la séparation du charbon et des particules de cendre, refroidi et recueilli dans des sacs, par les pores desquels se dégagent les gaz proprement dits.

Dans toutes les usines mentionnées précédemment, le four offre la même disposition, mais les appareils de refroidissement et de condensation présentent quelques différences, bien que peu importantes, dans les différents établissements.

Le *four de Wetherill* représente un canal voûté, muni de portes à ses deux extrémités et dans lequel se trouve une grille de *Wetherill a* (fig. 173 et 174). Celle-ci consiste en une plaque de fonte de 35 mm. d'épaisseur et percée de trous coniques (11 par 100 centimètres carrés), de façon que la petite extrémité du cône tronqué (de 10 mm. de diamètre) soit tournée par en haut, la grosse (de 25 mm. de diamètre) l'étant par en bas. Grâce à cette disposition de la grille, qui repose sur des supports en fonte, une obstruction des trous est impossible. Au-dessous de la grille se trouve un cendrier fermé *b*, dans lequel est envoyé un courant d'air forcé par les canaux latéraux *c*. L'air est soufflé par un ventilateur dans un canal s'étendant au-dessous des cendriers de toute une série de fours; ce canal est visible dans les figures 175 et 176¹.

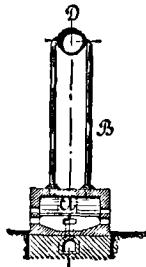


Fig. 175. — Four Wetherill des usines à zinc de Lehigh ; coupe longitudinale.

Dans ces figures, *c* est le canal s'étendant au-dessous des fours *a*. De ce canal montent dans la maçonnerie, entre chaque four, des canaux verticaux, qui à leur extrémité supérieure communiquent avec le cendrier par de petits canaux horizontaux. Ces derniers (*c* dans les figures 173 et 174) peuvent être fermés à l'aide de registres, afin qu'on puisse supprimer le vent, lorsque le travail est terminé et lorsqu'il y a des réparations à effectuer.

Dans la voûte du four se trouvent des rampants pour l'entraînement des gaz, des vapeurs et des poussières. Dans les petits fours, il n'y a qu'un rampant pour chacun d'eux (*g* dans les figures 173 et 174), tandis que les grands fours en ont deux (fig. 175). Des rampants, les gaz et les vapeurs passent directement dans un canal collecteur (*h* dans les figures 173 et 174) ou, comme dans les usines à zinc de Lehigh (fig. 175 et 176), d'abord dans un des tubes ascendants *B* et ensuite dans le tube collecteur *D*. Les fours sont réunis dans des massifs, qui en comprennent jusqu'à 34 (voy. la figure 176). Les fours sont simples ou doubles, suivant qu'ils s'étendent ou non dans toute la largeur du massif. La largeur du four au niveau de la grille est de 90 cm.; la longueur d'un four simple s'élève à 1,65 m.; celle d'un four double à 4 m. 60.

La hauteur du sommet de la voûte au-dessus de la grille est de 90 cm. L'orifice du rampant a 900 cm. carrés de surface. Les portes qui se trouvent sur les côtés courts des fours sont établies dans des arceaux de 30 cm. de hauteur et de 82 cm. d'ouverture.

¹ Dürre, *Zeitschrift d. Vereins deutscher Ingenieure*, 1894, p. 185.

Des canaux ou des tubes collecteurs, les gaz, les vapeurs et les poussières passent successivement dans deux tours, où brûlent les vapeurs de zinc non encore complètement transformées en oxyde et où se précipitent les particules de cendre et de combustible entraînées.

Les tours qui se trouvent aux usines de Lehigh sont représentées dans la figure 176¹. Du tube D, le courant des gaz et des poussières (aspiré à l'aide d'un ventilateur établi derrière la deuxième tour) passe dans la tour E, la traverse de haut en bas et pénètre ensuite dans la tour F (de 21 mètres de hauteur et 24

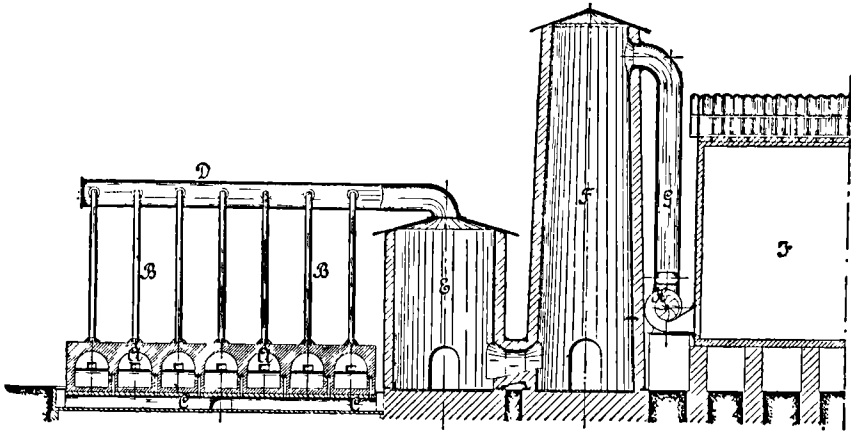


Fig. 176. — Four Wetherill des usines de Lehigh ; coupe transversale d'un massif de plusieurs fours avec chambre de condensation et de réfrigération

mètres de circonférence dans sa partie la plus large), qu'il traverse de bas en haut. (Ces tours sont souvent munies de cloisons.) Le courant passe des tours dans des chambres de réfrigération. Entre la dernière tour et la chambre de réfrigération, est intercalé un ventilateur qui pousse le courant dans celle-ci. Dans la figure 176, G est le tube abducteur de la seconde tour, H le ventilateur et J la chambre de réfrigération.

Dans un grand nombre d'usines, le courant passe dans deux chambres de réfrigération qu'il traverse suivant leur longueur. Dans ces chambres, le courant de gaz et le courant de poussières doivent être suffisamment refroidis pour que l'oxyde de zinc et les gaz puissent être séparés l'un de l'autre dans des sacs de coton ou de coutil sans endommager ces derniers.

La disposition des chambres de réfrigération des usines de Lehigh est mise en évidence par les figures 177 et 178². Elles ont chacune 30 m. de longueur, 6 m. de largeur et une hauteur de 13 m. jusqu'au sommet du toit : leurs parois sont formées d'un cloisonnage crépi, tandis que le toit est en tôle ondulée. Le fond est formé par des plaques de tôle *p* et *q* inclinées l'une vers l'autre et reposant sur des murs de soutènement *s, s*. Les ajutages *r, r*, munis de registres et adaptés au fond des chambres, servent pour retirer l'oxyde de zinc précipité dans celles-ci.

¹ Dürre, *loc. cit.*

² *Jahrbuch der k. k. Montanlehranstalten*, 1879.

α est un plancher en tôle pour la dessiccation de l'oxyde de zinc recueilli dans les chambres.

Des chambres de réfrigération, le courant passe dans d'autres chambres, où est recueilli l'oxyde de zinc. Dans ces chambres, dites *chambres aux sacs*, le courant se dissémine dans un système de tubes horizontaux en tôle, desquels partent à des intervalles de 90 cm. des ajutages tubulaires verticaux se prolongeant par en haut. A l'extrémité inférieure des ajutages sont fixés des sacs ou tuyaux en tissu de coton épais et ayant 9 à 11 mètres de longueur et environ 60 cm. de diamètre. Ces sacs sont ouverts inférieurement; il en est aussi quelques-uns qui sont réunis inférieurement en forme d'U. L'oxyde de zinc reste dans les sacs, tandis que les gaz proprement dits traversent les mailles du tissu et s'échappent au dehors.

Fig. 177

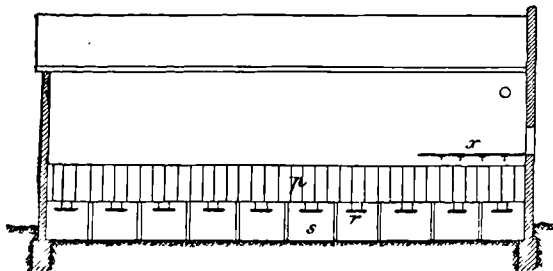
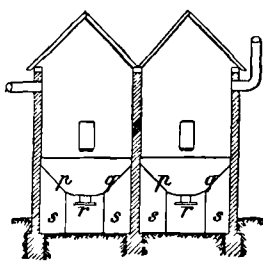


Fig. 178



Chambres de réfrigération des usines de Lehigh : Fig. 177. — Coupe longitudinale. Fig. 178. — Coupe transversale.

La disposition des chambres aux sacs des *usines de Lehigh* est mise en évidence par les figures 179 et 180¹. K est le tube par lequel le courant gazeux passe de la chambre de réfrigération J dans la chambre aux sacs. Il débouche dans le tuyau principal L, de 1 m. 80 de diamètre, duquel partent les branches latérales. M, M', N, N' sont les sacs fixés aux ajutages tubulaires de ces branches.

La partie supérieure des sacs est en toile métallique sur une longueur de 1 m. 80, afin d'empêcher cette partie d'être endommagée par les gaz, qui sont toujours encore chauds lors de leur entrée dans les sacs. L'extrémité inférieure ouverte de ces derniers repose sur le fond des chambres ou pénètre dans des tonneaux, où est recueilli le blanc de zinc, que l'on fait tomber en frappant sur les sacs. Aux usines de Lehigh, il y a en tout 708 sacs.

Le travail est conduit de la manière suivante.

Le minerai et l'antracite sont employés en morceaux de la grosseur d'un pois. La grille est d'abord couverte avec une couche d'antracite, dont le poids varie de 75 à 90 kilogr., suivant la grandeur de la surface de la grille. Dès que, la soufflerie ayant été mise en activité, le charbon est en pleine combustion, on charge par dessus un mélange de minerai et d'antracite. Pour un four simple, la charge est de 112 à 135 kilogr. de minerai et 40 kilogr. d'antracite pour 100 de minerai, pour un four double de 216 à 234 kilogr. de minerai et d'environ 40 p. 100 du poids de ce dernier en antracite. En marche régulière, le four

¹ Dürre, *loc. cit.*

est encore assez chaud, après l'enlèvement du résidu du traitement d'une charge, pour que la nouvelle charge introduite entre d'elle-même en combustion. L'air pénétrant par les ouvertures de la grille brûle l'antracite en le transformant en acide carbonique. Celui-ci, en montant à travers la couche d'antracite est partiellement réduit en oxyde de carbone. Ce gaz, ainsi que le carbone du charbon mélangé avec le minerai réduisent l'oxyde de zinc en zinc. Les vapeurs de ce dernier sont transformées en oxyde de zinc aussi bien par l'oxygène de l'air qui se trouve en excès que par l'acide carbonique du courant gazeux; l'oxyde de zinc ainsi produit est entraîné par ce courant et passe avec lui dans les appareils précédemment décrits, pour être finalement recueilli dans les sacs mentionnés plus haut.

Fig. 179. — Chambres aux sacs des usines de Lehigh ; coupe verticale.

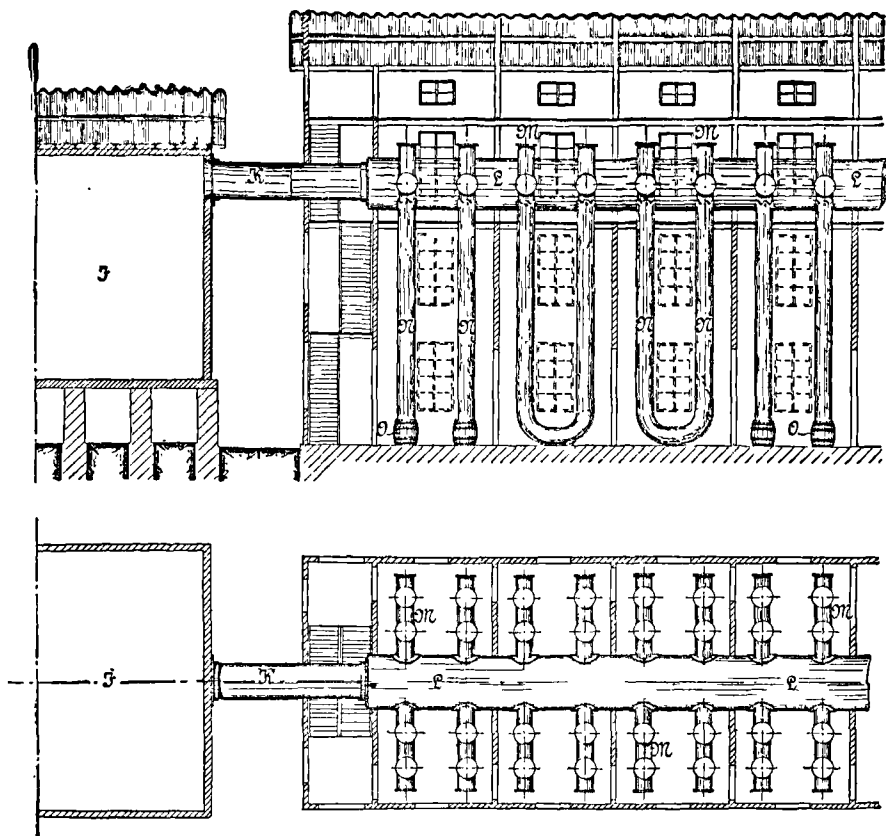


Fig. 180. — Chambres aux sacs des usines de Lehigh ; coupe horizontale.

La durée du traitement d'une charge dépend de la grandeur des fours. Elle s'élève à Bethlehem, avec un four simple et 135 kilogr. de charge, à 4 heures, aux *Passaic works*, avec 112 kilogr. de charge, à 6 heures. Il faut pour le service

de 4 fours simples 1 ouvrier pour la journée de douze heures. Ce dernier ne doit pas seulement charger et décharger le four, il faut aussi qu'il prenne soin de maintenir la charge suffisamment poreuse (pour le passage du vent) et à la température nécessaire.

Les résidus restés sur la grille retiennent ordinairement 2,5 à 4 p. 100 de zinc, de sorte que la perte en zinc s'élève à 10-20 p. 100 du poids du minerai. La teneur en zinc des résidus ne peut être abaissée ni par une augmentation de la quantité de charbon, ni par un plus long séjour de la charge dans le four. Elle dépend uniquement de l'épaisseur de la couche de charge et elle est d'autant plus faible que celle-ci est étendue en une couche plus mince. Ainsi, d'après une série d'expériences effectuées aux *New-Jersey Zinc works*¹, la teneur en zinc des résidus, avec une épaisseur de charge de 12,5 à 20 cm. et après un séjour de celle-ci dans le four de 5 à 6 heures, s'élevait à 1,20-4 p. 100, et avec une charge épaisse de 30,5 à 48 cm. et, après un séjour de 13,5 à 28 heures dans le four, elle était égale à 8-13 p. 100.

Les résidus forment des tourteaux agglomérés de 50 mm. d'épaisseur, ou bien ils sont sous forme de petits morceaux et de poussière. Ils contiennent, indépendamment des éléments des minerais non volatilisés, la cendre de l'antracite (15 à 20 p. 100), ainsi que de la chaux, qui, dans beaucoup de cas, est ajoutée comme fondant. Leur composition oscille, suivant *Dürre*², dans les limites suivantes :

| | |
|----------------------------------|----------------|
| Acide silicique | 18 à 28 p. 100 |
| Peroxyde de fer | 29 » 36 » |
| Alumine | 2 » 9 » |
| Protoxyde de manganèse | 10 » 20 » |
| Oxyde de zinc | 3 » 15 » |
| Chaux | 8 » 16 » |
| Magnésie | 1 » 4 » |

A cause de leur teneur en fer et en manganèse, ils sont traités pour spiegel-eisen.

L'oxyde de zinc se rassemble dans les sacs mentionnés précédemment. Dans les canaux, les tubes, les tours et les chambres de réfrigération, il se dépose un oxyde de zinc impur (2 à 3 p. 100 de la production totale), qui est retiré de temps en temps (ordinairement toutes les semaines) de ces appareils et qui est livré au commerce comme blanc de zinc de qualité inférieure ou retourné avec les minerais dans les fours à blanc de zinc, ou bien traité dans des cornues pour zinc métallique.

Le blanc de zinc précipité dans les sacs en est éliminé de temps en temps (ordinairement toutes les 2 à 4 heures), et à cet effet les sacs sont secoués et battus; le produit est rassemblé dans des tonneaux. S'il est humide, on le dessèche d'abord sur le plancher établi à cet effet dans les chambres de réfrigération et il est ensuite passé à un tamis cylindrique, dont la surface tamisante est formée d'une toile à mailles fines. Dans quelques usines (Bethlehem), le blanc de zinc desséché et tamisé est, après avoir été déversé dans les tonneaux, soumis à l'action d'une presse, après quoi on achève de remplir ces derniers. Le blanc

¹ Strecker, *Jahrbücher der k. k. Montan-Lehranstalten*, 1879, p.-344.

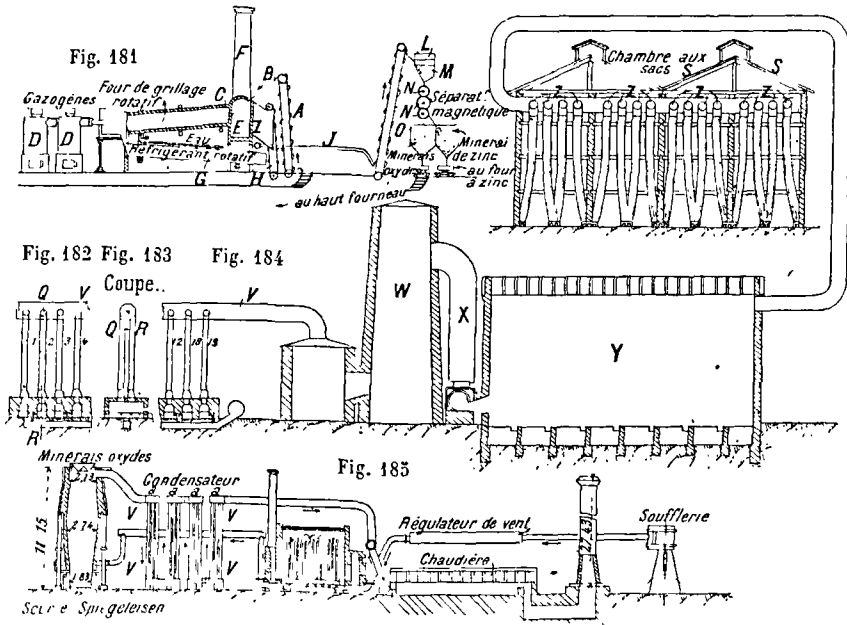
² *Loc. cit.*

de zinc est aussi-d'abord comprimé dans des sacs ordinaires et ensuite emballé dans des tonneaux.

Aux usines de *South Bethlehem* (Pennsylvanie), le minerai est d'abord soumis à un grillage réducteur, afin de transformer le fer en oxyde salin, et ensuite séparé à l'aide d'un appareil magnétique en une partie pauvre en fer et une partie riche en ce métal. La partie pauvre en fer, qui contient 46,38 p. 100 de zinc, 3,76 p. 100 de fer et 6,68 p. 100 de manganèse, est traitée pour zinc d'une grande pureté (*sterling brand*), tandis qu'avec la partie riche en fer, qui contient :

| | |
|-------|-------------------------|
| 29,66 | p. 100 d'oxyde de zinc, |
| 37,20 | — de fer et |
| 9,34 | — de manganèse, |

on prépare d'abord du blanc de zinc et ensuite du spiegeleisen.



Fabrication du blanc de zinc avec des minerais, aux usines de *South Bethlehem* : Fig. 181. — Fours rotatifs pour le grillage des minerais et séparateurs magnétiques. Fig. 182, 183 et 184. — Fours à blanc de zinc et appareils de condensation. Fig. 185. — Haut-fourneau pour le traitement des résidus des fours à blanc de zinc.

Le grillage réducteur est effectué dans des fours rotatifs chauffés au gaz (fig. 181) ¹. Le minerai est mélangé avec 20 p. 100 de son poids d'anthracite et ensuite monté à l'aide de l'élevateur A sur le plan incliné B, duquel il se déverse dans le four rotatif C. Celui-ci est chauffé par du gaz de générateur, qui est produit dans des gazogènes *Taylor* D, D. Le minerai chauffé au rouge clair

¹ Ehrenwerth, *Das Berg- und Hüttenwesen auf der Weltausstellung in Chicago*. Vienne 1895.

sort à l'extrémité inférieure du four, tandis que les gaz brûlés se dégagent à l'extrémité supérieure et passent dans la cheminée F. Du four C, les minerais tombent dans le réfrigérant rotatif G, qui est traversé par un courant d'air froid et arrosé extérieurement par de l'eau. Le minerai refroidi est monté par l'élévateur A dans les caisses Z et ensuite refoulé par le tube J, au moyen du vent d'un ventilateur, vers un autre élévateur, qui le monte sur le tamis L. L'anhracite non brûlé est retenu sur ce dernier. Le minerai passé à travers le tamis arrive sur les trois séparateurs magnétiques superposés N, N. La partie non magnétique des minerais tombe de chaque séparateur dans les caisses destinées à recevoir les minerais de zinc. Le séparateur travaille avec 50 ampères d'intensité de courant et une tension de 80 volts. Il faut pour l'actionner une force de 20 chevaux et il peut traiter en 24 heures 40 tonnes de minerai.

La disposition des fours pour la préparation du blanc de zinc et celle des appareils pour recueillir ce dernier sont représentées par les figures 182, 183 et 184. La grille des fours a 3 mètres de longueur et 1^m,20 de largeur. Les fours et les cendriers sont munis sur leurs côtés courts de portes, qui sont fermées pendant le travail. Deux tubes verticaux partant de la voûte de chaque four conduisent dans le tuyau collecteur V. Ce dernier débouche dans une chambre de réfrigération, qui est en communication avec la tour W. De cette tour, l'oxyde de zinc passe dans le tuyau X et est ensuite entrainé par un ventilateur dans la chambre de réfrigération Y, qui communique elle-même avec la chambre aux sacs S.

Lorsque la grille a été recouverte d'une couche d'anhracite, on allume celui-ci et ensuite on met par dessus une couche du mélange de minerai et d'anhracite épaisse de 12 à 18 cm. Maintenant, on fait arriver le vent de la soufflerie. Au bout de 6 heures environ, 83 p. 100 du zinc des minerais sont transformés en oxyde de zinc. Une faible portion de ce dernier se dépose dans la chambre de réfrigération, la majeure partie dans les sacs.

Pour 100 parties de franklinite, on consomme 56 parties de charbon réducteur et 46 parties de charbon de chauffage. On retire de 100 parties de franklinite 24,50 parties de blanc de zinc tenant 99,87 p. 100 d'oxyde de zinc, 1,50 parties de blanc de zinc impur avec 99,34 p. 100 d'oxyde de zinc, et 66,22 parties de résidus. Ces derniers sont traités pour spiegeleisen et oxyde de zinc. Ils offrent la composition suivante :

| | |
|--------------------------|-------------|
| Oxyde de zinc | 6,10 p. 100 |
| Fer. | 38,98 — |
| Manganèse | 10,83 — |
| Acide silicique. | 19,89 — |
| Phosphore. | 0,026 — |

La fonte des résidus a lieu dans un haut-fourneau de 10^m,60 de hauteur, avec vent chauffé à 480°. Les vapeurs de zinc se dégagent du four avec une température telle, qu'elles ne peuvent pas se condenser dans les parties supérieures de ce dernier. Comme le montre la figure 185, les vapeurs et les gaz sortant du haut-fourneau passent d'abord dans un appareil V, formé de tubes verticaux, où sont recueillis l'oxyde de zinc et du zinc métallique, et sont ensuite utilisés comme combustible pour la production de la vapeur et le chauffage du vent. Le four est en communication avec deux appareils pour recueillir le zinc et l'oxyde

de zinc, lesquels fonctionnent alternativement, de façon qu'on n'ait pas besoin de suspendre le travail du four pendant le nettoyage de ces appareils.

De 66,22 parties de résidus (ou de 100 parties de franklinite), on retire 31,72 parties de spiegeleisen, 2,32 parties d'oxyde de zinc impur tenant 74,16 p. 100 d'oxyde et 57,80 parties de scories. On produit en 24 heures 10 tonnes de spiegeleisen. Pour préparer 100 parties de ce dernier, il faut 208,6 parties de résidus, 114,7 parties de pierre calcaire et 208,6 parties d'anhracite.

Le blanc de zinc ainsi obtenu est employé en très-grandes quantités aux États-Unis comme matière colorante. Mais comparé au blanc de zinc préparé en Europe par combustion du zinc, il a l'inconvénient de prendre avec le temps une teinte jaunâtre.

De la même manière qu'avec du minerai contenant de la franklinite, on a aussi préparé du blanc de zinc avec de la blende grillée. Si celle-ci n'a pas été grillée à mort, l'oxyde de zinc contient du sulfate de zinc. A Bergen-Port, la charge se composait de 315 kilogr. de blende grillée et de 135 kilogr. d'anhracite. En Europe, on a également fabriqué de cette manière un oxyde de zinc gris avec de la blende grillée. En Angleterre (Swansea) et en Belgique, on a traité d'une manière analogue pour oxyde de zinc des calamines pauvres et des résidus de vases de distillation soumis à une préparation mécanique. Si les minerais contiennent de la galène, il se forme du sulfate et de l'oxyde de plomb, qui passent également dans le blanc de zinc.

Préparation de mélanges d'oxyde de zinc, de sulfate de plomb et d'oxyde de plomb.

Dans différentes usines, on élimine le zinc de minerais de plomb zincifères par réduction de l'oxyde de zinc et oxydation des vapeurs de zinc qui se dégagent. L'oxyde de zinc ainsi formé, qui est toujours mélangé avec de grandes quantités de sulfate et d'oxyde de plomb, est recueilli et livré au commerce comme matière colorante. Si les minerais sont argentifères, il passe toujours également une certaine quantité d'argent dans les oxydes.

L'opération est effectuée dans des bas-foyers ou dans des fours à cuve peu élevés. Elle est pratiquée à Joplin, Etat du Missouri, et à Cannon City, Etat de Colorado, aux États-Unis de l'Amérique du Nord, où le procédé est connu sous le nom de *procédé Bartlett*.

A Joplin ¹, Jasper County (Missouri), le minerai est une galène blendeuse contenant 70 à 73 p. 100 de plomb. Il est traité (avec addition de 2,5 p. 100 de chaux) pour plomb, fumées de plomb zincifères et scorie dans des bas-foyers doubles, refroidis par l'air et par l'eau, dont la disposition est mise en évidence par les figures 186, 187 et 188.

L'appareil repose sur des colonnes en fonte, de façon que le creuset puisse être refroidi en dessous par l'air. Au moyen d'une traverse en fonte creuse s'appuyant sur le fond du creuset, celui-ci est divisé en deux parties, qui forment deux foyers indépendants l'un de l'autre.

Cette traverse (nommée *partition-box* — boîte de séparation) constitue la paroi postérieure commune des deux foyers et elle est munie dans sa partie inférieure

¹ Davey, *Transactions of the americ. inst. of Min. and Engin.*, t. XVIII, p. 674 ; Clerc, *Engin. and Min. Journal*, 4 Juillet 1885 ; Ramsay, *Scientif. Americ.*, Supplément, 14 Mai 1887, n° 593 ; *Trans. of the americ. inst. of Min. and Engin.*, Février 1890.

d'une ouverture, par laquelle elle se remplit de plomb liquide. Sur la traverse repose la boîte à eau en fonte dans laquelle circule de l'eau et au-dessus de laquelle se trouve la boîte à air, également en fonte et divisée suivant sa longueur en deux compartiments. De ces derniers, le vent passe dans une série de buses en cuivre (7 pour chaque foyer), qui traversent la boîte à eau et amènent dans le foyer le vent chauffé dans la boîte à air. Une partie du sulfure de plomb est transformée par le vent de la soufflerie en sulfate et oxyde de plomb, qui avec le

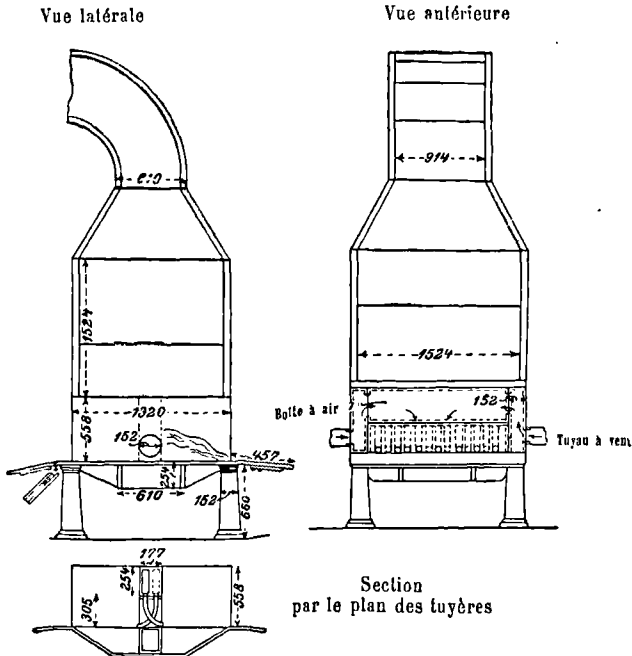


Fig. 186, 187 et 188. — Bas-foyers pour la préparation de mélanges d'oxyde de zinc et de sulfate et d'oxyde de plomb avec des minerais de plomb zincifères (Joplin, Missouri).

sulfure de plomb non décomposé se convertissent en plomb et acide sulfureux. Une partie du plomb est volatilisé et oxydé par l'air. Une partie du sulfure de plomb est également volatilisé et transformé par l'air en sulfate de plomb. Le sulfure de zinc est d'abord converti en oxyde, qui est réduit par le combustible. Les vapeurs de zinc sont transformées par l'air en oxyde de zinc. Les fumées de plomb et de zinc, préalablement refroidies, sont recueillies dans des sacs de laine. Le produit ainsi obtenu se présente sous la forme d'une poudre grise. Il est converti par combustion des matières charbonneuses qu'il contient (noir de fumée et particules de charbon) en croûtes de couleur blanche. Ces dernières sont fondues à très-haute température avec la scorie de la fonte de la galène dans des fours à cuve bas avec du coke.

Pour oxyder le plomb et le zinc volatilisés, on a aussi établi dans la partie supérieure du four à cuve une série de tuyères. On obtient du plomb, des scories et des fumées; celles-ci sont, après refroidissement, recueillies dans des sacs et

elles forment un produit blanc, qui peut être utilisé comme couleur. Leur composition est mise en évidence par les analyses suivantes :

| | I. | II. |
|-------------------------------|-------|-------|
| Sulfate de plomb | 65,46 | 65,00 |
| Oxyde de plomb. | 25,85 | 25,89 |
| Oxyde de zinc. | 5,95 | 6,03 |
| Peroxyde de fer | 0,03 | 0,02 |
| Chaux | 0,02 | 0,02 |
| Acide carbonique | 1,53 | 2,00 |
| Acide sulfureux. | 0,04 | — |
| Eau | 0,69 | 0,85 |
| Matières insolubles | 0,08 | 0,08 |

Dans le bas-foyer qui vient d'être décrit, on traite en 24 heures 13 500 kilogr. de minerai avec une dépense en combustible (houille) de 13 500 kilogrammes.

A Cannon City, dans l'Etat de Colorado, on emploie un procédé analogue, en rassemblant finalement dans une matle le plomb, l'argent et le cuivre contenus dans les minerais.

A Freiberg, on fondait autrefois avec du coke dans des fours à réverbère des minerais de plomb et d'argent grillés, opération dans laquelle le zinc réduit était volatilisé et recueilli sous forme de gris de zinc. Mais ce procédé a été abandonné, à cause de ses inconvénients (volatilisation de plomb et d'argent).

Fabrication de sulfate de zinc.

A la Herzog Julius-Hütte, près Goslar, et à la Sophienhütte, près Langelsheim, on fabrique du sulfate de zinc avec les minerais de plomb du Rammelsberg, qui contiennent de grandes quantités de blende. Ces minerais offrent la composition suivante :

| | | | | |
|---------------------------|------|---|------|---------|
| Galène. | 9 | à | 12 | p. 100. |
| Blende. | 27,5 | » | 30 | » |
| Pyrite de cuivre. | 1 | » | 1,69 | » |
| Pyrite de fer | 11 | » | 16 | » |
| Terres. | 44 | » | 47 | » |

Les matières terreuses se composent surtout de spath pesant (sulfate de baryum).

Les minerais sont soumis à trois grillages en tas, par lesquels une partie du sulfure de zinc est transformée en sulfate. Ce dernier se trouve surtout dans le menu, qui pour cela est mis à part après chaque feu. Le premier feu a lieu en tas couverts contenant 500 tonnes de minerai et il dure 6 à 7 mois.

Aux deuxième et troisième feux, qui sont effectués dans des halles de grillage, on ne couvre pas les tas. Ceux-ci contiennent plus de 500 tonnes de minerai. Le deuxième feu dure 6 à 8 semaines, le troisième 4 à 6 semaines. Le menu mis à part après les différents feux renferme le zinc partie sous forme de sulfate neutre, partie sous forme de sulfate basique ; ce dernier ne se laisse pas dissoudre par lixiviation avec de l'eau. Le menu offre la composition moyenne suivante :

| | | |
|--|--------|---------|
| Argent | 0,015 | p. 100. |
| Bioxyde de cuivre. | 1,340 | , |
| Protoxyde de plomb | 14,440 | , |
| Oxyde de zinc | 19,120 | , |
| Peroxyde de fer | 22,950 | , |
| Acide sulfurique | 13,950 | , |
| Soufre | 0,600 | , |
| Résidu insoluble | 17,080 | , |
| Terres alcalines, acide carbonique, eau, traces de manganèse. | 8,103 | , |

Afin d'éliminer le sulfate de zinc neutre que renferme le menu, celui-ci est soumis à une lixiviation méthodique avec de l'eau et des lessives et, après dessiccation dans des fours à reverbère, il est fondu pour plomb dans des fours à cuve avec les minerais en morceaux grillés du troisième feu.

La lixiviation du menu grillé est effectuée dans des tambours rotatifs établis horizontalement et mus par une force mécanique. Ces tambours, qui sont cylindriques, ont 1 m. 20 de longueur, 1 mètre de diamètre et contiennent 1 à 1,25 tonne de minerai ; leur périphérie est en tôle et leurs fonds en fonte.

On lessive quatre fois, les deux premières fois avec des lessives non encore saturées de la dernière lixiviation, les deux dernières fois avec de l'eau bouillante. Les tambours font 25 tours par minute. La première lixiviation dure 15 minutes, la seconde 23, la troisième 10 et la quatrième 5. La première (50° B.) et la seconde lessive (20° B.) sont mélangées ensemble et la lessive ainsi obtenue, qui marque 30° B., est clarifiée, débarrassée du fer et du sulfate de calcium qu'elle renferme, puis concentrée par évaporation et écoulée dans des bacs, où on laisse cristalliser le sulfate de zinc.

La clarification de la lessive a lieu d'abord dans des rigoles en bois de 75 cm. de largeur et 55 cm. de profondeur, et ensuite dans des cuves en maçonnerie, revêtues intérieurement de ciment et ayant 3 m. de longueur, 1 m. 30 de largeur et 1 m. de profondeur. Dans ces cuves, qui sont munies d'une grille en bois, on concentre aussi la lessive en la faisant passer à travers une couche de menu grillé très-riche en sulfate de zinc (c'est le menu qui a servi à couvrir les tas de grillage).

Pour purifier la lessive, on la chauffe pendant 20 à 24 heures à 80-90° dans des chaudières en plomb laminé de 4 m. de longueur, 3 m. de largeur, 0 m. 60 de profondeur et 12 mm. d'épaisseur de paroi ; ces chaudières sont placées sur une plaque de fonte et entourées latéralement d'une maçonnerie en briques de l'épaisseur d'une brique ; la lessive est ensuite abandonnée au repos pendant 8 à 10 jours dans des caisses en bois revêtues de plaques de plomb et de 3 m. de longueur, 2 m. 21 de largeur et 1 m. de profondeur. Par le chauffage, le fer est transformé en sulfate basique et il se sépare dans les caisses en même temps que le sulfate de calcium et les autres corps difficilement solubles. Pour purifier 7,20 m. cubes de lessive à 30° B., il faut environ 1/2 tonne de houille.

La lessive ainsi purifiée est évaporée à 50° B. dans des chaudières en plomb laminé qui sont établies sur des plaques de fonte et ont les mêmes dimensions que les chaudières de purification ; elle est ensuite écoulée dans des bacs refroidissoirs en bois, revêtus intérieurement de lames de plomb épaisses de 3 mm. et dans lesquels on laisse le sulfate cristalliser pendant 6 à 8 jours.

L'évaporation de la lessive de 30 à 50° B. dure environ 20 heures. On consomme pour cela 850 à 900 kilogr. de charbon. Les bacs refroidisseurs sont longs de 10 m., larges de 1 m. 50 et ils ont une profondeur de 40 cm. sur les côtés et de 50 cm. dans le milieu. Le vitriol cristallisé est desséché. Il offre la composition suivante :

| | | |
|-----------------------------------|--------|---------|
| Oxyde de zinc | 25,45 | p. 100. |
| Oxyde de manganèse (MnO). | 2,32 | » |
| Protoxyde de fer | 0,47 | » |
| Acide sulfurique | 29,54 | » |
| Bioxyde de cuivre. | traces | » |
| Eau | 41,67 | » |

Le manganèse qu'il renferme lui donne une légère coloration rouge rose.

La lessive mère est retournée dans les chaudières évaporatoires jusqu'à ce qu'elle soit devenue trop impure.

Une partie du sulfate de zinc est traitée pour vitriol calciné. A cet effet, il est fondu dans son eau de cristallisation dans des chaudières en cuivre ou en fer doux (de 1 m. de profondeur et 1 m. 20 de diamètre), puis il est brassé continuellement pendant 3 ou 4 heures, après quoi il est débarrassé par écumage des impuretés qui s'en sont séparées et il est finalement versé dans des auges en bois, où il est brassé avec des spatules en bois, jusqu'à ce qu'il se soit solidifié en une masse grenue. Il est ensuite tamisé, afin de séparer les gros morceaux et emballé dans des tonneaux. A la Sophienhütte, on retire de 266 tonnes de vitriol cristallisé 232 tonnes de vitriol calciné, avec une dépense en combustible de 78 mètres cubes de bois en bûches.

MÉTALLURGIE DU CADMIUM

Propriétés physiques du cadmium.

Le cadmium a une couleur blanche, tirant un peu sur le bleuâtre. Sa structure est compacte, sa cassure crochue. Il cristallise dans les formes du système régulier. Il est mou et malléable et il peut être réduit en lamelles minces par battage et étiré en fils. Relativement à sa dureté et à sa ténacité, il est entre l'étain et l'or.

Le poids spécifique du cadmium fondu est égal à 8,604, celui du métal martelé serait 8,694.

Lorsqu'on le plie, il crie comme l'étain.

Le cadmium fond d'après *Wood* à 316°, d'après *Rudberg* à 320°, d'après *Wagner* à 355°. Il entre en ébullition, d'après *Becquerel*, à 720°, mais seulement à 860° d'après *Deville* et *Troost*. Sa vapeur offre une couleur jaune orangé et brûle au contact de l'air en se transformant en oxyde de cadmium brun.

Lorsque le cadmium contient du zinc, il devient cassant.

Il a la propriété d'abaisser le point de fusion de certains alliages. Ainsi l'alliage de *Rose*, qui se compose de 2 parties de bismuth, 1 p. de plomb et 1 p. d'étain, fond, avec une teneur en cadmium de 8 à 10 p. 100, à 93°,75-75°.

Un alliage composé de 8 parties de plomb, 15 p. de bismuth, 4 p. d'étain et 3 p. de cadmium, devient pâteux dès la température de 60° et fluide à 70°¹.

Le point de fusion d'une espèce de soudure employée par les ferblantiers, qui se compose de 37 parties de plomb et 63 p. d'étain, est abaissé à 136° par une addition de 8 p. 100 de cadmium et à 132° par une addition de 25 p. 100 du même métal².

Propriétés chimiques du cadmium et de ses combinaisons³.

Chauffé au contact de l'air jusqu'à son point d'ébullition, le cadmium brûle en se transformant en oxyde de cadmium brun, amorphe, infusible au rouge blanc. Il ne décompose l'eau que lorsque de la vapeur de celle-ci et de la vapeur de cadmium réagissent au rouge l'une sur l'autre. Mais il décompose l'eau à basse

¹ Lipowitz, *Dingler's Journal*, t. CLVIII, p. 376.

² Hauer, *Dingler's Journal*, t. CLXXVII, p. 154.

³ Il ne sera question ici que des propriétés importantes à connaître pour l'extraction du cadmium.

température en présence d'acides forts. Il est soluble dans les acides chlorhydrique, azotique et sulfurique. Il est précipité par le zinc de ces dissolutions. L'hydrogène sulfuré le précipite de solutions pas trop acides à l'état de sulfure jaune de nuances variées. Suivant *Niederländer*¹, on obtient du sulfure de cadmium de couleur *jaune clair* avec les solutions du sulfate ou du chlorure de cadmium, si l'on interrompt le courant d'hydrogène sulfuré après la précipitation de la moitié du sulfure de cadmium, si on laisse l'hydrogène sulfuré aussi peu en contact que possible avec le sulfure précipité et si on lave ce dernier avec de l'eau bouillante. On obtient du sulfure de cadmium *jaune foncé*, si on précipite complètement le sulfure en chauffant et agitant continuellement le précipité pendant toute la durée de l'opération. Pour produire du sulfure de cadmium jaune foncé aussi bien que du sulfure jaune clair, le mieux est d'employer une solution à 10 p. 100.

On obtient du sulfure de cadmium *jaune orangé* en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution à 2 p. 100 presque bouillante de chlorure mélangée avec 5 p. 100 d'acide chlorhydrique et maintenant le précipité en mouvement pendant tout le temps que dure la précipitation.

L'oxyde de cadmium est réduit en métal par le charbon et l'oxyde de carbone de la même manière que l'oxyde de zinc en zinc.

L'oxyde de cadmium est réduit à une température un peu plus basse que l'oxyde de zinc. Comme le cadmium se volatilise à une température moins élevée que le zinc, ces deux métaux peuvent être séparés l'un de l'autre par voie sèche sans grandes difficultés.

L'hydroxyde de cadmium est soluble dans l'ammoniaque, mais insoluble dans un excès de potasse, de soude et de carbonate d'ammonium.

Le cadmium s'allie avec un grand nombre de métaux lourds. Ses alliages avec l'or, le platine et le cuivre sont cassants, ceux avec le plomb et l'étain sont au contraire malléables. Avec l'argent et le mercure, il ne forme des alliages malléables que lorsqu'il est mélangé avec ces métaux dans certaines proportions.

Lorsque le zinc contient beaucoup de cadmium, il devient cassant et finement grenu.

Matières premières de la fabrication du cadmium.

Le cadmium se trouve dans la nature sous forme de cadmium sulfuré, CdS, avec 77,6 p. 100 Cd, minéral qui est connu sous le nom de *greenockite*. Celle-ci se rencontre en si faible quantité et si rarement (Bishoptown, en Ecosse) qu'elle ne peut pas constituer une matière pour l'extraction du cadmium. Mais ce métal existe en petites quantités dans la plupart des minerais de zinc, surtout dans la blende et dans la calamine, par exemple, dans les proportions de 2 à 5 p. 100 dans les calamines d'Espagne, de 2 à 6 p. 100 dans la blende radiée de Przibram, de 1,136 p. 100 dans la blende de Nuissières, de 0,13 à 0,21 p. 100 dans les blends belges. Il se trouve en outre dans les minerais de zinc de la Haute-Silésie, ainsi que dans ceux du Harz, de Freiberg, du Derbyshire et du Cumberland. Lorsqu'on traite ces minerais par voie sèche, le cadmium se rassemble dans les produits secondaires volatils qui passent en premier lieu lors de la distillation, notamment dans les fumées de zinc des allonges, la poussière et les poussières zincifères

¹ *Chemiker-Zeitung*, 1893, n° 82.

des canaux à fumées. Le zinc lui-même contient fréquemment du cadmium. Ces corps, surtout les fumées des allonges et des canaux à fumées et la poussière, parmi lesquels cette dernière (Belgique) peut renfermer jusqu'à 30 p. 100 de cadmium, forment la matière première de l'extraction du cadmium.

Avec les matières en question on ne fabrique que de petites quantités de cadmium, parce que ce métal n'est que peu employé et que par suite son prix est peu élevé — on l'emploie pour la préparation d'alliages facilement fusibles, d'un amalgame employé pour le plombage des dents, du sulfure de cadmium qui sert comme couleur jaune dans la peinture à l'huile ; il est usité en photographie sous la forme d'iodure et de bromure et en médecine sous celle de sulfate.

EXTRACTION DU CADMIUM.

Le cadmium peut être extrait aussi bien par voie sèche que par voie humide. On n'a pas encore jusqu'à présent tenté son extraction par voie électrométallurgique.

On l'extrait actuellement exclusivement par voie sèche. Les procédés proposés pour l'extraction du métal par voie humide n'ont pas jusqu'à présent été adoptés définitivement.

Extraction du cadmium par voie sèche.

L'extraction du cadmium par voie sèche repose sur les faits suivants : l'oxyde de cadmium est réduit en vapeurs de cadmium par le charbon et l'oxyde de carbone à une température plus basse que l'oxyde de zinc en vapeurs de zinc et le cadmium métallique se volatilise à une plus basse température que le zinc métallique.

Si donc on soumet à la réduction par le charbon dans des cornues, à une température relativement basse (au rouge) un mélange d'oxyde de zinc et d'oxyde de cadmium, le cadmium est d'abord réduit et séparé à l'état de vapeur et peut par suite être condensé séparément du zinc dans des récipients. Si l'on a un mélange d'oxyde de zinc, de zinc, d'oxyde de cadmium et de cadmium avec une teneur en cadmium relativement faible, comme l'est ordinairement la matière première de l'extraction du cadmium, on obtient en le réduisant par le charbon dans des cornues, un mélange pulvérulent de zinc métallique, d'oxyde de cadmium, de cadmium et d'oxyde de zinc, qui est beaucoup plus riche en cadmium que le mélange soumis à la réduction. De cette matière enrichie, on peut, suivant sa teneur en cadmium, extraire ce dernier, directement ou après un nouvel enrichissement par distillation fractionnée, en la réduisant comme il vient d'être dit.

Comme on l'a déjà dit, la matière première de l'extraction du cadmium est obtenue lors de l'extraction du zinc par distillation, le cadmium facilement réductible et volatil se déposant avec de la poussière et de l'oxyde de zinc dans les allonges adaptées aux récipients où se condense le zinc ou dans les canaux à poussières communiquant avec ces derniers.

Dans les usines de la Haute-Silésie, le cadmium était autrefois extrait de la manière suivante :

On employait comme matière première la première poussière, c'est-à-dire les

fumées recueillies pendant les 3 ou 4 premières heures de la distillation du zinc dans les allonges adaptées aux mouffles. Cette poussière, mélangée avec du coke menu (on ajoutait à 100 kilogr. de poussière 0,66 m. cub. de coke menu), était distillée au rouge dans des mouffles avec récipients. Le zinc se rassemblait en partie dans ces derniers, tandis que la fumée enrichie en cadmium était recueillie dans les allonges adaptées aux récipients. Après le traitement de trois charges (le traitement d'une charge durait 12 heures), les résidus zincifères étaient retirés du moufle.

La poussière riche en cadmium obtenue dans cette distillation était mélangée avec du charbon de bois et ensuite distillée au rouge dans de petites cornues cylindriques en fonte. Les cornues étaient munies d'un récipient en tôle et chauffées dans la cheminée des fours de calcination de la calamine. Le cadmium se rassemblait dans le récipient fermé à l'aide d'un bouchon en bois perforé. Le traitement d'une charge durait 12 heures. Après le traitement de trois charges, les résidus étaient retirés. Le cadmium était refondu et moulé en petites baguettes.

Actuellement, on ne recueille plus de première poussière dans la plupart des usines de la Haute-Silésie. Les oxydes précipités dans la première partie des canaux à fumées (ainsi que dans ceux qui sont en communication avec les récipients de *Kleemann* et de *Dagner*) forment la matière première de l'extraction du cadmium. Ils contiennent plus de 1 p. 100 de cadmium. On les mélange avec la quantité convenable de charbon réducteur, puis on les distille au rouge faible dans les mouffles employés pour l'extraction du zinc. Comme récipients on se sert de longues allonges coniques en tôle adaptées aux mouffles. Le cadmium mélangé d'oxyde de cadmium, de zinc et d'oxyde de zinc, est recueilli dans les récipients adaptés aux mouffles. La matière cadmifère ainsi enrichie est mélangée avec du charbon de bois et réduite (distillée) dans de petites cornues en fonte ou en argile. Les cornues en fonte (*Lipine*) ont comme récipients de longues allonges coniques. Les cornues en argile n'ont pas de récipients. Elles sont disposées en pente dans le four et le cadmium se rassemble dans leur partie antérieure, d'où il est évacué par un trou de coulée et versé dans des moules.

Dans les récipients des cornues en fonte, le cadmium se rassemble sous la forme d'une masse solidifiée. Il est placé dans une cuiller, puis recouvert avec les oxydes retirés du four et refondu sous une couche de suif. Après la refonte, on le laisse refroidir pendant quelques instants et on le coule dans des tubes faits avec du papier enroulé, dans lesquels il prend la forme de petites baguettes du poids de 60 à 90 grammes.

Le cadmium rassemblé dans la partie antérieure des cornues en argile est écoulé dans une cuiller et versé directement dans des moules en fonte disposés de façon à pouvoir être ouverts, et dans lesquels le métal reçoit également la forme de baguettes.

A *Lipine*, on obtient dans les canaux en communication avec le récipient de *Kleemann*, dans lesquels il se volatilise encore une grande quantité de cadmium, une poussière contenant tout au plus 3 p. 100 de cadmium. On recueille une poussière avec 5 à 6 p. 100 de cadmium en adaptant aux récipients des ballons en tôle. Ces ballons sont retirés après une 1 heure 1/2 à 2 heures de travail et en les agitant on en fait tomber la poussière qui adhère à leurs parois.

La poussière obtenue est d'abord traitée dans un moufle ordinaire avec récipient conique en tôle de 1 m. environ de longueur. La charge d'un moufle se

compose de 25 kilogr. de poussière et 20 kilogr. de coke menu. La distillation dure environ 22 heures, la manœuvre deux heures environ.

Il se dépose sur les parois des récipients une poussière enrichie en cadmium dont la teneur en ce dernier est extrêmement variable.

Elle est traitée dans des cornues en fonte de 50 mm. de hauteur intérieure, 170 mm. de largeur et environ 25 mm. d'épaisseur, et qui sont munies d'un récipient conique en tôle de 400 mm. de longueur.

La charge d'une cornue se compose de 1,25 à 1,50 kilogr. de poussière et de 5 à 6 kilogr. de coke menu pur et en grains fins. Du cadmium en perles et de l'oxyde de cadmium se déposent sur les parois des récipients. Ce mélange est chauffé sous une couche de suif dans une petite cuiller en fonte, après quoi le cadmium métallique fondu est moulé en baguettes.

Les résidus des mouffles et des cornues retournent au four à zinc.

A la *Paulshütte*, dans la *Haute-Silésie*, on emploie pour l'extraction du cadmium les poussières recueillies dans les canaux en communication avec le récipient de *Dagner*.

Ces poussières renferment 3 à 4 p. 100 de cadmium et, comme celles de Lipine, elles sont distillées au rouge (pendant 24 heures) dans des mouffles à zinc ordinaires, munis d'un récipient conique en tôle.

On obtient une poussière enrichie en cadmium, avec 20 p. 100 de ce métal. Elle est mélangée avec du coke menu et soumise à une distillation de 24 heures dans une cornue cylindrique en argile de 1^m,25 de longueur et 25 cm. de diamètre. La charge d'une cornue est de 15 kilogr. La cornue n'a pas de récipient et elle est inclinée vers l'extrémité antérieure du four. Le cadmium se condense dans la partie antérieure de la cornue et en est évacué par un trou de coulée, d'où elle tombe dans une cuiller, à l'aide de laquelle elle est moulée directement en baguettes.

Les résidus des cornues sont ajoutés à la charge des fours à zinc.

A *Engis, en Belgique*¹, la poussière de zinc qui contient en moyenne 1,5 à 1,6 p. 100 de cadmium, est traitée pour poussière enrichie à 6 p. 100 de cadmium avec de la poudre de houille dans des fours belges, qui ont trois séries de petits tubes en fonte avec récipient de même métal et allonges en tôle. Dans 11 tubes, on traite en 12 heures 100 kilogr. de poussière pour 13 à 14,5 kilogr. de poussière enrichie. Celle-ci est traitée pour cadmium dans les mêmes fours et tubes. On passe en 12 heures dans 4 tubes 13 à 14,5 kilogr. de poussière enrichie.

Le cadmium se rassemble dans les récipients et, afin qu'il absorbe aussi peu de fer et de zinc que possible, on l'en extrait toutes les heures, pour le couler dans des moules. Les résidus de la distillation sont rejetés avec 0,30 p. 100 de cadmium.

On extrait 30,12 p. 100 du cadmium contenu dans la première poussière ; 21,17 p. 100 restent dans les résidus et 48,71 p. 100 sont volatilisés. On obtient trois sortes de cadmium. La sorte la plus pure, qui est très flexible, forme environ la moitié du cadmium extrait. La seconde sorte contient 75 p. 100 de cadmium et ne se laisse que difficilement courber, sans cependant se casser. La troisième sorte, la plus mauvaise, ne renferme que 40 p. 100 de cadmium et est très

¹ *Staedler, Journ. für pract. Chemie*, 1866, t. XCI, p. 359 *Dingler's Journal*, t. CLXXIII, p. 286.

cassante. Les sortes de cadmium de qualité inférieure sont purifiées par distillation fractionnée. Un cadmium préparé dans la Haute-Silésie offrait, d'après R. Wagner, la composition suivante :

| | |
|-------------------|-------|
| Cadmium | 94,86 |
| Zinc | 4,96 |
| Fer | 0,23 |

(Poids spécifique 8,523. Point de fusion 368°.)

Extraction du cadmium par voie humide.

La voie humide n'a pas encore jusqu'à présent été adoptée définitivement pour l'extraction du cadmium.

Elle a été proposée aussi bien pour les fumées de zinc cadmifères que pour le zinc contenant du cadmium¹.

Les anciennes méthodes proposées sont basées sur le fait suivant : lorsqu'on traite les corps en question par l'acide chlorhydrique, le zinc entre en dissolution avant le cadmium et le cadmium dissous est précipité à l'état métallique par le zinc.

Les corps dont il s'agit sont traités par une quantité d'acide chlorhydrique telle qu'une partie du zinc reste indissoute et que le cadmium qui a pu entrer en dissolution soit précipité à l'état métallique. Le plomb qui peut être présent reste également dans le résidu, car, s'il s'est dissous, il est précipité par le zinc. Le résidu ainsi enrichi en cadmium est ensuite traité par l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'il reste un peu de cadmium dans la dissolution, ce qui indique que tout le zinc du résidu est dissous. Le cadmium est précipité de la dissolution au moyen de baguettes de zinc. La masse, composée de cadmium et de plomb, est soumise à la distillation. De la solution de zinc (préalablement neutralisée par de la poussière de zinc), ce dernier est précipité à l'état d'hydroxyde au moyen d'un lait de chaux.

D'autres procédés ont été proposés par Kosman² pour l'extraction de sulfure ou d'oxyde de cadmium des poussières provenant des fours de distillation du zinc et des fours de grillage de la blende de la Haute-Silésie.

La poussière provenant de la distillation du zinc, dont la composition a été indiquée page 177, est traitée par une solution neutre de carbonate d'ammonium ; le zinc entre alors en dissolution, tandis que le cadmium est transformé en carbonate et reste indissous. En éliminant par distillation l'ammoniaque et une partie de l'acide carbonique, on retire de la solution du carbonate de zinc basique, qui est transformé par calcination en oxyde de zinc, et avec le résidu, composé de carbonate de plomb et de carbonate de cadmium, on prépare du plomb et du sulfure ou de l'oxyde de cadmium. Dans ce but, le résidu est calciné, afin de transformer le carbonate de plomb en oxyde, et il est ensuite mis en digestion avec une solution d'acétate neutre de plomb, afin de dissoudre le plomb. De la solution obtenue on précipite le plomb à l'état de carbonate au moyen d'un courant d'acide carbonique. Le résidu, qui contient le cadmium — à l'état de

¹ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1862, p. 305.

² *Preuss. Minist.-Zeitschrift*, 1883, p. 238.

carbonate ou d'oxyde — est traité, en vue de l'obtention de sulfure de cadmium, avec de l'acide sulfurique étendu, qui dissout le cadmium. De la solution, le cadmium est précipité sous forme de sulfure au moyen d'hydrogène sulfuré. Pour préparer de l'oxyde de cadmium, on traite le résidu par l'acide azotique, on évapore la solution de sulfate de cadmium ainsi obtenue et, en décomposant par la chaleur l'azotate de cadmium, on obtient comme résidu de l'oxyde de cadmium brun.

Ce procédé n'a point été introduit dans la pratique.

La poussière provenant du grillage de la blende silésienne contient également du cadmium. La composition de cette poussière, qui est formée d'une partie soluble dans l'eau et d'une partie insoluble dans ce liquide, est mise en évidence par les analyses suivantes ¹. La poussière n° I provient de la Silesia Hütte, la poussière n° II de la Godulla Hütte.

I. Silésia-Hütte.

| | Corps solubles dans l'eau | Corps insolubles dans l'eau | 100 parties des corps insolubles contiennent |
|----------------------------------|------------------------------|--------------------------------|---|
| Oxyde de zinc | 17,144 | 7,192 | 16,809 |
| Oxyde de plomb | — | 6,285 | 14,690 |
| Oxyde de cadmium | 0,874 | 1,147 | 2,680 |
| Oxyde de thallium | 0,006 | — | — |
| Protoxyde de fer | 1,896 | — | — |
| Protoxyde de manganèse | 1,332 | 0,042 | 0,098 |
| | | Mn ³ O ⁴ | |
| Peroxyde de fer | 2,900 | 9,043 | 21,135 |
| Alumine | — | 3,115 | 7,280 |
| Chaux | 0,714 | 0,478 | 1,117 |
| Magnésie | 0,168 | 0,440 | 1,028 |
| Acide arsénieux | — | 0,401 | 0,937 |
| Acide phosphorique | — | 0,263 | 0,614 |
| Acide sulfurique | 20,430 | 6,612 | 15,453 |
| Eau | 11,400 | — | — |
| Résidu | — | 7,765 | 18,146 |
| | 56,864 | 42,786 | 99,997 |
| | | 99,650 | |

¹ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1862, p. 505.

II. Godulla-Hütte.

| | Corps solubles dans l'eau | Corps insolubles dans l'eau | 100 parties des corps insolubles contiennent |
|----------------------------------|------------------------------|--------------------------------|---|
| Oxyde de zinc | 10,991 | 9,532 | 15,430 |
| Oxyde de plomb | — | 8,980 | 14,486 |
| Oxyde de cadmium | 1,120 | 1,518 | 2,449 |
| Oxyde de thallium | 0,006 | — | — |
| Protoxyde de fer | 1,676 | — | — |
| Protoxyde de manganèse | 0,481 | 1,591 | 2,566 |
| | | Mn ³ O ⁴ | |
| Peroxyde de fer | 2,940 | 15,928 | 25,696 |
| Alumine | 1,191 | 4,601 | 7,423 |
| Chaux | 0,464 | 1,071 | 1,640 |
| Magnésie | 1,337 | 0,858 | 1,065 |
| Acide arsénieux | — | 1,280 | 2,066 |
| Acide phosphorique | — | 0,394 | 0,604 |
| Acide sulfurique | 13,320 | 9,061 | 15,101 |
| Eau | 4,850 | — | — |
| Résidu | — | 6,804 | 10,976 |
| | 38,376 | 61,618 | 99,502 |
| | 99,994 | | |

*Kosmann*¹ propose de traiter la poussière d'abord avec de l'eau et ensuite avec de l'acide sulfurique. Une partie du cadmium passe alors dans la solution aqueuse sous forme de sulfate, l'autre partie est dissoute par l'acide sulfurique. Les deux solutions sont réunies, puis chauffées, afin de précipiter le fer et le sulfate de calcium. De la solution étendue d'eau, le cadmium est précipité à l'état de sulfure. L'arsenic est également précipité sous forme de sulfure; ce corps donnerait au sulfure de cadmium une plus jolie couleur.

Si l'on veut préparer de l'oxyde de cadmium, il faut griller le sulfure de cadmium, opération dans laquelle l'arsenic est volatilisé sous forme d'acide arsénieux, qui peut être recueilli.

Ce procédé n'a pas non plus été adopté.

Extraction du cadmium par voie électrométallurgique.

Dans des expériences de laboratoire, *Borchers*² a précipité à l'état compact le cadmium de ses dissolutions avec des densités de courant de 60 à 150 ampères par mètre carré.

¹ *Loc. cit.*, p. 231.

² *Traité d'électrometallurgie*, édit. française par L. Gaulier, p. 341, Paris 1896.

D'après cela, ce métal peut être obtenu plus facilement que le zinc sous une forme immédiatement utilisable.

*Brand*¹, dans des expériences effectuées à l'aide du courant en vue de l'extraction d'un métal pur de cadmium contenant du zinc et d'autres métaux, a aussi obtenu des résultats favorables, puisque la tension dans le bain était très faible et que le métal était tout à fait pur. Il employa comme anodes des plaques de cadmium brut contenant 88,7 p. 100 de cadmium, 8,5 p. 100 de zinc, 1,43 p. 100 de plomb, 1,35 p. 100 de cuivre, ainsi que de petites quantités d'antimoine, d'arsenic, de bismuth et de fer, et comme électrolyte une solution de sulfate de cadmium contenant par litre 80 gr. de cadmium et 5 p. 100 d'acide sulfurique libre. Avec une distance entre les électrodes de 5 cm. et une densité de courant de 12,8 ampères, la tension dans le bain ne s'élevait qu'à 0,042 volt, parce que le zinc en se dissolvant et restant dans l'électrolyte introduisait dans le circuit une grande grande quantité d'énergie électrique. La tension s'élevait à 0,048 volt, lorsque l'électrolyte contenait par litre 46,4 gram. de zinc et 4 gram. de cadmium (ainsi que 5 0/0 d'acide sulfurique libre).

¹ Dammer, *Chem. Technologie*, t. II, p. 33 et 687.

MÉTALLURGIE DU MERCURE.

Propriétés physiques du mercure.

Le mercure est le seul métal liquide à la température ordinaire. Il possède une couleur blanc d'argent tirant un peu sur le bleu et un éclat métallique parfait. En couches minces, il est, d'après *Melsens*, transparent et offre une couleur bleue tirant un peu sur le violet. Il se solidifie à $-39^{\circ},38$ d'après *Cavendish*, à $39^{\circ},44$ d'après *Hutchins* et à $38^{\circ},85$ d'après *Mallet*. En se solidifiant il éprouve une contraction et forme alors une masse très ductile et malléable, qui peut être coupée avec un couteau. Au contact de la peau humaine, il produit des phlyctènes comme les métaux chauffés au rouge.

Le poids spécifique du mercure à 0° est égal à 13,5959 d'après *Regnault*, à 13,595 d'après *Kopp*, à 13,589 d'après *Biot* et *Arago*. Le poids spécifique du mercure solide est 14,1932.

Il cristallise dans les formes du système régulier.

La chaleur spécifique du mercure solide est, entre -78° et -40° , égale à 0,0247, celle du mercure liquide, entre 0° et 100° , à 0,0333. Sa conductibilité électrique à $22^{\circ},8$ est, d'après *Matthiessen*, égale à 1,63, celle de l'argent à 0° étant 100. Sa conductibilité calorifique est, d'après *Calvert* et *Johnson*, égale à 677, celle de l'argent étant 1 000.

Le mercure est un peu volatil à la température ordinaire (même au-dessous de -44° , d'après *Merget*), ce dont on peut s'assurer en suspendant une lamelle d'or au-dessus d'un vase contenant du mercure; la lamelle se recouvre alors à la température ordinaire d'un enduit blanc d'amalgame d'or.

Il entre en ébullition à 360° , d'après *Dulong* et *Petit*, à $357^{\circ},25$ d'après *Regnault* et il se transforme alors en une vapeur incolore, dont la densité serait entre 6,7 et 7,03.

La rapidité avec laquelle le mercure se volatilise lorsqu'on le fait bouillir dépend beaucoup de sa pureté. Le plomb et le zinc rendent sa volatilisation plus lente, tandis que le platine la rend plus rapide. Ainsi, *Millon* a montré que du mercure pur il se volatilise dans le même temps (les conditions étant d'ailleurs les mêmes) 13 fois plus de métal que de mercure auquel on avait ajouté $1/10000$ de plomb. Le platine rendait la volatilisation plus rapide, lorsqu'il avait été laissé en digestion à $50-80^{\circ}$ pendant 1 ou 2 jours avec le mercure. L'iridium, l'or, l'argent, le cuivre, l'étain, le nickel, le cadmium et l'arsenic n'exercent sous ce rapport aucune influence.

La cohésion du mercure pur surpasse beaucoup à la température ordinaire son adhésion à des corps plus légers. C'est pour cela que lorsqu'il coule sur une feuille de papier ou une plaque de verre inclinées il forme des masses ou gouttes arrondies. S'il est impur, il laisse une pellicule à la surface du papier ou du verre et ne coule plus sur celle-ci en gouttes rondes, mais en gouttes allongées. En outre, il donne alors lorsqu'on l'agite avec de l'air sec une poudre noire. En agitant fortement le mercure avec différents liquides, ainsi qu'en le triturant avec certains corps, comme le sucre et la graisse, on le transforme en une poudre fine gris foncé.

Les vapeurs du mercure exercent sur l'organisme animal une action extrêmement nuisible. C'est pour cela que dans toutes opérations qui sont accompagnées d'un dégagement de vapeurs mercurielles, il est nécessaire de prendre des précautions particulières pour préserver les personnes qui les effectuent.

Propriétés chimiques du mercure et de ses combinaisons¹.

Le mercure *pur* ne s'altère pas dans l'*air sec* à la température ordinaire. Il ne subit non plus aucune altération lorsqu'on l'agite pendant longtemps avec de l'air, de l'oxygène, de l'hydrogène, du protoxyde d'azote, du bioxyde d'azote et de l'acide carbonique. Mais dans l'air humide il se recouvre peu à peu d'une mince pellicule de protoxyde de mercure (Hg^2O). Le mercure *impur* se recouvre même dans l'air sec d'une couche d'oxyde.

Si l'on chauffe pendant longtemps (jusqu'à 350°) du mercure au contact de l'air, il s'oxyde en se transformant en *bioxyde de mercure rouge* (HgO), qui, d'après *Pelouze*, est cristallin. A la lumière solaire, cet oxyde se décompose peu à peu en mercure et oxygène. Lorsqu'on le calcine, il est en peu de temps complètement décomposé, avec volatilisation de mercure. Par le refroidissement, il se reforme une partie du bioxyde de mercure. Le mercure qui a distillé pendant la calcination de ce dernier renferme par suite du bioxyde, qui diminue sa fluidité.

Le bioxyde de mercure obtenu par voie humide, par précipitation d'un sel de bioxyde de mercure, offre une couleur *jaune* (jaune orangé clair). Il serait, d'après *Pelouze*, une modification amorphe du bioxyde de mercure.

L'*acide sulfurique* étendu est sans action sur le mercure. L'acide sulfurique concentré bouillant le dissout au contraire avec dégagement d'acide sulfureux. Si le mercure est en excès, il se forme un sel de protoxyde; si au contraire l'acide sulfurique est en excès, c'est un sel de bioxyde qui prend naissance.

L'*acide chlorhydrique* n'attaque pas le mercure.

L'*acide azotique* même *dilué* dissout le mercure en le transformant en azotate; on obtient le sel de protoxyde avec un excès de mercure et en employant de l'acide froid, et le sel de bioxyde en chauffant avec un excès d'acide ou avec de plus l'acide concentré.

Les sulfate et azotate de protoxyde de mercure, de même que les sels correspondants de bioxyde sont décomposés par l'eau en sels acides qui se dissolvent et en sels basiques qui restent indissous. Les sels de protoxyde sont aussi décomposés lorsqu'on les chauffe en métal et sels de bioxyde.

¹ Il ne sera question ici que des propriétés importantes à connaître pour l'extraction du mercure.

Le mercure est assez facilement dissous par l'eau régale, avec formation de bichlorure de mercure (HgCl_2).

Le chlore à l'état gazeux, de même que le chlore dissous dans l'eau réagissent sur le mercure à la température ordinaire en donnant du protochlorure de mercure, dont la formation est accompagnée de la séparation de mercure sous forme d'une poudre grise. Le mercure bouillant brûle dans le gaz chlore avec une flamme rouge jaune en se transformant en protochlorure (HgCl) et bichlorure (HgCl_2).

On prépare le *bichlorure de mercure* (sublimé corrosif) en dissolvant du mercure dans l'eau régale ou du bioxyde de mercure dans l'acide chlorhydrique ou bien en décomposant le sulfate de bioxyde de mercure par le chlorure de sodium. On prépare le *protochlorure de mercure* (calomel) en traitant le bichlorure par le mercure ou en précipitant des sels de protoxyde de mercure par l'acide chlorhydrique. Le bichlorure de mercure, de même que le protochlorure possèdent une couleur blanche et peuvent être volatilisés par chauffage, le protochlorure sans fondre. Le bichlorure est facilement soluble dans l'eau, tandis que le protochlorure n'est soluble ni dans l'eau, ni dans les acides étendus.

Le *sulfure de mercure*, HgS , qui est la combinaison du mercure la plus importante pour le métallurgiste et se rencontre dans la nature à l'état de cinabre, est obtenu sous forme d'une masse noire amorphe par trituration de fleurs de soufre avec du mercure ou par chauffage modéré des deux corps. Si l'on chauffe la masse jusqu'à fusion, le sulfure de mercure se volatilise et il peut être recueilli sous la forme d'un sublimé cristallin rouge brun, qui, après pulvérisation, offre une couleur rouge écarlate et constitue le cinabre artificiel.

Ce dernier peut être transformé par un chauffage peu intense à l'abri du contact de l'air en sulfure de mercure noir, amorphe. Mais, si l'on chauffe trop fortement, le sulfure rouge se sublime de nouveau. Le cinabre naturel offre une couleur sombre à 200° et commence à se volatiliser; à 350°, il se volatilise déjà en grandes quantités. Une température rouge faible (500-600°) est nécessaire pour la volatilisation complète. Chauffé au contact de l'air, il brûle (dès la température de 350°) en se transformant en acide sulfureux et mercure.

Sous l'influence de la lumière, le sulfure de mercure rouge devient plus foncé et au bout d'un long temps il prend une couleur noire, par suite de la séparation de mercure libre. Le poids spécifique du cinabre artificiel est, d'après *Boullay*, égal à 8,124, tandis que le poids spécifique de sa vapeur est égal, d'après *Mitscherlich*, à 5,51. C'est pour cela qu'on admet que lorsque le sulfure de mercure se volatilise il se dissocie partiellement.

On peut préparer le sulfure de mercure *par voie humide* en faisant agir des polysulfures des métaux alcalins sur du mercure métallique ou de l'hydrogène sulfuré ou des sulfures alcalins sur des solutions de sels de bioxyde de mercure. On obtient dans ces cas du sulfure de mercure noir. Si l'on met ce dernier en contact avec des polysulfures alcalins, il se change, lentement à froid, mais rapidement à chaud, en sulfure de mercure rouge. Cette transformation, sur laquelle est basée un procédé de préparation du cinabre artificiel par voie humide, est due à ce que le sulfure de mercure noir se dissout dans les solutions des polysulfures alcalins, desquelles il se sépare ensuite par cristallisation sous forme de sulfure de mercure rouge.

Le sulfure de mercure n'est pas attaqué par l'acide azotique bouillant. Il est rapidement dissous par l'eau régale avec formation d'acide sulfurique et séparation de soufre.

Le sulfure de mercure forme avec les sulfures alcalins des sulfures doubles, par exemple avec le sulfure de potassium le sulfure double : $\text{HgS}, \text{K}_2\text{S} + x\text{H}_2\text{O}$. La teneur en eau de ce dernier varie avec la température et la concentration de la solution. Une partie de ces sulfures doubles est soluble dans l'eau en présence d'alcalis caustiques, mais à un certain degré de dilution elle se décompose en ses éléments.

Le sulfure de mercure forme avec les sels de mercure et avec les sels de cuivre des combinaisons doubles particulières. Ainsi, par exemple, en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution de bichlorure de mercure, on obtient d'abord un précipité blanc de la composition $2\text{HgS} + \text{HgCl}_2$, qui, si l'on continue à faire agir sur lui l'hydrogène sulfuré, devient jaune et finalement noir. Le sulfure de mercure est dissous par une solution de protochlorure de cuivre et de sodium.

Le sulfure de mercure est soluble dans le brome.

Si l'on chauffe du sulfure de mercure au contact de l'air jusqu'au rouge faible, son soufre brûle avec une flamme bleue en se transformant en acide sulfureux, tandis que le mercure se sépare à l'état de vapeurs. La combustion commence dès la température de 350° .

Le sulfure de mercure est, d'après *Regnault*, partiellement décomposé par la vapeur d'eau; il se forme de l'hydrogène sulfuré et il se sépare du mercure, ainsi qu'un sublimé noir.

Si l'on calcine du sulfure de mercure avec du charbon, il est, d'après *Berthier*, en partie décomposé, avec séparation de mercure et formation de sulfure de carbone.

Lorsqu'on chauffe au rouge du sulfure de mercure avec d'autres métaux qui ont pour le soufre une affinité plus grande que le mercure, par exemple avec du fer, de l'étain, de l'antimoine, le mercure est mis en liberté à l'état de vapeurs, tandis que le soufre se combine avec les métaux considérés.

Suivant *Neumann*, le cuivre et le zinc décomposeraient le cinabre à la température d'ébullition de l'eau et, sous pression, même à la température ordinaire.

Si l'on chauffe du sulfure de mercure avec de la chaux, le mercure est séparé à l'état de vapeurs et il se forme du sulfure et du sulfate de calcium, d'après l'équation :



Alliages du mercure.

Le mercure s'unit directement avec la plupart des métaux dans les proportions les plus différentes, en formant des alliages, désignés sous le nom d'*amalgames*. L'or, l'argent, le zinc, l'étain, le cadmium, le plomb et le bismuth s'amalgament facilement avec le mercure. Le cuivre s'amalgame facilement, lorsqu'il est très divisé, mais très difficilement lorsqu'il est en morceaux compacts. L'arsenic, l'antimoine et le platine s'amalgament difficilement; le fer, le nickel et le cobalt ne s'amalgament pas directement. Les amalgames des trois derniers métaux ne peuvent être préparés qu'indirectement dans des circonstances tout à fait particulières, par exemple à l'aide de l'électrolyse, lorsqu'on emploie comme électrolyte une solution de mercure et comme cathode un des métaux en question, ou si on met en contact de l'amalgame de sodium avec les solutions de ces derniers ou les métaux eux-mêmes avec des solutions de mer-

cure. Ces amalgames sont très peu stables et se décomposent très facilement, l'amalgame de fer, par exemple, dès qu'on le soumet à une vive agitation.

Si l'on chauffe les alliages de mercure jusqu'au point d'ébullition de ce dernier, le mercure se sépare à l'état de vapeurs, tandis que les autres métaux deviennent libres.

Minerais de mercure.

Le mercure ne se trouve dans la nature que dans un nombre assez restreint de minéraux. Le cinabre est le seul minerai de mercure qui se rencontre en grandes quantités dans la nature et soit l'objet d'un traitement spécial en vue de l'extraction du mercure. Il est fréquemment accompagné de mercure natif, mais seulement en quantités peu importantes. Les autres minerais de mercure proprement dits sont sans importance pour l'extraction de ce métal.

Le mercure n'existe pas seulement dans les minerais de mercure proprement dits, on en rencontre aussi dans d'autres minéraux en mélanges isomorphes, surtout dans les cuivres gris et en très petites quantités dans des blendes. Dans quelques localités, les cuivres gris en contiennent des quantités telles, que le traitement de ces derniers pour mercure est rémunérateur.

Mercure natif.

Le mercure natif se rencontre généralement dans des gisements de cinabre comme produit de décomposition de ce dernier, et surtout dans les affleurements de ces gisements. On l'y trouve ordinairement sous forme de gouttes très disséminées ou de masses allongées filiformes. Les gouttes ne sont que rarement assez grosses pour que le mercure puisse être recueilli seul. De grandes quantités de mercure natif, mélangé avec de la serpentine décomposée, ont été rencontrées, par exemple, sur les affleurements de plusieurs gisements de cinabre de la Californie (Sonoma-Mine, Rattlesnake-Mine, Wall street Mine).

Du mercure natif, sans être accompagné de cinabre, se trouve dans un granit décomposé des environs de Limoges, surtout à Mélinot près Saint-Lô, et à côté de calomel dans le sol de la ville de Montpellier.

Allié avec de l'argent, le mercure se rencontre sous le nom d'amalgame (*argent amalgamé*); ce dernier contient 26,5 à 35 p. 100 de mercure et est considéré comme minerai d'argent. Il se trouve ou a été trouvé à Moschellandsberg dans le Palatinat, à Rosenau en Hongrie, à Allemont en France (Isère), à Argueros dans la province de Coquimbo, au Chili.

Cinabre, cinnabarite ou mercure sulfuré (HgS).

Le cinabre renferme 86,2 p. 100 de mercure. C'est le seul minerai qui soit traité spécialement pour mercure, et pour cela nous devons nous y arrêter un peu longuement.

Il ne se trouve que rarement en masses compactes; il est généralement disséminé ou mélangé avec des oxydes métalliques, des terres, des matières bitumineuses ou de la pyrite de fer. Parmi les minéraux métalliques, la pyrite de fer est celui qui accompagne le plus fréquemment le cinabre, viennent ensuite les combinaisons d'arsenic et d'antimoine, ainsi que les minerais d'or, de cuivre et de zinc.

Le cinabre se rencontre presque dans tous les étages géologiques, depuis les

schistes cristallins de l'âge primitif jusqu'aux dépôts quaternaires. Il se trouve aussi dans des dépôts provenant d'éruptions volcaniques et de sources sulfureuses chaudes d'origine volcanique, et quelquefois aussi dans des roches éruptives. Les fumaroles du *sulphur Bank* des environs de Clear Lake, en Californie, forment encore aujourd'hui des dépôts de cinabre.

Le cinabre est dimorphe. Indépendamment de la variété cristalline rouge, on trouve aussi une variété noire, qui ne présente pas de structure cristalline et a un poids spécifique plus faible que le cinabre rouge. On donne à cette *variété noire*, qui a été découverte à Lak Co, en Californie, le nom de *métacinabre*, ou de *métacinnabarite*. [La présence de la métacinnabarite a également été signalée récemment par *Van Straalen* à Munon, dans les Asturies; le minerai de Munon, très riche en sulfure de mercure (92,44 p. 100), contient une notable proportion de sulfure de zinc (41,95 p. 100) et un peu de sulfure de fer (1,63 p. 100).]

Si le cinabre est mélangé avec des corps bitumineux qui lui communiquent une couleur variant du rouge foncé au noir, on le nomme *mercure hépatique* (*Quecksilberleberes*).

L'*idrialite* est un mélange de cinabre et d'idrialine (C²H²) (Idria).

Le *mercure sulfuré bitumineux* (*Koralleners*) est un mélange de cinabre, de substances bitumineuses et de 60 p. 100 environ de phosphate de calcium.

Le cinabre ne se trouve que dans un assez petit nombre de localités en quantité telle qu'il puisse être traité pour mercure.

En *Europe*, les gisements les plus importants, desquels on retire le plus de mercure, sont à Almaden en Espagne, à Idria dans la Carniole et à Nikitowka dans la Russie méridionale.

A *Almaden*, sur le versant septentrional de la Sierra Morena, entre Badajoz et Ciudad Real, le cinabre se trouve avec du mercure natif dans un district long de 16 kilomètres et large de 10, au milieu de couches siluriennes et dévoniennes, qui se composent de schistes, de quartzites, de grès et de petites quantités de calcaires; ces couches forment trois masses tabulaires presque verticales d'environ 183 m. de longueur et 3 m. 7 à 7 m. 6 de puissance. Dans ces masses, le cinabre se trouve aussi bien disséminé qu'en petits filons. La teneur en mercure des différents minerais varie de 0,75 à 25,05 p. 100. Elle s'élèverait en moyenne à 8-9 p. 100. Le rendement en mercure s'est élevé en 1893 à 7,82 p. 100 du poids des minerais, en 1894 à 8,19 p. 100. Les gisements étaient déjà connus de Théophraste 300 ans avant J.-C. Ils sont encore aujourd'hui les gisements de mercure les plus importants de l'Europe.

A *Idria*, dans la *Carniole* (Autriche-Hongrie), le cinabre, le mercure hépatique et le mercure sulfuré bitumineux se trouvent avec du mercure natif dans des conglomérats du trias. Le gisement affecte ici soit la forme d'un stockwerk, soit celle de remplissages de fentes entre du calcaire et de la dolomite. Les différentes sortes de minerais renferment 0,2 à 30 p. 100 de mercure. Leur teneur moyenne s'élève à 0,5-0,8 p. 100. Le gisement était connu dès l'année 1490 et il est, après Almaden, le plus important de l'Europe.

A *Nikitowka*, station du chemin de fer de Kursk-Charkow-Asow, dans le cercle de Bachmut, gouvernement de Jekaterinoslaw (Russie méridionale), on trouve des couches de grès de la formation carbonifère, qui sont imprégnées de cinabre et ont une puissance de 14 mètres. La teneur moyenne en mercure de cet important gisement serait égale à 0,6 p. 100.

Le dépôt, comme le montrent des haldes de minerais traités, a été autrefois, à

une époque inconnue, l'objet d'une exploitation. Ce n'est qu'en l'année 1886 qu'il a été de nouveau attaqué et il fournit actuellement de si grandes quantités de minerais que la production du mercure des usines établies dans le voisinage de la mine, non seulement suffit aux besoins de la Russie, mais encore permet d'exporter des quantités considérables du métal. Le gisement doit être mis au nombre des plus importants du monde entier. Après Almaden et Idria, il est le plus important de l'Europe.

Parmi les autres gisements de cinabre non sans importance de l'Europe, nous devons surtout mentionner : *Vallalta*, près Agordo, dans le Nord-Ouest de la Vénétie, où le cinabre se rencontre en imprégnations et où les minerais sont assez pauvres, ainsi que les gisements situés dans le district du *Monte Amiata*, en Toscane (les mines de Salvena, de Pian Castagnajo et de Diaciolelto sur la Siele, près Castellazzara). Les mines de Vallalta et du Monte Amiata sont encore actuellement en activité. La production du mercure du Monte Amiata est considérable.

Un important gisement de cinabre, découvert dans ces derniers temps (1883) est celui du *mont Avala*, près *Belgrade*, en *Serbie*, où l'extraction du mercure est également pratiquée.

Les gisements de mercure, qui avaient autrefois de l'importance, mais qui actuellement ne sont plus exploités, soit à cause de la concurrence d'autres usines, soit à cause de l'épuisement des gisements, sont ceux de Wolfstein et de Moschellandsberg dans le Palatinat de Bavière, de Horowitz en Bohême, de Volterra, de Cevigliani et de Ripa près Serravezza, dans la province de Lucques, en Italie.

En Europe, nous citerons encore, comme gisements de moindre importance ou d'importance secondaire, ceux de Mieres, de Munon, de Santander, de Tobiscon, de Purchena en Espagne, de Neumarktel (vallée de St-Anne ou de Loibel), de Littai (sur des filons de minerais de plomb) dans la Carniole, et de Gratwein-Eisbach, près Gratz, en Styrie, de la France (Balagna et Capo Corso en Corse, Isère, Haute-Vienne, Cévennes), de Kongsberg en Norwège et de Sala en Suède.

Dans l'*Amérique du Nord*, les gisements de cinabre les plus importants, dont la production en mercure dépasse celle d'Idria et a dépassé pendant un temps celle d'Almaden, se trouvent en Californie dans une zone de schiste fréquemment traversée par des roches éruptives ; cette zone appartient aux formations crétacée et tertiaire et elle se compose de schistes talqueux, micacés, argileux et siliceux, de serpentines, de grès, de roches calcaires et de dolomites. Elle est imprégnée plus ou moins fortement de cinabre. Dans un grand nombre de points, principalement dans ceux où les serpentines sont en contact avec les grès, les parties imprégnées présentent une teneur élevée en mercure, allant jusqu'à 25 p. 100. Le mercure se trouve aussi bien aux points de contact que dans les serpentines et dans le grès seuls. En plusieurs points, le cinabre est accompagné de pyrite ou de substances bitumineuses ; dans d'autres, il se trouve imprégné dans de la calcédoine, dont alors la teneur en mercure s'élève fréquemment à 3-10 p. 100. Le gisement se répartit dans la contrée qui s'étend entre l'embouchure du Sacramento et le Clear Lake (Sulphur-Bank, Redington), sur le versant oriental de la chaîne de montagnes s'étendant de San Francisco vers le Sud-Est (New-Almaden, New-Idria) et sur le littoral près de San Luis Obispo et Santa Barbara.

Le gisement le plus important, qui a fourni la plus grande quantité de mer-

cure, est celui de New-Almaden au Sud-Est de l'extrémité méridionale de la baie de San Francisco, près San José. Ce gisement sera bientôt épuisé.

Le gisement du Sulphur-Bank, à l'Est du Clear Lake, est surtout intéressant parce qu'il se trouve sur un ancien geyser, qui maintenant encore lance de l'eau bouillante avec de grandes quantités de sulfate de calcium, de borates alcalins et de soufre.

Sur les parois de quelques fentes du Sulphur-Bank, les vapeurs qui se dégagent déposent du soufre, qui est souvent mélangé intimement avec du cinabre.

Le minerai du Sulphur-Bank, qui contient en moyenne 1,75 p. 100 de mercure, est mélangé avec du soufre, pour lequel il fut d'abord traité.

Les gisements de cinabre californiens étaient connus des Indiens, qui employaient ce dernier pour peindre. La première extraction de mercure a été faite en 1845 par *Castillero*. Tandis que la richesse en minerai des gisements d'Almaden et d'Idria augmentent avec la profondeur, les gisements les plus importants de la Californie semblent marcher peu à peu vers leur épuisement. Le rendement moyen des minerais californiens (grillés) s'est élevé, d'après *Randol*¹, en 1839, à 1,088-2,295 p. 100.

On a aussi trouvé du cinabre au Texas.

Au *Mexique*, on rencontre du cinabre près de Capula et de San Romualdo dans l'état de Jalisco, près de Pedemal, de Carro et de Guadalcazar dans l'état de San Luis de Potosi, près d'Iluitzucos dans l'état de Guerrero et près de Zacatecas. Une partie de ces gisements était autrefois l'objet d'une exploitation, qui actuellement paraît être abandonnée.

Dans l'*Amérique du Sud*, on rencontre au Pérou, dans le district d'Huancavelica, un gisement de cinabre qui a été découvert en 1566 et avait autrefois une grande importance. Le minerai se trouve dans des couches jurassiques sur le versant est de la chaîne occidentale des Cordillères, mais actuellement il n'est plus exploité. D'autres gisements de l'Amérique du Sud sont ceux de Chonta, de Cajamarca et de Santa Cruz au Pérou, de l'état de Tolima en Colombie, d'Andancallo au Chili (Province de Coquimbo), de La Cruz et de Santo Tomé dans la République argentine, de Paranagra, de Santa Catharina, de Santo Paulo, d'Oro Preto au Brésil.

En *Asie*, le plus important gisement de cinabre se trouve dans la province de Kweitschou, dans la Chine méridionale. Le gisement est très étendu et traverse cette province du Sud-Ouest au Nord-Est. C'est probablement le plus riche du monde entier. Le district où l'extraction offre le plus d'importance serait celui de Kaitschou dans les environs du chef-lieu Kweijang. L'extraction, qui avait été suspendue en 1848, aurait été reprise dans ces derniers temps.

En *Asie*, on trouve aussi du cinabre dans la province de Hoang-Hai en Chine, près de Senday au Japon, près d'Ildekansk dans le district de Nertschinsk en Sibérie, à Bornéo, à Sumatra, à Java, dans les environs de Smyrne.

En *Afrique*, on a rencontré du cinabre dans plusieurs points de l'Algérie et de la Tunisie.

En *Australie*, on trouve du cinabre dans la Nouvelle-Galles du Sud (Cudgegong), le Queensland (Kilkivan) et la Nouvelle Zélande (lac Omapéré).

Les autres minéraux contenant du mercure sont sans importance pour l'extraction de ce métal. Comme tels, nous mentionnerons l'*onofrite*, un sulfoséléniure de mercure (San Onofro au Mexique), la *coccinite* ou mercure ioduré (Mexique),

¹ *Engin. and Min. Journal*, t. L, p. 265.

le *mercure corné*, protochlorure de mercure naturel (Moschellandsberg, Avala, Idria, Almaden).

Le *cuivre gris mercurifère* est un cuivre gris (voy. t. I, p. 429) qui contient une certaine quantité de sulfure de mercure. La teneur en mercure va jusqu'à 18 p. 100. Il se trouve surtout en Hongrie (Altwasser, Rosenau, Szlana, Iglo, Göllnitz), où il a une teneur en mercure si élevée que ce métal en est extrait comme produit secondaire (Stephanshütte, près Göllnitz).

Beaucoup de *blendes* des Provinces rhénanes renferment aussi du sulfure de mercure.

Produits métallurgiques mercurifères.

Indépendamment des minerais de mercure, les produits métallurgiques mercurifères que l'on obtient lors du traitement de ces minerais fournissent aussi une matière pour l'extraction de ce métal. Ces produits sont la *stupp*¹, qui est un mélange de mercure très divisé avec du noir de fumée, du cinabre, du bioxyde de mercure, du sulfate de mercure, d'autres sulfates, du quartz, etc., et les résidus du traitement de la *stupp*. On obtient en outre lors de l'extraction de l'argent et de l'or des amalgames, desquels le mercure peut être retiré.

EXTRACTION DU MERCURE

Extraction du mercure des minerais.

L'extraction du mercure de ses minerais n'est actuellement effectuée que par voie sèche.

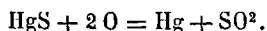
La voie humide a été proposée à plusieurs reprises, mais elle n'a pu jusqu'à présent se frayer un chemin et pour le moment elle n'a même aucune chance d'être adoptée.

La voie électrométallurgique n'a pas encore jusqu'à ce jour été suivie, bien qu'elle ne semble pas être complètement sans avenir.

Extraction du mercure par voie sèche.

Le seul minerai qui soit l'objet d'un traitement spécial pour mercure est le *cinabre*. Les minerais ne contenant que du mercure natif doivent être considérés comme une exception. Le mercure peut en être extrait par une simple distillation, soit dans des cornues, soit dans des fours à cuve. Le mercure est extrait comme produit secondaire des cuivres gris mercurifères lors du grillage de ceux-ci.

Comme l'indiquent les réactions chimiques du sulfure de mercure exposées précédemment, le mercure peut être séparé du cinabre de plusieurs manières. On suit deux voies différentes pour la séparation du mercure en grand. L'une est basée sur ce fait qu'à une haute température l'oxygène de l'air se combine avec le soufre du sulfure de mercure en formant de l'acide sulfureux, tandis que le mercure devient libre, comme le montre l'équation :

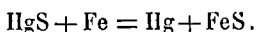


¹ Dérivé du mot slave *stupa* — poussière (Idria).

L'autre repose sur les réactions suivantes : Lorsqu'on chauffe au rouge du sulfure de mercure avec de la chaux, son soufre se combine avec le calcium et forme avec lui du sulfure et du sulfate de calcium, tandis que le mercure se sépare, d'après l'équation :



Au lieu de chaux, on peut aussi employer du fer, qui agit d'après l'équation :



Dans les deux cas, la réaction chimique, c'est-à-dire l'oxydation du soufre par l'oxygène de l'air, ainsi que la combinaison du soufre avec le calcium ou le fer, a lieu à des températures supérieures au point d'ébullition du mercure, de sorte que ce dernier est séparé sous forme de vapeurs et doit être condensé. Dans le premier cas, les vapeurs mercurielles sont diluées par de l'acide sulfureux, de l'azote et de l'oxygène, tandis que lorsque le soufre est combiné au calcium ou au fer, elles sont concentrées et peuvent par suite être plus facilement condensées. Le procédé d'extraction du mercure consiste donc en une opération complexe de *vaporisation*, en une *distillation*.

D'après ce qui vient d'être dit, nous avons à distinguer :

- 1° L'extraction du mercure par chauffage du cinabre au contact de l'air.
- 2° L'extraction du mercure par chauffage du cinabre avec de la chaux ou du fer à l'abri du contact de l'air.

Maintenant, nous dirons, relativement au choix du procédé le plus convenable, que, pour des raisons aussi bien économiques qu'hygiéniques, on devra toujours préférer l'extraction du mercure par chauffage du cinabre au contact de l'air à l'extraction de ce métal par chauffage du minerai avec de la chaux ou du fer.

Le chauffage du cinabre au contact de l'air peut être effectué aussi bien dans des fours à cuve que dans des fours à réverbère ou à mouffles. Il permet, lorsqu'on se sert de fours à cuve ou de fours à réverbère, de traiter de grandes quantités de minerai avec une dépense en combustible et en travail comparativement faible. En outre, le travail peut être conduit de façon que les ouvriers ne soient pas incommodés par les vapeurs mercurielles. Mais le procédé présente certains inconvénients : les vapeurs de mercure sont diluées par de l'acide sulfureux, de l'oxygène, de l'azote, ainsi que par des gaz de combustion, lorsqu'on se sert de fours à cuve et de fours à réverbère; en outre, il est difficile de condenser complètement le mercure. Des pertes de métal, résultant de la condensation incomplète, sont par suite impossibles à éviter.

L'extraction du mercure par chauffage du cinabre avec de la chaux ou du fer doit être effectuée dans des cornues. On obtient alors des vapeurs mercurielles concentrées, facilement condensables, mais le procédé offre de nombreux inconvénients : les minerais doivent être pulvérisés, on ne peut opérer qu'avec de petites quantités de minerai, les cornues ne durent qu'assez peu de temps, l'opération exige une grande dépense de combustible et de travail et lors de la vidange des cornues les ouvriers sont incommodés par les vapeurs mercurielles. Si ce procédé fournit un rendement en mercure un peu plus élevé que le premier, il lui est cependant inférieur, à cause des frais élevés de main-d'œuvre qu'il exige, de sorte qu'il ne convient pas en général pour des minerais pauvres. Mais le principal inconvénient, l'action nuisible des vapeurs mercurielles sur la santé des ouvriers, offre une si grande importance qu'en général le procédé ne devrait pas être appliqué. C'est pour cela qu'il a été abandonné dans la plupart

des usines et remplacé par le procédé dont il a été question en premier lieu. Son emploi ne peut être justifié que pour le traitement de très petites quantités de minerais dont la teneur en mercure est très-élevée.

Extraction du mercure par chauffage du cinabre au contact de l'air.

Ce procédé, qui est un procédé par distillation, pourrait être considéré comme un grillage oxydant, par conséquent comme un procédé par combustion, si le corps métallique à extraire n'était pas volatilisé. Il consiste à chauffer le cinabre jusqu'à une température telle que l'affinité de l'oxygène de l'air atmosphérique pour le soufre du sulfure de mercure soit mise en jeu, de façon que le soufre s'oxyde en se transformant en acide sulfureux, en même temps que le mercure est séparé sous forme de vapeurs. Une partie de l'acide sulfureux est, par action de contact, convertie en acide sulfurique. Comme il sera exposé plus loin, le chauffage du cinabre à cette température est effectué de la manière la plus convenable dans des fours à cuve ou des fours à réverbère. C'est pour cela que la vapeur mercurielle dégagée est mélangée non seulement avec les acides du soufre mentionnés, avec de l'azote et l'air atmosphérique en excès, mais encore avec les produits gazeux de la combustion des combustibles, l'acide carbonique, l'oxyde de carbone et la vapeur d'eau.

De ce mélange de corps à l'état de gaz ou de vapeurs, il faut séparer le mercure, qui s'y trouve encore avec cela à l'état surchauffé.

Comme nous l'avons vu, à propos de l'extraction du zinc, métal qui doit également être extrait par un procédé de distillation, la condensation des vapeurs de zinc, qui sont aussi mélangées avec d'autres gaz, est la partie la plus difficile de la fabrication de ce métal. A un degré déterminé de dilution, le zinc ne peut plus en général être séparé à l'état liquide, mais seulement sous forme de poussière, dont une grande partie reste toujours dans les gaz sortant des appareils de condensation. Dans l'extraction du mercure, la condensation du métal constitue aussi la partie difficile de l'opération, par suite du surchauffage du mercure et de la rapidité avec laquelle le courant gazeux doit traverser les appareils de condensation. Cependant la condensation des vapeurs de mercure peut être effectuée plus facilement que celle des vapeurs de zinc, parce que les premières, à cause de la basse température de solidification du mercure (-39°), ne peuvent pas se séparer sous forme de poussière, mais avec un refroidissement suffisant sont maintenues à l'état liquide, et parce que le mercure, à cause de son poids spécifique élevé, peut aussi être séparé sans grandes difficultés de gaz dans lesquels il se trouve à l'état dilué. Toutefois, on ne peut pas empêcher que de petites quantités de mercure, métal qui est volatil même à de basses températures, se dégagent sans se condenser. Avec le travail le mieux conduit, on ne peut pas non plus éviter la transformation du mercure en la matière désignée sous le nom de *stupp* (suie de mercure, noir de mercure, dérivé du mot slave *stupa*, poussière). La *stupp* se dépose dans les appareils de condensation; c'est un mélange de mercure extrêmement divisé, de combinaisons mercurielles, de suie, de produits de la distillation sèche des combustibles et des matières bitumineuses contenues dans les minerais, ainsi que d'autres éléments minéraux de ces derniers. Elle contient jusqu'à 80 p. 100 de mercure. D'après *Paterra*, la formation de la *stupp* serait due à l'enveloppement des particules de mercure

condensé par les sulfates qui se produisent pendant le chauffage du cinabre, ainsi que par les chlorures qui se trouvaient dans les minerais ou qui proviennent des combinaisons chlorées de la cendre, en outre par de la suie, du goudron et de l'ammoniaque formée aux dépens des substances organiques, et la réunion des particules du métal est ainsi empêchée. La majeure partie du mercure peut être retirée de la stupp par les procédés dont il sera question plus loin.

Abstraction faite des inconvénients qui viennent d'être signalés, l'extraction du mercure par chauffage du cinabre au contact de l'air est une des opérations métallurgiques les plus difficiles, dont la conduite exige le plus grand soin et dans laquelle il est impossible d'éviter de grandes pertes en métal et d'empêcher les ouvriers d'être atteints de maladies résultant de l'intoxication mercurielle, et cela : parce qu'il pénètre des vapeurs de mercure dans la maçonnerie des fours et qu'il reste du mercure dans les résidus de la distillation lorsque le travail n'est pas conduit avec soin ; parce que la teneur en mercure des minerais traités est relativement faible ; parce qu'il se forme aux dépens des acides sulfureux et sulfurique des gaz mercurifères de l'eau acide qui agit sur le mercure, ainsi que sur les parties métalliques des appareils de condensation ; parce que le mercure transforme en amalgame les métaux des condensateurs qui ne sont pas ou seulement peu attaqués par l'eau acide et, enfin, parce que les vapeurs doivent, pour empêcher les ouvriers d'être incommodés, être aspirées des fours et des appareils condensateurs au moyen d'exhausteurs.

Les pertes en mercure, qui autrefois s'élevaient jusqu'à 50 p. 100 et plus de la teneur des minerais, ont été réduites dans ces derniers temps à 8 p. 100 et au-dessous, grâce aux améliorations qui ont été apportées dans la disposition et la conduite des fours de distillation et à d'autres perfectionnements : ainsi, on a muni les parois des fours de plaques métalliques et rendu leur sole imperméable, on a donné aux appareils de condensation de meilleures dispositions et dirigé convenablement le mouvement du courant gazeux. Si l'on considère la faible teneur en mercure des minerais (1 à 3 p. 100 en moyenne), la petite quantité de métal que ceux-ci retiennent inévitablement, la formation de la stupp impossible à éviter, l'action de l'eau acide sur le mercure et la volatilité de ce dernier à la température ordinaire, le procédé d'extraction du mercure dans sa phase actuelle de développement, avec une perte de 6 à 8 p. 100, doit être considéré comme un procédé très bien conçu, qui en comparaison des autres procédés métallurgiques ne peut plus être regardé comme un procédé imparfait et encore rudimentaire.

Pour ce qui concerne les *maladies mercurielles*, on a cherché à protéger autant que possible les ouvriers contre l'action nuisible des vapeurs de mercure en adaptant des exhausteurs bien disposés derrière les appareils de condensation ou en aspirant tous les gaz qui autrefois se dégageaient des fours et des condensateurs et faisant passer les gaz sortant dans des cheminées ; on est ainsi arrivé à diminuer dans d'énormes proportions les maladies mercurielles. Cependant, comme le mercure se volatilise même à la température ordinaire et que, d'après *Brame*, sa vapeur s'élève déjà à 1 mètre à 15°, on ne pourra jamais éviter que de petites quantités de mercure soient aspirées et introduites dans le sang par les poumons.

Les vapeurs mercurielles produisent des troubles du système nerveux, de la digestion, des organes du mouvement et de la respiration, des maladies des dents, l'appauvrissement du sang, le scorbut et la scrofule. Respirées en grande

quantité, elles occasionnent la mort. Comme moyens prophylactiques contre les maladies mercurielles, on a recommandé : la propreté, le séjour et le mouvement dans l'air frais, l'ingestion d'aliments acides et l'usage modéré des spiritueux.

*Melsens*¹ a recommandé l'emploi de l'iodure de potassium. Celui-ci rendrait solubles les combinaisons de mercure insolubles absorbées par l'organisme, qui alors s'élimineraient par l'urine.

Les appareils à l'aide desquels le procédé en question est appliqué sont des *fours de distillation avec leurs dispositifs de condensation*.

Les fours de distillation peuvent être des tas, des stalles, des fours à flamme, des fours à cuve et des fours à moufles.

La distillation en *tas* couverts avec couches de combustible intercalées, dans laquelle le mercure est recueilli dans les couches supérieures et la couverture du tas, et qui aurait été pratiquée il y a longtemps, par exemple à Idria², est un procédé extrêmement imparfait, parce qu'il se volatilise du mercure, que les minerais en retiennent d'assez grandes quantités et que le métal pénètre dans le sol. Il ne possède plus actuellement qu'un intérêt historique.

Pour les mêmes raisons que celles qui ont été indiquées pour les tas, les *stalles* ne conviennent pas non plus pour l'extraction du mercure. Elles sont employées exceptionnellement pour le grillage lors du traitement de cuivres gris mercurifères en vue de l'extraction du cuivre et de l'argent. Dans ce procédé, le mercure se condense comme produit secondaire dans les couches supérieures de minerai et est retiré par lavage de celles-ci. A Stefanshütte, dans la Hongrie Supérieure, les cuivres gris mercurifères sont grillés dans des stalles circulaires, par quantités de 50 tonnes, sur un lit de bois recouvert d'une couche de charbon de bois. Le grillage dure 4 semaines. Le mercure obtenu par lavage des couches supérieures de minerai est purifié par distillation.

Les *fours à flamme* sont employés aussi bien pour les minerais en roche que pour le menu.

On se sert de fours à flamme à cuve et de fours à flamme à sole (fours à réverbère).

Dans les *fours à flamme à cuve* pour minerai en roche, la cuve est libre tandis que dans les fours pour le minerai menu elle est munie de plaques inclinées ou de toits. Tous les fours à flamme à cuve pour minerais en roche étaient autrefois à marche *intermittente*.

Actuellement, les fours à flamme à cuve intermittents, dans lesquels on traitait aussi du minerai menu aggloméré au moyen d'une matière agglutinante, sont remplacés dans la plupart des usines par les fours à flamme à cuve continus, qui travaillent beaucoup plus économiquement.

On emploiera exclusivement les *fours à cuve à flamme continus* pour le minerai menu *ne donnant pas de poussière*, parce que leur travail est peu coûteux.

Le minerai descend peu à peu sur les plaques inclinées ou les toits établis dans les cuves, tandis que la flamme parcourt celles-ci de bas en haut.

Pour les minerais en roche, on se servira des fours à cuve à flamme, si l'on dispose de combustibles non carbonisés peu chers et si les combustibles carbonisés (charbon de bois) purs sont à un prix élevé. Si les combustibles carbonisés

¹ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1877, p. 236.

² *Miller, Vortrag auf dem Bergmannstag zu Klagenfurt*, 1893.

ne sont pas chers, on devra préférer les fours à cuve proprement dits (dans lesquels le combustible se trouve en contact immédiat avec les corps à chauffer) aux fours à cuve à flamme continus (parce qu'il se forme moins de stupp).

On ne devra plus en général construire de fours à cuve à flamme à marche intermittente.

Les fours à flamme à sole ou fours à réverbère, qui étaient autrefois fréquemment employés, sont au point de vue économique inférieurs aux fours à flamme à cuve, parce qu'ils exigent plus de combustible et de main-d'œuvre que ces derniers. C'est pour cela qu'on ne les emploie que dans les cas où les fours à flamme à cuve ne conviennent pas, c'est-à-dire lorsqu'on a à traiter du minerai menu tombant facilement en poussière, certaines sortes de stupp et des minerais en morceaux se délitant facilement dans des fours à cuve.

Les fours à cuve proprement dits, dans lesquels le minerai est chargé avec du charbon de bois, ont déjà été employés autrefois (fours de *Höhner*), mais dans ces derniers temps (fours de *Novak*) ils ont subi d'importants perfectionnements et ont remplacé, par exemple, à Idria, les fours à flamme à cuve pour minerais en roches. Ils ne diffèrent pas beaucoup dans leur construction des fours à cuve de grillage pour minerais en roche et, comme il ne se forme que peu de stupp, ils sont à recommander dans les cas où l'on dispose de minerais en morceaux et de combustible carbonisé peu cher (charbon de bois). Les combustibles carbonisés ne donnent que peu de suie, ce qui réduit la formation de la stupp.

Les fours à mouffles étaient autrefois fréquemment employés, mais actuellement ils sont remplacés dans la plupart des usines par des fours à flamme et des fours à cuve.

Les mouffles primitivement en argile, ont été ensuite construits en fer, matière beaucoup plus convenable.

Les fours à mouffles offrent cet avantage, que les vapeurs de mercure ne sont pas, comme cela a lieu avec les fours à flamme et les fours à cuve, étendues et surchauffées par les gaz de la combustion, et elles peuvent alors être facilement condensées et les appareils de condensation n'ont pas besoin d'avoir un aussi grand développement; en bonne marche, le rendement en mercure est aussi un peu plus élevé, parce qu'il se forme moins de stupp. Ces fours ont cependant des inconvénients : ils exigent plus de main-d'œuvre et consomment beaucoup de combustible; en outre, les ouvriers sont beaucoup plus incommodés par les vapeurs mercurielles qu'avec les fours à flamme et à cuve, inconvénient qu'on ne saurait trop faire ressortir. C'est pour cela et aussi parce que, au point de vue économique, les nouveaux fours à flamme ou à cuve sont au moins aussi parfaits que les fours à mouffles, si même ils ne leur sont pas supérieurs, que ces derniers ont disparu dans la plupart des usines.

Pour les raisons qui viennent d'être indiquées, leur emploi n'est pas à recommander.

Appareils de condensation.

Les appareils de condensation doivent être faits avec une matière qui n'absorbe pas les vapeurs de mercure, qui conduise bien la chaleur, à laquelle on puisse donner une forme convenable et qui puisse résister aux vapeurs et aux liquides acides, de même qu'aux vapeurs de mercure.

Cependant on n'a pas encore jusqu'à présent trouvé une matière remplissant toutes ces conditions.

Parmi les matières qui jusqu'à présent ont été employées, le fer est bien un corps bon conducteur de la chaleur et auquel on peut donner la forme convenable, mais il ne résiste pas longtemps aux vapeurs acides; la maçonnerie absorbe des vapeurs de mercure, elle conduit mal la chaleur et est attaquée par l'eau acide; le bois offre assez de résistance, mais c'est un mauvais conducteur de la chaleur; le verre ne pourrait pas être employé seul, mais seulement avec du bois. Jusqu'à présent, c'est le grès qui s'est montré le plus convenable. Ce corps résiste au mercure et aux acides et il peut être préparé assez mince pour qu'on n'ait pas à tenir compte de sa mauvaise conductibilité calorifique. Le grès est employé sous forme de tubes. Indépendamment du grès, on se sert aussi actuellement de toutes les matières dont il a été question, ainsi que d'argile cuite et vernissée. Le fer est protégé contre l'action des vapeurs et de l'eau acide au moyen d'un revêtement de ciment.

La forme que l'on donne aux appareils de condensation est soit celle de conduites tubulaires, soit celle de chambres. L'argile et le grès sont employés sous la forme de cordons tubulaires; on emploie le fer et le bois aussi bien sous la forme de conduites tubulaires que sous celle de chambres, la maçonnerie et le verre sous forme de chambres. Dans beaucoup de cas, il est convenable de combiner la condensation dans des tubes avec la condensation dans des chambres. Le diamètre des tubes, de même que les dimensions des chambres sont limités à des chiffres déterminés, parce que des tubes trop étroits nuisent au tirage, tandis que, avec des chambres trop grandes, l'intérieur du courant gazeux qui les traverse n'est que peu refroidi. Par une combinaison convenable de tubes et de chambres ou de chambres en matières différentes (maçonnerie, fer, bois, verre), ainsi qu'en refroidissant les chambres en maçonnerie à l'aide de caisses en fonte traversées par de l'eau, on est parvenu dans ces derniers temps à réduire à un très faible taux les pertes en mercure résultant d'une condensation imparfaite.

Le tirage dans les fours et les condensateurs, qui est absolument nécessaire, peut être produit par des cheminées tirant bien, en communication avec des fours particuliers, ou par des exhausteurs de différentes sortes (trompes, cagniardelles, ventilateurs). Il doit être assez fort pour que la tension du courant gazeux dans les fours et les condensateurs soit abaissée au-dessous de la tension atmosphérique, afin que des vapeurs mercurielles ne puissent pas sortir de ces appareils. Dans ces derniers temps, on a remplacé avec avantage le tirage par cheminées par l'aspiration produite au moyen de ventilateurs énergiques.

Le mercure est livré au commerce dans des bouteilles en fer, qui sont fermées à l'aide de bouchons à vis. Le poids du mercure d'une bouteille pleine s'élève à Idria et à Almaden à 34,4 kilogr., en Californie (New-Almaden) à 34,7 kilogr. Les petites usines de l'Europe expédient le mercure, comme cela avait lieu aussi autrefois à Idria, dans des sacs en peau de mouton défilée, qui en contiennent chacun 25 kilogr.

Nous allons maintenant, dans les pages suivantes, décrire avec détails les différents fours de distillation et leurs appareils de condensation; nous parlerons ensuite de la conduite du travail et de ses résultats économiques.

Il est rationnel que nous décrivions d'abord l'extraction du mercure dans des fours à flamme, pour nous occuper ensuite de l'extraction de ce métal en fours à cuve et enfin de son extraction en fours à mouffes.

Extraction du mercure en fours à flamme.

Comme on le sait, on distingue des fours à flamme avec laboratoire en forme de cuve, ce sont les fours à flamme à cuve, et des fours à flamme avec laboratoire horizontal allongé, ce sont les fours à flamme à sole ou fours à réverbère.

Dans l'extraction du mercure, on emploie exclusivement des fours à flamme à cuve, pour les minerais en roche dans les cas où les combustibles bruts sont peu chers et les combustibles carbonisés à un prix élevé, pour le minerai menu dans les cas où ce dernier ne donne pas trop de poussière. Les fours à flamme à sole ne trouvent emploi que dans les cas où les minerais ne conviennent pas pour le traitement en fours à flamme à cuve, soit parce que les schlichs se résolvent facilement en poussière, soit parce que les minerais en roche décrépitent et donnent facilement de la poussière.

Extraction du mercure en fours à flamme à cuve.

On distingue des fours à flamme à cuve à travail intermittent et des fours à flamme à cuve à travail continu. Les premiers sont encore actuellement employés, mais, au point de vue économique, ils sont de beaucoup inférieurs aux seconds. C'est pour cela qu'on finira par ne plus se servir que des fours à marche continue.

Extraction du mercure en fours à flamme à cuve intermittents.

L'extraction du mercure dans ces fours était autrefois pratiquée à Idria et aux usines de Redington en Californie, mais comme elle était très coûteuse elle y a été abandonnée. Actuellement, elle est encore usitée sur une grande échelle à Almaden, en Espagne ; elle a été pendant longtemps en usage à New-Almaden en Californie, où elle vient d'être aussi complètement délaissée.

Les fours à flamme à cuve à travail intermittent ne peuvent être employés pour les schlichs que si ceux-ci sont placés dans les fours dans des vases plats (cassettes) ou s'ils ont été moulés en briquettes à l'aide d'une matière agglutinante.

Les fours représentent des cuves avec foyer intérieur ou avec foyer latéral. Les appareils de condensation sont des conduites formées de tubes d'argile renflés emboîtés l'un dans l'autre ou des chambres en maçonnerie.

On emploie pour le chauffage des combustibles non carbonisés (fagots de branches, bois, houille). Le tirage est produit par des cheminées ou, mieux encore, à l'aide d'exhausteurs.

Toute la masse de minerai à traiter est chargée en une seule fois dans les fours ; elle est chauffée par le foyer, jusqu'à ce que la chaleur dégagée par l'oxydation du soufre du cinabre lui permette de continuer à brûler spontanément, et après l'extinction on la laisse se refroidir pendant quelque temps, après quoi on retire les résidus de la distillation, pour faire place à une nouvelle charge.

Fours avec foyer intérieur.

On distingue ces fours, d'après la disposition des appareils de condensation avec lesquels ils communiquent, en *fours de Bustamente*, dont les condensateurs

se composent de conduites formées par des séries de tubes d'argile renflés, emboîtés l'un dans l'autre, désignés sous le nom d'*aludels*, et de chambres établies derrière ces conduites, et en fours d'*Idria*, dont les appareils de condensation consistent en un système de chambres en maçonnerie. Les fours ont 6 m. à 9 m. 50 de hauteur et une section horizontale circulaire ou carrée. Le diamètre des fours avec section horizontale circulaire s'élève à 1 m. 30-2 m., le côté du four à section carrée à 3 m. A l'intérieur du four est établie une voûte perforée, qui sépare le foyer de la capacité distillatrice. Afin d'éviter la pression de la colonne de minerai sur les parois latérales du four, ou pour permettre de placer commodément dans ce dernier des capsules contenant du schlich, on a aussi établi des voûtes à jour dans la cuve au-dessus de celle qui se trouve sur le foyer.

*Four de Bustamente ou four à aludels*¹.

Ce four a été imaginé, en l'année 1633, par le médecin *Lopez Saavedra Barba*, de Huancavelica (Pérou) et introduit à Almaden, en Espagne, en 1646, par *Bustamente*, dont il porte le nom. Malgré les nombreuses controverses dont il a été l'objet, ce four a été jusqu'à présent conservé à Almaden. Dans cette localité, il y a 22 fours *Bustamente*, qui fournissent la presque totalité du mercure qui y est produit. Dans le milieu du seizième siècle, le four fut introduit par *Poll* à Idria, en Carniole, mais les aludels y furent bientôt remplacées par des chambres en maçonnerie, et c'est ainsi que le four de *Bustamente* fut transformé en celui d'*Idria*.

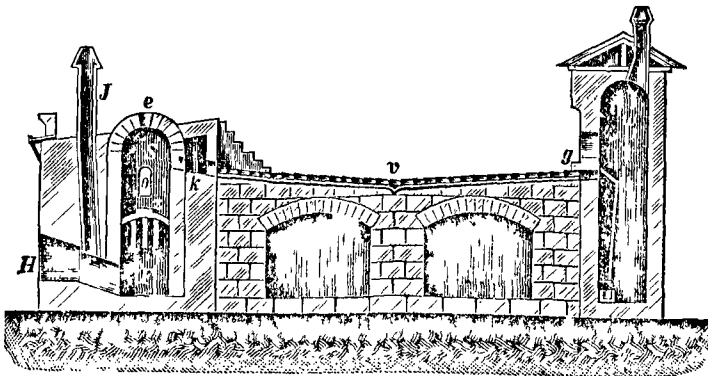


Fig. 189. — Four de Bustamente ou à aludels pour l'extraction du mercure à Almaden; coupe verticale.

La disposition du four *Bustamente* d'Almaden est représentée avec ses appareils de condensation par les figures 189 et 190. Deux de ces fours se trouvent dans un même massif. S est la cuve cylindrique haute de 6 à 8 mètres et dont le diamètre s'élève pour les petits fours à 1 m. 30, pour les grands à 2 mètres. Z est la voûte en briques perforée, au-dessous de laquelle se trouve le foyer F.

¹ Kuss, *Mines et usines d'Almaden*, in *Annales des Mines*, 1878; *État actuel de l'usine d'Almaden*, in *Annales des Mines*, 1887. L. de la Escosura, *Historia del ratamiento metalurgico del azogue en España*, Madrid, 1878. Gandolfi, *Les mines et les usines d'Almaden*, in *Revue universelle des mines et de la métallurgie*, 1889.

Au-dessus de ce dernier est la capacité distillatrice. La cuve est fermée supérieurement par une coupole hémisphérique, dans laquelle est ménagée une ouverture de charge *e*. Le minerai est d'abord chargé dans la capacité distillatrice par l'ouverture latérale *o*, qui est fermée avant la mise en marche du four, et plus tard par l'ouverture *e*, qui est close à l'aide d'un couvercle luté avec de la cendre mouillée. Il est l'embrasure de la chauffe, qui sert aussi pour l'introduction de l'air oxydant. *J* est une cheminée, par laquelle s'échappent les gaz de la combustion qui ne montent pas dans le four. La majeure partie de ces gaz passe à travers les ouvertures de la voûte en briques et monte dans la cuve, avec l'air en excès, en traversant la colonne de minerai. Les gaz de la combustion, ainsi que les vapeurs de mercure et les acides du soufre dégagés dans la cuve, se

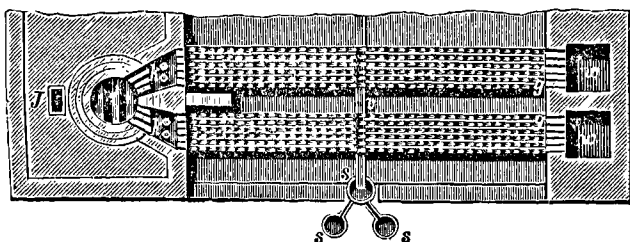


Fig. 190. — Four de Busiamente; coupe horizontale.

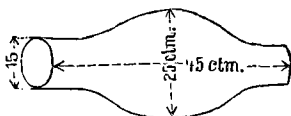


Fig. 191. — Aludel.



Fig. 192. — Aludels emboîtées l'une dans l'autre.

rendent par les six ouvertures *k* (ayant chacune 30 cm. de haut et 10 cm. de largeur) dans les appareils de condensation. Ces derniers se composent de 12 files d'aludels juxtaposées et de 2 chambres *w*, *w*, dans chacune desquelles débouchent 6 files d'aludels. Les aludels, dont une est représentée par la figure 191, sont des tubes en argile renflés, vernissés extérieurement, et ayant 40 à 45 cm. de longueur, 20 à 25 cm. de diamètre au niveau de la partie renflée et 12 à 15 cm. aux extrémités. Le renflement est destiné à retarder le mouvement des gaz, de façon à favoriser la condensation du mercure. 40 à 45 de ces aludels sont, comme le montre la figure 192, emboîtées l'une dans l'autre et forment une conduite tubulaire. Afin d'empêcher le dégagement de gaz aux points de réunion des aludels, ces derniers sont lutés avec soin. Les files d'aludels sont placées parallèlement l'une à côté de l'autre dans des rigoles pratiquées sur deux surfaces convergentes et de façon que les gaz et les vapeurs circulent de haut en bas dans la première moitié de chaque file d'aludels et de bas en haut dans l'autre moitié. Les aludels qui se trouvent sur la moitié descendante du plan qui les

supporte ont à la partie inférieure de leur renflement une ouverture de 2 à 4 mm. de diamètre, par laquelle s'écoule le mercure qui s'y est condensé. Cette ouverture n'existe pas dans les aludels du plan ascendant. Le mercure qui s'écoule par les ouvertures dont il vient d'être question, de même que celui qui est déversé dans les rigoles inclinées lorsqu'on vide les aludels, ce qui a lieu de temps en temps, se rendent tous les deux dans la gouttière inclinée *v* et coule de cette dernière dans les vases *s, s*; de ces vases il se rend, par les tubes en fer *f, f*, visibles sur la figure 193, dans le magasin, où il se rassemble dans des chaudières en fonte graduées, au nombre de deux pour les deux fours qui se trouvent dans le même massif. Des aludels, les vapeurs et les gaz passent dans les chambres de condensation en maçonnerie *w, w* (*h* dans la figure 193), où doivent se liquéfier les vapeurs de mercure non encore condensées. La cloison *g* (fig. 193) a pour but d'allonger le chemin suivi par les vapeurs. Les gaz non condensés s'échappent par la cheminée, munie d'un registre.

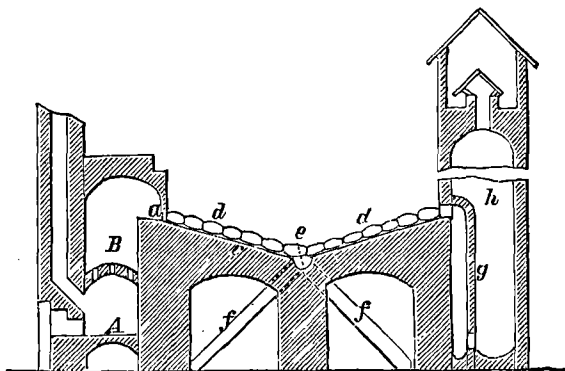


Fig. 193. — Four de Bustamente; coupe verticale montrant les tubes (*f, f*) conduisant au magasin le mercure condensé dans les aludels.

Comme combustible, on employait autrefois à Almaden du bois menu (broussailles, menus branchages), mais actuellement on se sert de houille.

On charge dans les grands fours 12970 kilogr. de minerai, dans les petits 8840 kilogr. On ajoute en outre dans chaque four 1500 kilogr. de minerai menu moulu en briquettes (*bolás*).

A Almaden, on distingue 4 sortes de minerais : le *metal* (minerai riche), le *requiebro* (minerai de richesse moyenne), le *china* (minerai pauvre) et le *vacisco* (minerai menu).

D'après *Escosura*, ces différentes sortes de minerais offrent la composition moyenne suivante :

| | Metal. | | Requiebro. | | China. | | Vacisco. | |
|---------------------------------|--------|-------|------------|-------|--------|-------|----------|------|
| | I. | II. | I. | II. | I. | II. | I. | II. |
| Cinabre | 29,1 | 21,2 | 13,3 | 10,02 | 1,2 | 0,86 | 5,1 | 2,8 |
| Pyrite de fer . . | 2,2 | 2,0 | 2,0 | 1,90 | 2,1 | 2,80 | 12,3 | 1,5 |
| Substance bitum ^{se} . | 0,6 | 1,0 | 1,0 | 1,20 | 3,4 | 0,90 | 4,6 | 0,7 |
| Gangue | 67,5 | 74,8 | 82,1 | 76,50 | 90,2 | 93,50 | 77,5 | 93,3 |
| TOTAL | 99,4 | 99,0 | 98,8 | 98,90 | 98,7 | 98,06 | 99,5 | 98,3 |
| Mercure | 25,5 | 18,28 | 11,47 | 8,64 | 1,03 | 0,75 | 4,40 | 2,41 |

Avant de charger le minerai, on place sur la voûte en briques perforée une couche de 0 m. 60 de morceaux de quartz ou de minerai pauvre (*solera pobre*), dont les fragments ont une grosseur telle que la flamme du combustible puisse facilement la traverser. Sur cette couche, on dépose des minerais moyennement riches (*requiebro*) et des minerais pauvres (*china*); ces deux sortes de minerais doivent former les deux tiers de la charge totale; on charge ensuite du minerai riche (*metal*), puis des tessons de vieilles aludels, des briquettes de minerai menu (*vaciscos*) et des résidus de stupp. Le chargement d'un four est fait par 3 hommes en 1 heure 1/2 à 2 heures. Lorsque la charge est complète, on ferme les deux ouvertures de chargement et l'on allume le combustible dans le foyer. Tandis que, autrefois on employait des menus branchages et des broussailles, on se sert actuellement de houille, qui est brûlée sur une grille. Au bout de 4 à 5 heures, le premier mercure apparaît dans les aludels antérieures. Après 10 à 12 heures de chauffe, la colonne de minerai a acquis une température suffisante pour que la chaleur nécessaire pour la continuation de l'opération soit fournie par la combustion du soufre du cinabre et de la pyrite. On arrête alors le chauffage. L'air qui produit l'oxydation du soufre s'échauffe à 200-300° en traversant la maçonnerie en briques de la voûte perforée et les masses stériles qui reposent sur cette dernière. Les minerais brûlent pendant 43 à 44 heures, temps pendant lequel le mercure distille sans interruption. Après cette seconde période (*brasa*), on laisse refroidir pendant 18 heures environ les masses qui se trouvent dans le four. Afin de favoriser le refroidissement, on ouvre les portes du foyer et les portes de chargement. A la fin de la période de refroidissement, on retire du four les résidus de la distillation, opération qui demande environ 2 heures. Les résidus étant extraits, on charge le four à nouveau.

Une chauffe dure en tout environ 3 jours (de 24 heures), soit 10 heures pour la période de chauffage, 44 heures pour la période de distillation et 18 heures pour le refroidissement.

La consommation de combustible s'élevait autrefois pour une charge à 2200-2500 kilogr. de bois. Maintenant que l'on emploie de la houille, un grand four exige pour une charge (12970 kilogr. de minerai en roche et 2500 kilogr. de menu) 900 kilogr. de combustible et un petit four (8840 kilogr. de minerai en roche et 1500 kilogr. de menu) 700 kilogr.

Relativement à la température qui règne dans les appareils de condensation, on a trouvé, d'après *Kuss*, que la plus haute température dans les premières aludels s'élève à 245-260° et qu'elle est atteinte au bout de 40 heures, que dans la dixième aludel (comptée à partir du four) elle s'élève à 105° et qu'elle est atteinte après 48 heures, que dans les aludels moyennes elle s'élève à 50° et est atteinte au bout de 52 heures, et qu'enfin dans les dernières aludels de chaque série elle s'élève à 29° et est atteinte au bout de 52 heures.

Les aludels qui se trouvent sur la moitié du plan touchant immédiatement au four sont débarrassées tous les mois du mercure et de la stupp qu'elles renferment, celles de l'autre moitié tous les deux mois seulement. Dans ce but, on enlève le lut et ayant relevé les aludels on les tient perpendiculairement au-dessus des rigoles inclinées où elles se trouvaient, afin que le mercure qu'elles renferment puisse s'écouler dans ces dernières; à l'aide de brosses, on fait ensuite tomber la stupp, que l'on réunit en tas et de laquelle on extrait la majeure partie du mercure qu'elle renferme, comme il sera indiqué ultérieurement. Les résidus fournis

par le traitement de la stupp sont moulés en briquettes avec du minerai menu et traités dans les fours qui viennent d'être décrits.

Relativement aux pertes en mercure les avis sont partagés ; elles oscilleraient entre 4,41 et 25 p. 100¹. *Langer*², se servant de la nouvelle méthode d'essai, a trouvé que la perte en mercure s'élevait en moyenne à 20 p. 100.

Comme on l'a déjà dit, le four à aludels n'est en usage dans aucune autre localité. Il n'est pas besoin de faire remarquer que le travail intermittent est inférieur au travail continu. Mais les appareils de condensation, les aludels avec les chambres qui s'y rattachent, sont l'application d'un principe, qui dans ces derniers temps, bien que sous une forme différente, a été reconnu exact. C'est d'après ce principe qu'ont été établis les récents et les meilleurs dispositifs de condensation d'Idria, lesquels se composent de tubes en grès, derrière lesquels se trouvent des chambres en bois.

Four d'Idria.

Ce four ne se distingue du four de *Bustamente* que par la disposition des appareils de condensation, qui ici ne sont pas des aludels, mais des chambres en maçonnerie revêtues intérieurement de ciment. Il y a 6 à 8 de ces chambres de chaque côté du four. Les gaz et les vapeurs sortent par suite des deux côtés de la cuve du four. Ce four a été établi à Idria par *v. Leitner*, en 1787 et, modifié à plusieurs reprises, il y a été en activité jusqu'en 1870. En 1806 il a été introduit, par *Larranaga* à Almaden, où il est encore actuellement en usage à côté des fours *Bustamente*.

A Idria, les fours primitifs ont été reconstruits en l'année 1825 (*Mitter*, loc. cit.) et établis dans des massifs en contenant un ou plusieurs. Les fours doubles reçoivent le nom de *fours Franz*, les fours réunis par quatre dans un même massif celui de *fours Léopoldi*.

La disposition du *nouveau four Léopoldi*, à Idria, est mise en évidence par les figures 194 et 195. Dans ces figures, les chambres de condensation ne sont représentées que d'un seul côté.

Le four a une section horizontale carrée (3 m. de côté) et possède deux voûtes perforées en briques. Sur l'inférieure *a* reposent les minerais en roche, tandis que la supérieure *b* sert pour recevoir le minerai menu chargé dans des écuelles en argile ou en fonte (cassettes). On employait aussi quelquefois des fours avec 3 voûtes perforées dans la cuve. Sous la voûte inférieure se trouve le foyer avec la grille *c*. *w* sont les canaux abducteurs, au nombre de 6 de chaque côté du four. Le fond des chambres de condensation est incliné d'un côté, afin que le mercure condensé puisse s'écouler vers une rigole établie de ce côté des chambres et par laquelle le métal se rend au magasin. De la dernière chambre de condensation, les gaz passent par les canaux *y* et *x* dans la cheminée.

La disposition d'un ancien four double avec 3 voûtes perforées dans la cuve est mise en évidence par les figures 196, 197 et 198 (la cuve est représentée dans

¹ L. de la Escosura, *Historia del ratamiento metalurgico del azogue en España*, Madrid, 1878. (*Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1879, p. 448.) — Kuss, *Mines et usines d'Almaden*, in *Annales des mines*, 1878 ; *Etat actuel de l'usine d'Almaden*, in *Annales des Mines*, 1887.

² *Beschreibung des Quecksilberwerkes Almaden*, in *Berg- und Hüttenm. Jahrb. der Berg-Akademien Leoben, Przibram und Schemnitz*, 1879.

la figure 198 à une échelle un peu plus grande que dans les figures 196 et 197). Les plus gros minerais en roche sont chargés sur la voûte inférieure x, x , les minerais de moyenne grosseur sur la voûte moyenne y, y et sur la

Fig. 194. — Nouveau four Léopoldi (Idria) ; coupe verticale.

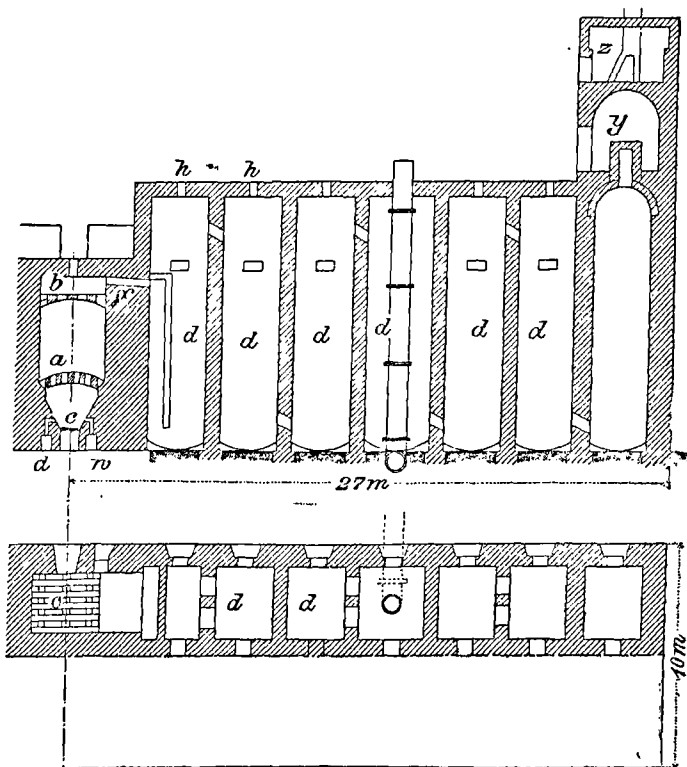


Fig. 195. — Nouveau four Léopoldi (Idria) ; coupe horizontale.

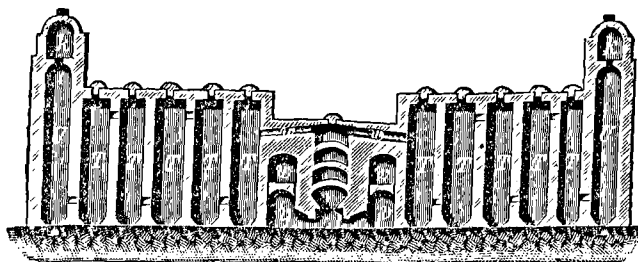


Fig. 196. — Ancien four double d'Idria avec ses chambres de condensation ; coupe verticale.

voûte supérieure on place les caissettes contenant le schlich. w, w sont les ouvertures (au nombre de six de chaque côté) par lesquelles sortent les gaz et les vapeurs et T, T les condensateurs avec lesquels elles sont en communication. De

la dernière chambre U, qui est plus haute que les autres, les gaz se rendent dans le canal k, qui les conduit dans la cheminée. Sur les longs côtés des systèmes de chambres se trouvent des rigoles r, r, qui reçoivent le mercure rassemblé sur le fond incliné des différentes chambres et le conduisent au magasin. V et W sont des canaux voûtés, par lesquels l'air pénètre dans la cuve, c'est-à-dire arrive au combustible. Dans ces fours, on ne traitait parfois que des schlichs contenus dans des cassettes; ils renfermaient chacun 1 800 cassettes avec 20 kilogr. de schlich.

Dans les fours en question on chauffait d'abord pendant 10 à 12 jours, puis on les abandonnait à eux-mêmes pendant 5 à 6 jours, après quoi on procédait à l'extraction des résidus de la distillation. La charge par four s'élevait à 49-58 tonnes. Avec une teneur en mercure des minerais de 3,26 p. 100, le rendement était de 2.36 p. 100. Il était plus faible que dans les fours à aludels, mais les frais de traitement étaient moins élevés.

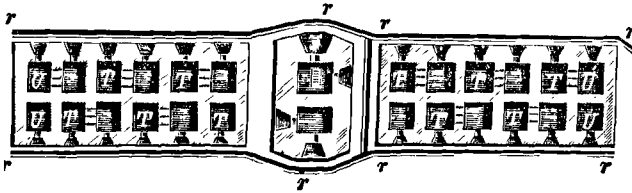


Fig. 197. — Ancien four double d'Idria ; coupe horizontale.

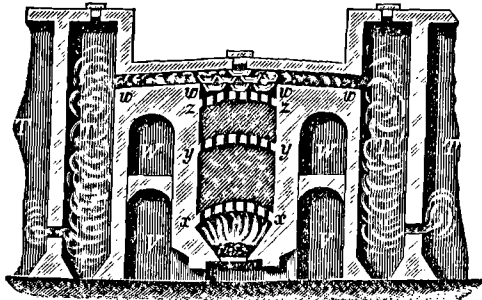


Fig 198. — Ancien four double d'Idria ; coupe verticale montrant le four en activité.

Actuellement, il y a encore à Almaden deux fours d'Idria en activité. Chaque four a une hauteur de 7 m. 50, une section horizontale circulaire et un diamètre de 3 m. Comme dans les fours à aludels, il n'y a également ici qu'une seule voûte perforée. La capacité distillatrice a dans sa partie supérieure 5 ouvertures de chaque côté, par lesquelles les gaz et les vapeurs passent dans les chambres de condensation, au nombre de 6 de chaque côté. La dernière chambre est, comme dans les fours d'Idria, plus haute que les autres et agit comme cheminée. Du reste, les chambres, dont le fond et les parois sont rendus imperméables au moyen de ciment de Portland, offrent la même disposition que celles des fours d'Idria décrites précédemment.

La charge de ces fours est double de celle des fours *Bustamento*; elle s'élève à 27,2-28,75 tonnes de minerai.

Les travaux que nécessite le chargement du four sont les mêmes que pour le four *Bustamente*. Le chargement dure un jour, on chauffe ensuite pendant un jour et les deux jours suivants la distillation est entretenue par la chaleur de combustion du soufre contenu dans le minerai. Vient ensuite la période de refroidissement qui est d'un jour et enfin il faut encore un jour pour l'extraction des résidus de la distillation et de la cendre du combustible. Avec le chargement et l'extraction des résidus, il faut donc six jours pour une distillation, pendant laquelle on consomme 4,2 à 4,5 tonnes de bois.

La stupp est dépouillée par frottement dans les chambres de condensation de la plus grande partie du mercure qu'elle renferme. Les résidus de cette opération sont agglomérés en briquettes avec du minerai menu et traités dans les fours de distillation.

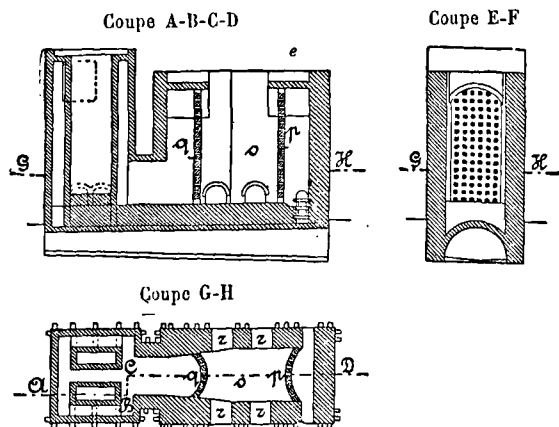


Fig. 199, 200 et 201. — Ancien four à foyer extérieur de Redington et de New-Almaden (Californie).

Dans ces fours, d'après les expériences effectuées à Almaden, les pertes en mercure sont plus élevées que dans les fours *Bustamente*. Le rapport des pertes dans les deux fours serait comme 6,2 (four d'Ildria) à 4,41 (four *Bustamente*); mais comme il a été déterminé d'après l'ancienne méthode d'essai (essai dans des cornues avec de la chaux), on ne peut pas le considérer comme absolument exact. Mais il est certain que le travail des fours d'Ildria est moins coûteux que celui des fours *Bustamente*¹.

A Ildria, où le four s'était montré meilleur que celui de *Bustamente*, il est vra avec des minerais qui étaient plus pauvres en mercure que ceux d'Almaden (Ildria, 3 à 4 p. 100 Hg, Almaden, 7 à 10 p. 100 Hg), il a été abandonné en 1870 et remplacé par les fours à flamme continus travaillant mieux et plus économiquement que les nouveaux fours à cuve.

Fours avec foyer extérieur.

Des fours de cette espèce étaient autrefois très employés aux usines de Redington, près Knoxville et de New-Almaden, en Californie², mais ils y ont été remplacés par de nouveaux dispositifs. Le dernier des fours de cette espèce était

¹ Langer, *loc. cit.*

² Egleston, *Metallurgy of Silver, Gold and Mercury*, t. II, p. 814.

encore mis de temps en temps en activité à New-Amalden en l'année 1889, mais il est probable qu'actuellement il a disparu. Dans ces fours, deux parois opposées de la cuve étaient perforées. Sur l'un des côtés (en dehors de la cuve), se trouvait le foyer. Les gaz du feu pénétraient par les ouvertures de l'un des côtés dans la cuve remplie de minerai et par les canaux horizontaux ménagés dans la colonne formée par ce dernier (par conséquent horizontalement), ils arrivaient au côté opposé, pour pénétrer par les ouvertures de ce côté dans les chambres de condensation. Celles-ci étaient disposées comme les chambres des fours d'Ildria; seulement, elles ne se trouvaient que d'un seul côté du four et elles étaient en plus grand nombre (18 à 22) et se terminaient par une tour en maçonnerie, qui de son côté était en communication, au moyen d'un canal, avec un ventilateur de *Guibal*.

On traitait dans ce four aussi bien du minerai en roche que du menu moulé en briquettes.

La disposition du four est mise en évidence par les figures 199, 200 et 201. *o* est le four à cuve proprement dit. *p* et *q* sont les parois opposées en briques, qui sont perforées dans toute leur hauteur pour le passage des gaz du foyer. Elles sont bombées, afin de pouvoir mieux résister à la pression latérale du minerai. Le foyer à grille est placé dans l'espace qui se trouve derrière la paroi latérale *p*. Par les ouvertures de celle-ci, les gaz du foyer pénètrent dans la cuve et se rendent, avec les vapeurs d'acide sulfureux et de mercure, en traversant la paroi *q*, dans les appareils condensateurs. Le passage des gaz à travers la colonne de minerai est rendu possible au moyen des canaux que l'on a eu soin de ménager dans celle-ci vis-à-vis des ouvertures des parois du four. Lorsqu'on traite des minerais en roche, on obtient ces canaux en disposant convenablement les morceaux. Lorsqu'on traite simultanément des minerais en roche et des briquettes de menu (*adobes*) ou des briquettes seules, les canaux sont faits avec ces briquettes. Les canaux ont dans la partie supérieure de la colonne de minerai une section plus faible que dans la partie inférieure, afin que les flammes soient forcées de traverser le four horizontalement. Les minerais sont descendus dans le four par le gueulard à l'aide de paniers. Les résidus de la distillation sont retirés par les ouvertures *z*, *z*. La colonne de minerai est recouverte supérieurement avec du vieux fer, de la paille et de l'argile limoneuse. Dans la première chambre de condensation, se trouvent deux petites chambres pour la dessiccation des minerais. Elles sont ouvertes à leur extrémité supérieure et munies chacune à leur extrémité inférieure de deux ouvertures pour retirer les minerais desséchés. Le four a 5 m. 49 de hauteur, 2 m. 74 de largeur et 3 m. 66 de longueur. L'ouverture par laquelle les gaz et les vapeurs pénètrent dans la première chambre de condensation est haute de 2 m. 133.

La charge s'élève à 90-100 tonnes; les anciens fours contenaient des charges de 50 à 70 tonnes.

Le chargement dure 1 jour et exige 8 hommes. Lorsque le four a été convenablement fermé, on chauffe pendant 4 jours 1/2. La condensation du mercure commence au bout de 14 à 16 heures de chauffage et est terminée au bout de 4 jours 1/2. On laisse ensuite refroidir le four pendant 3 jours 1/2, temps pendant lequel les portes du foyer sont ouvertes. Au bout de ce temps, on enlève la couverture et l'on retire les résidus de la distillation par les ouvertures *z*, *z*. Le chauffage exige 1 homme pour une journée de 12 heures. La vidange du four dure 1 jour et exige 4 hommes.

En un mois, on peut traiter trois charges. Pour 100 tonnes de minerai on employait 18 cordes de bois (1 corde = 128 pieds cubes anglais = 3,625 m. cubes). Par tonne de minerai, on retirait en moyenne 1,873 bouteille de mercure.

En Californie, les fours en question sont remplacés par les fours à flamme à cuve continus, dont le travail est beaucoup moins coûteux et qui n'exigent pas l'agglomération du menu.

Extraction du mercure en fours à flamme à cuve continus.

Parmi les fours de cette espèce, nous devons mentionner les fours d'*Exeli*, de *Langer*, de *Gascue* et *Rodriguez*, de *Knox*, les fours de *Hüttner* et *Scott*, le four de *Livermore* et le four à cascade de *Czermak* (Idria). Les fours d'*Exeli* et de *Langer* sont disposés pour le traitement de minerais en roche. Les fours de *Hüttner* et *Scott* (four à tierra et four à granzita), ainsi que le four à cascade d'Idria et le four de *Livermore* sont destinés au traitement de minerai menu. Le four de *Knox* peut traiter aussi bien des minerais en roche, que des mélanges de ces derniers et de menu, mais à la condition que celui-ci ne se trouve dans le mélange que dans certaines proportions.

Parmi les fours à minerai en roche, les fours d'*Exeli*, de *Langer* et de *Gascue* et *Rodriguez* donnent de bons résultats. Le four de *Knox*, qui a été employé pendant un certain temps en Californie avec prédilection, n'est plus maintenant en activité que dans une seule usine. Tous les fours à menu mentionnés, parmi lesquels les fours de *Hüttner* et *Scott*, ainsi que le four de *Livermore* ont été imaginés en Californie, sont actuellement en usage dans différentes usines et fournissent des résultats satisfaisants.

Fours pour minerais en roche.

Four d'*Exeli*.

Ce four a été établi en 1872 à Idria par *Exeli*¹. Il représente un four à cuve à flamme établi isolément, avec trois foyers extérieurs et qui est entouré d'un blindage en fer, afin d'empêcher les pertes de mercure par la maçonnerie dont il est formé. Il y a aussi au-dessous de la sole du four une plaque de fer.

La disposition du four proprement dit est mise en évidence par les figures 202 et 203. S est la cuve, avec trois foyers à grille *a*, au-dessous desquels se trouvent trois ouvertures *b* pour l'extraction des résidus de la distillation. Les résidus extraits par ces ouvertures se refroidissent dans l'espace *c*, qui sert en même temps de cendrier, en abandonnant leur chaleur à l'air de la combustion arrivant au-dessous de la grille. Lorsqu'on veut extraire du four les résidus de la distillation, on introduit les instruments nécessaires, par les portes *d*, dans les ouvertures *b*. Le chargement est effectué à l'aide d'une trémie avec cône et fermeture hydraulique. Les vapeurs passent par le tube *e* dans les appareils de condensation. Les foyers sont disposés pour le chauffage au bois. La cuve est haute de 4 mètres, elle a supérieurement 1 m. 90 de diamètre, et inférieurement 1 m. 30. Les grilles ont chacune 86 cm. de longueur et 32 cm. de largeur.

Les appareils de condensation sont des tubes soudés en fonte, de 48 cm. de

¹ *Das K. K. Quecksilberbergwerk Idria in Krain. Festschrift*, etc. Wien 1881.

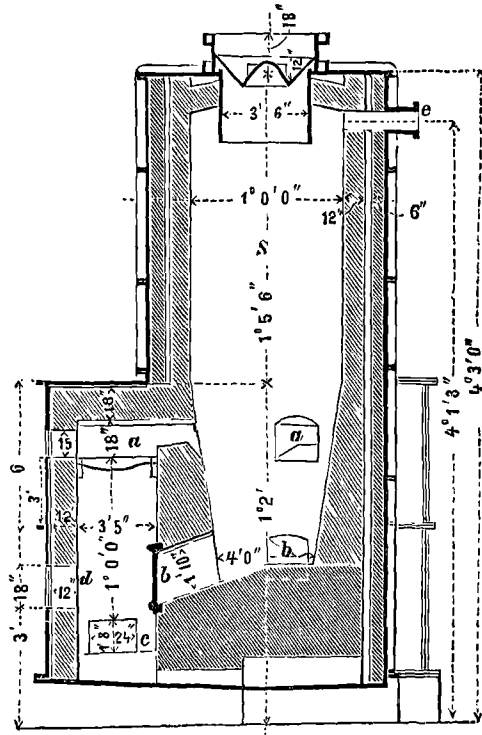


Fig. 202. — Four d'Exeli ; coupe à travers la cuve et l'un des foyers. (Idria.)

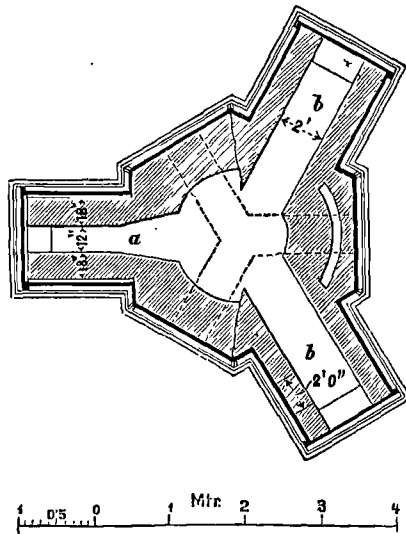


Fig. 203. — Four d'Exeli ; coupe horizontale. (Idria.)

diamètre, dont le dernier est en communication avec des chambres de condensation. Leur disposition est représentée par les figures 204 et 205. *g, g* sont les

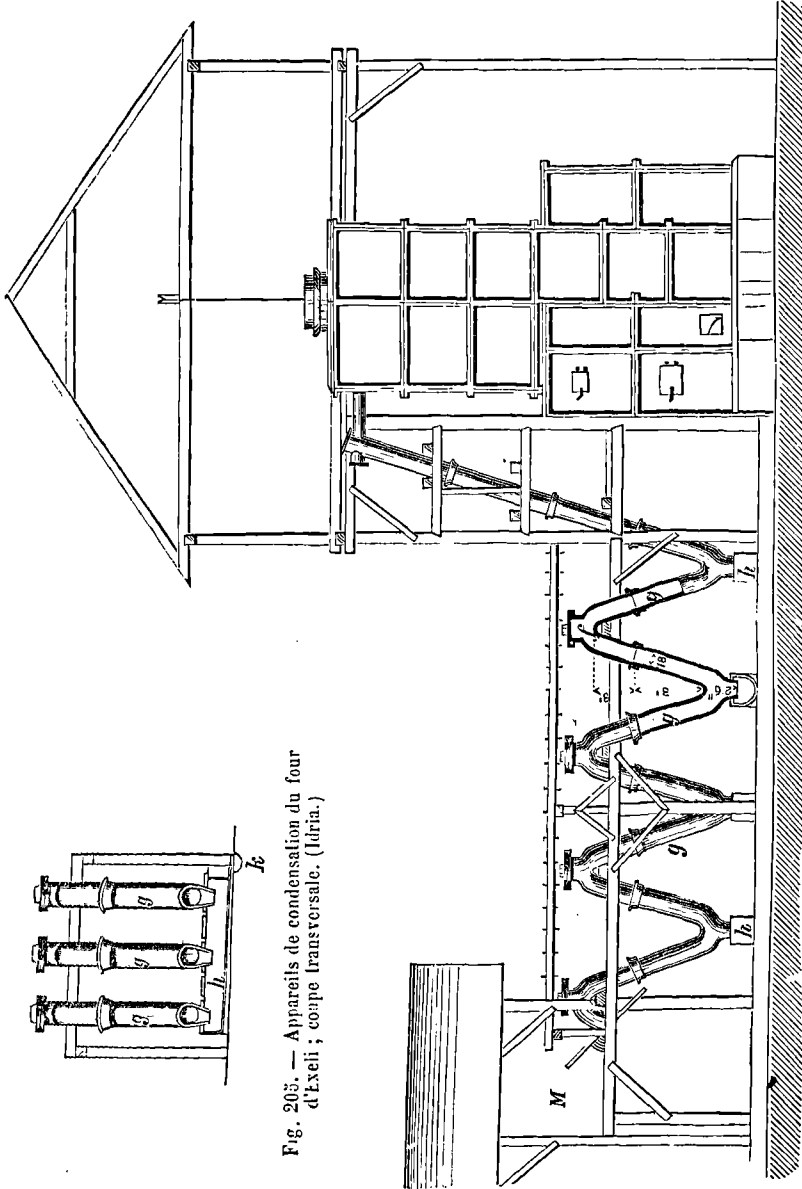


Fig. 203. — Appareils de condensation du four d'Exeli; coupe transversale. (Idria.)

Fig. 204. — Appareils de condensation du four d'Exeli; élévation latérale. (Idria.)

tubes, dont trois systèmes sont placés l'un à côté de l'autre. Les pointes des branches inférieures sont ouvertes et plongent dans des caisses *h, h*, remplies

d'eau et de 48 cm. de largeur. Le mercure condensé se rassemble dans ces caisses et s'écoule ensuite dans une chaudière en fer couverte. Pour enlever la stupp adhérente aux parois des tubes, on râcle celles-ci à l'aide d'un disque muni d'un manche et que l'on introduit dans les tubes par l'extrémité supérieure des branches, après avoir enlevé le couvercle qui les ferme; la stupp tombe dans les caisses *h, h*.

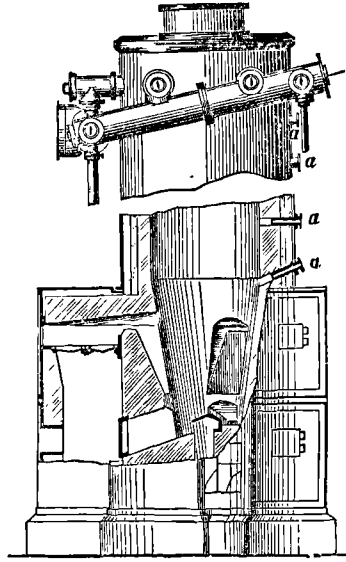


Fig. 206. — Four d'Exeli de New-Almaden (Californie) ; coupe verticale.

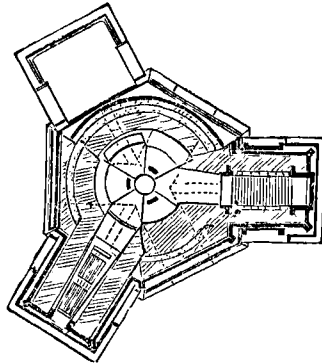


Fig. 207. — Four d'Exeli de New-Almaden ; coupe horizontale.

Dans ce four, on traitait des minerais qui ne passaient plus à travers un tamis avec mailles de 20 mm. de largeur. La teneur en mercure de ces minerais s'élevait à 0,2-0,8 p. 100. En 24 heures, on passait 14,4 tonnes de minerai, avec une consommation de 2,887 m. cubes de bois de chauffage mélangé. Les résidus de

la distillation contenaient 0,002 p. 100 de mercure. La perte en métal s'élevait à 8,97 p. 100.

A Idria, on a plus tard transformé ces fours, en murant les foyers, en fours à cuve proprement dits, dans lesquels le combustible (charbon de bois) est chargé dans la cuve du four avec le minerai.

Par suite de la position inclinée des tubes en fonte d'un condensateur d'*Exeli*, l'eau acide qui s'y condensait coulait dans la moitié inférieure des tubes, qui était ainsi rapidement détruite. C'est pour éviter cet inconvénient que *Czermak* employa, à la place des tubes inclinés, des tubes verticaux, cimentés intérieurement, dont les extrémités inférieures étaient placées dans des caisses en fer également protégées par du ciment (caisses à stupp).

Ce condensateur a été remplacé par le nouveau dispositif de *Czermak*, qui en disséminant les vapeurs dans plusieurs séries de tubes en grès plats et étroits applique le principe de la condensation superficielle.

C'est pour cela que maintenant, à Idria, on substitue aux tubes en fer devenus défectueux des tubes en grès vernissés.

A *New-Almaden, en Californie*, il y a en activité deux fours *Exeli*. Ils y ont été établis dans les années 1874 et 1875. La disposition du four érigé le premier est mise en évidence par les figures 206 et 207. La cuve a¹ intérieurement une hauteur totale de 5 m. 94. Son diamètre s'élève dans la partie supérieure, jusqu'à 3 m. 50 à partir du gueulard, à 1 m. 67. Dans la partie inférieure qui lui fait suite et a 2 m. 40 de haut, elle se rétrécit à partir de la hauteur indiquée et n'a plus au niveau de la sole que 1 m. 22 diamètre. La chemise est en tôle à chaudière de 3 mm. 2 d'épaisseur. Cette chemise entoure d'abord une cuve en briques ordinaires et ensuite la cuve proprement dite en briques réfractaires, qui est séparée de la première par un petit intervalle. La partie inférieure de la cuve, dans laquelle se trouvent les foyers et les ouvertures pour l'extraction des résidus, est entourée de plaques de fonte. La sole de la cuve, c'est-à-dire la partie inférieure de celle-ci repose sur une plaque de fonte dont la face supérieure est légèrement excavée en forme de cône et sur laquelle coule le mercure devenu libre, pour tomber ensuite dans un vase collecteur placé au-dessous du milieu de la plaque. Le gueulard de la cuve est fermé jusqu'à l'appareil de chargement au moyen d'une plaque de fonte circulaire. L'appareil de chargement est semblable à celui qui a été décrit précédemment à propos du four *Exeli* d'Idria. Lorsqu'on charge le four, on laisse au-dessous du gueulard un espace vide de 914 mm. de hauteur. Dans cet espace se rassemblent les vapeurs qui se dégagent pendant la distillation ; celles-ci passent ensuite dans des tubes en fonte de 305 mm. de diamètre, qui sont au nombre de 6 dans le four le premier construit et de 3 seulement dans le four construit plus tard ; de ces tubes, elles pénètrent, par un tube collecteur, incliné de 10° et de 54 cm. de diamètre, dans les appareils de condensation. Tous les tubes en question sont munis d'ouverture de nettoyage permettant l'extraction de la stupp. Afin de pouvoir observer la marche de la distillation, la cuve est munie à quatre niveaux différents de 12 regards *a, a*.

Les appareils de condensation se composaient autrefois de chambres en maçonnerie, d'un condensateur de *Fiedler* et de condensateurs en verre et en bois de *Fiedler-Randol*.

¹ Egleston, *loc. cit.*

Les chambres en maçonnerie, dont il y avait deux pour chaque four, avaient 8 m. 40 de hauteur, 8 m. 40 de longueur et 5 m. 40 de largeur. Chacune d'elles était divisée au moyen d'une cloison en deux compartiments.

De ces chambres, les gaz passaient dans un *condensateur de Fiedler*, dont la disposition est représentée par les figures 208 et 209. Cet appareil consiste en une caisse rectangulaire en fonte de 3 m. 20 de longueur et 1 m. 68 de hauteur et de largeur, dont le couvercle a la forme d'un toit plat. Au moyen de trois

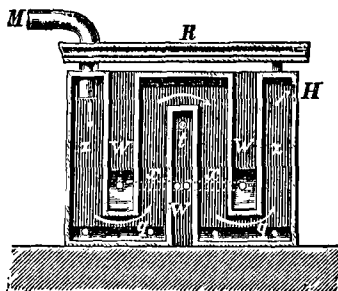


Fig. 208. — Condensateur de Fiedler ; coupe longitudinale.

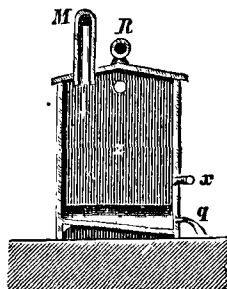


Fig. 209. — Condensateur de Fiedler ; coupe transversale.

cloisons creuses en fer W, W, W, dans lesquelles circulait de l'eau, la caisse était divisée en 4 compartiments x, x , ayant chacun un fond incliné. La première et la dernière de ces cloisons étaient ouvertes supérieurement. L'eau pénétrait par le tube R dans les cloisons creuses, qui communiquaient entre elles par de petits tubes x, x , et les traversait, pour sortir échauffée par l'ouverture t . Le toit en fer et les parois latérales de la caisse étaient aussi refroidis par le tube R. Les gaz pénétraient dans la caisse par le tube M, traversaient ses compartiments et en sortaient par H. Les produits de la condensation sortaient par les tubes q, q . Malgré son bon fonctionnement, ce dispositif a, d'après *Egleston*, été rejeté, parce qu'il gênait la circulation des gaz et des vapeurs et que le fer le composant était très fortement attaqué par les vapeurs acides condensées.

Les anciens condensateurs en verre et en bois, dans lesquels passent les gaz et les vapeurs au sortir du condensateur de *Fiedler*, sont mis en évidence par les figures 210, 211 et 212. Ce sont des chambres rectangulaires en bois, dans les parois desquelles sont fixées sans mastic un grand nombre de plaques de verre. Au moyen de cloisons, ces chambres sont partagées en 4 compartiments, par

lesquels passent les gaz et les vapeurs. Ces derniers entrent en A et sortent en B. Le fond est incliné vers les deux côtés longs, afin que les produits de la condensation puissent s'écouler facilement. Ces condensateurs ont été aussi rejetés pour les fours d'*Exxeli*. Mais ils ont été conservés pour les fours destinés au traitement du menu.

Actuellement, les appareils de condensation se composent de chambres en maçonnerie et de tubes en fer refroidis. Des chambres en maçonnerie mentionnées précédemment, les gaz passent dans deux systèmes de tubes en fer refroidis.

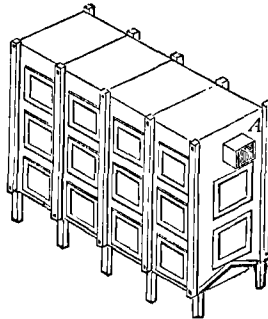


Fig. 210. — Condensateur de Fiedler-Randol ; vue extérieure.

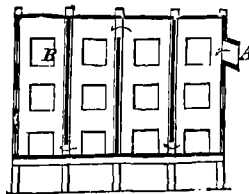


Fig. 211. — Condensateur de Fiedler-Randol ; coupe longitudinale.

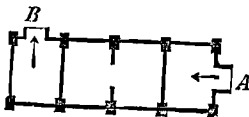


Fig. 212. — Condensateur de Fiedler-Randol ; coupe horizontale.

dis et ensuite dans une série d'autres chambres en maçonnerie. De la dernière chambre, ils se rendent, par une conduite en bois, dans une tour, et ensuite par une autre conduite également en bois, dans canal collecteur commun à une série de fours et duquel ils sont aspirés par un ventilateur de *Guibal*.

La disposition d'un condensateur à tubes en fer très efficace est représentée par la figure 213¹. De la chambre en maçonnerie communiquant avec ce condensateur, les gaz et les vapeurs pénètrent par trois tubes en fer inclinés de 20°, ayant chacun 0 m. 0047 d'épaisseur, 0 m. 558 de diamètre et 5 m. 740 de lon-

¹ Egleston, *loc. cit.*

gueur, dans trois systèmes tubulaires correspondants ayant la forme représentée par la figure. Ces systèmes de tubes se trouvent dans une caisse en bois de 3 m. 048 de longueur, 3 m. 048 de profondeur et 1 m. 981 de largeur. Les tubes sont en fonte et ils sont enveloppés par de l'eau, qui pénètre dans la partie inférieure de la caisse et sort de celle-ci, après s'être échauffée, par sa partie supérieure. Les tubes ont un diamètre de 0 m. 538 et une épaisseur de 0 m. 019. Le tube incliné qui se trouve au fond de la caisse sert à recevoir les produits de la condensation. Ces produits (mercure, stupp) peuvent être évacués par le petit tube *r* adapté à l'extrémité inférieure du tube incliné. Ils coulent d'abord sur une plaque *p* garnie de caoutchouc, sur laquelle la stupp est retenue, et ensuite dans un vase *Z*, où se rassemble le mercure, tandis que les eaux acides passent par dessus le bord du vase. Les tubes verticaux, de même que le tube incliné sont

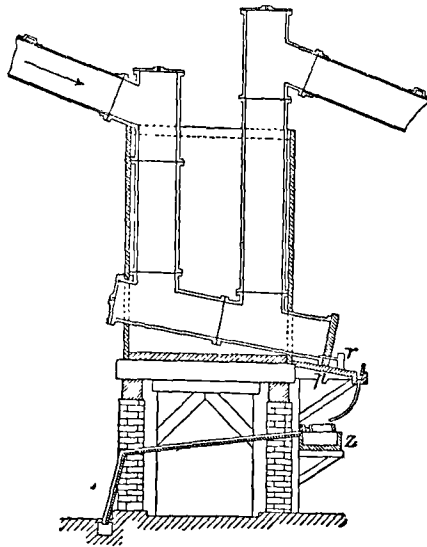


Fig. 213. — Condensateur tubulaire.

munis de couvercles à vis, que l'on enlève lorsqu'il s'agit de faire tomber la stupp qui adhère à leurs parois. Du tube vertical postérieur, les gaz et les vapeurs pénètrent dans une chambre en maçonnerie, qui est munie de cloisons tournantes, et parcourent le chemin décrit précédemment. En faisant tourner ces cloisons, qui ressemblent à des registres rotatifs, on peut régler la vitesse du courant gazeux.

Les canaux en bois, par lesquels les gaz se rendent au ventilateur, sont représentés par les figures 214 et 215. Ils se composent de deux couches de planches courbes, entre lesquelles se trouve une feuille de carton d'asphalte. La surface intérieure des canaux est recouverte d'un mélange d'asphalte et de goudron de houille. Extérieurement, ils sont enduits d'asphalte. A peu près tous les 2 mètres (1 m. 829), les canaux sont soutenus par des cadres en bois.

Le ventilateur de *Guibal*, qui produit le tirage nécessaire pour 5 fours, a une charpente en fer; les ailettes sont en bois. Son diamètre s'élève à 2 m. 78, sa

largeur à 0 m. 71. Les parties en fer du ventilateur doivent être renouvelées tous les deux ans.

Conduite du four. — On charge dans le four du minerai dont la teneur en mercure oscille ordinairement entre 5 et 8 p. 100, mais va quelquefois aussi jusqu'à 10 p. 100. On ajoute au minerai 1,5 p. 100 de charbon de bois. Le combustible brûlé sur les grilles est du bois de sapin ou de chêne. Lorsque le four est en marche régulière, on retire le minerai épuisé et on ajoute une nouvelle charge toutes les deux heures. Chaque charge reste environ 2 heures $\frac{1}{4}$ dans le four. Le service de deux fours nécessite deux ouvriers pour la journée. En 24 heures, on traite dans un four 10 tonnes de minerai (*granza*). Avec des minerais plus pauvres, la quantité passée en 24 heures serait plus grande. La

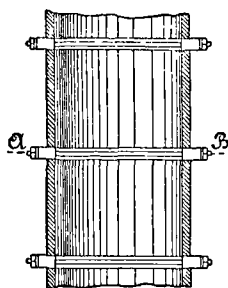


Fig. 214. — Conduite en bois amenant les gaz des condensateurs des fours Exeli au ventilateur (New-Almaden) ; coupe longitudinale.

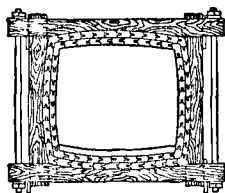


Fig. 215. — Conduite en bois ; coupe transversale suivant A-B de la fig. 214.

consommation de combustible s'élève à 2,7 m. cubes de bûches par 24 heures. En 1888, d'après *Egleston* (loc. cit.), des deux fours de New-Almaden, un a été en activité pendant 345 jours et a traité 3 185 tonnes de minerai *granza*. On obtint 7 062 bouteilles de mercure (à 34,7 kilogr.), ce qui correspond à un rendement de 8,48 p. 100. Le second four ne fonctionna que pendant 157 jours et traita 1 486 tonnes de minerai. On obtint 3 050 bouteilles de mercure, soit un rendement de 7,84 p. 100 de poids du minerai.

Four de Langer.

Ce four a été imaginé par *Langer*, à Idria, en 1878 et il représente un four blindé d'*Exeli* modifié. Il se distingue surtout de ce dernier parce qu'il a une section horizontale ovale et qu'il n'est pas isolé, quatre fours se trouvant juxtaposés et enfermés dans le même blindage.

La disposition du four (de 4 fours) avec son appareil de condensation est mise en évidence par les figures 216, 217 et 218. B sont les fours reposant sur une plaque de fer et entourés d'un blindage. Les cuves ont à 4 m. 25 au-dessous du gueulard une section horizontale de $2,25 \times 1,75$ m. carrés et à 2 m. 75 plus bas, c'est-à-dire au niveau de la sole la section horizontale n'a plus que $1,75 \times 1,40$

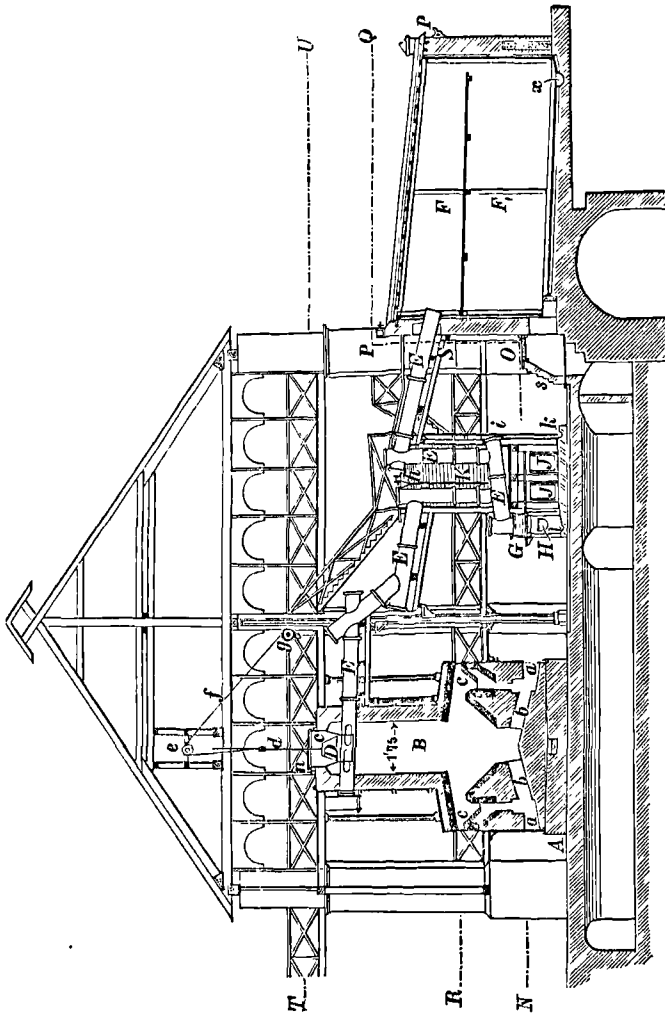


Fig. 216. — Four de Langor (Uria); coupe verticale suivant AB de la figure 217.

m. carrés. Le four possède sur chacun de ses côtés courts deux foyers avec grilles à gradins, soit en tout 4 foyers *c, c*. Au-dessous de ces foyers, se trouvent 4 ouvertures *ab* pour l'extraction des résidus de la distillation. Pour effectuer le chargement, on soulève dans la trémie *c* le cône *D* fixé à la tige *d*. L'ouverture supérieure de *c* est close au moyen d'un couvercle en bois *n*, qui

se trouve dans une fermeture hydraulique. Son poids est contrebalancé par les contre-poids p, p .

Les gaz et les vapeurs passent dans la partie supérieure du four dans des tubes en fonte E , de 47 cm. de diamètre intérieur. Il y a dans chaque four 3 de ces tubes; ils sont munis de chaque côté de deux ouvertures oblongues, par

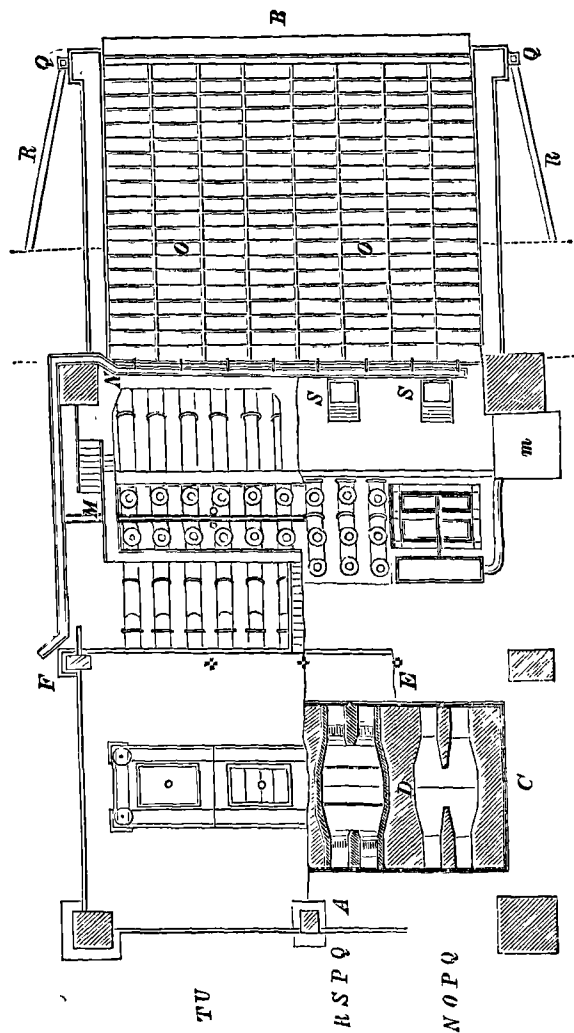


Fig. 217. — Four de Langer; coupes horizontales suivant TU, RSPQ et NOPQ de la figure 216.

lesquelles pénètrent les gaz et les vapeurs. A ces tubes se rattachent les tubes condensateurs proprement dits également en fonte.

Les tubes pénètrent, au nombre de 3 pour chaque four, dans des caisses de réfrigération K , où a lieu la condensation, comme il a été dit page 272, au moyen d'un courant continu d'eau froide. Celle-ci coule par le tube h sur le fond de la

caisse, tandis que l'eau chaude sort dans la partie supérieure de la caisse par le tube *i* et se rend d'abord dans la rigole *k* et ensuite dans le bassin *m*. Les produits de la condensation se rassemblent dans la caisse *G*, de laquelle le mercure, avec une partie de la stupp, peut être écoulé dans la chaudière *H*. De la caisse *G*, on fait écouler l'eau acide alternativement dans deux bassins de clarification *J*, *J* et, la clarification achevée, on l'envoie par la rigole *k* dans le bassin *m*.

Les gaz et les vapeurs non condensés se rendent dans les chambres de condensation *P*.

Celles-ci sont faites d'une maçonnerie dont les joints sont bouchés avec du ciment. Les parois latérales sont revêtues d'abord avec de l'asphalte, puis avec du ciment et enfin avec du bois raboté avec soin. Le fond des chambres se compose

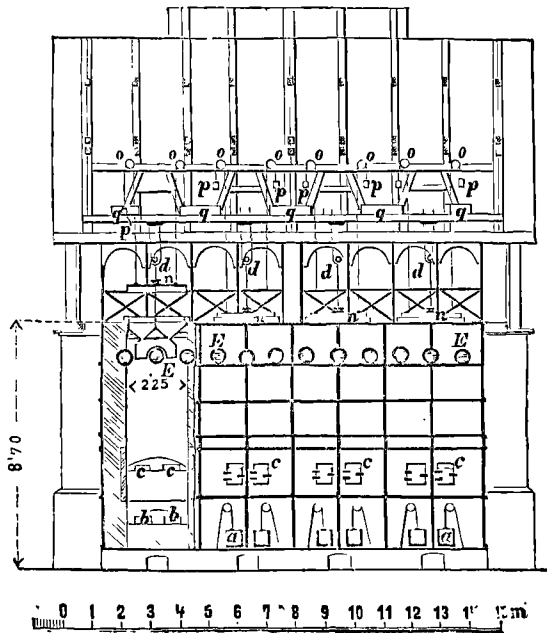


Fig. 218. — Four de Langer; vue antérieure.

d'une couche de béton de 8 cm. d'épaisseur, sur laquelle est appliquée une épaisse couche d'asphalte. Leur couverture est formée de plaques de fonte en forme de gouttières rectangulaires *O*, *O*, qui sont vissées les unes aux autres, avec interposition d'une bande de caoutchouc entre les surfaces de contact. La couverture est refroidie au moyen d'un courant d'eau. La chambre est partagée au moyen de cloisons en bois en 4 compartiments correspondant à chaque four. Chacun de ces compartiments est divisé par une cloison horizontale en une capacité supérieure *F* et une inférieure *F'*. Des chambres, les gaz se rendent par les canaux *S*, *S*, dans un système de chambres souterraines, puis ils passent encore dans une série de chambres centrales commune à tous les fours et finalement dans la cheminée ou le ventilateur.

En 24 heures, on passa dans un four 15,9 tonnes de minerai avec 0,2 à 0,8

p. 100 de mercure. On consumma pour 10 tonnes de minerai 0,067 m. cubes de bois. En 1893, la perte en mercure s'éleva, d'après *Exeli*, à 9,12 p. 100.

Les fours de *Langer* sont maintenant disposés comme des fours à cuve proprement dits, dans lesquels les minerais sont chargés avec le combustible (charbon de bois).

L'appareil de condensation a été remplacé par le condensateur de *Czermak* avec tubes en grès.

Four de Gascue et Rodriguez.

[Le four de *Gascue et Rodriguez* est employé depuis quelque temps avec avantage dans les différentes usines à mercure des Asturies (Espagne). *A. Dory*¹ en a donné récemment (1896) la description suivante.

Ce four, qui est représenté avec ses appareils de condensation par les figures 219, 220 et 221, a la forme d'une tour A, légèrement conique, ayant 2 m. de diamètre au-dessus de la grille et 1 m. 85 au niveau de la sortie des gaz. Cette tour est surmontée d'un dôme présentant une ouverture à son centre pour l'introduction de la charge et munie d'un appareil de fermeture évitant les pertes lors du chargement. La hauteur du four est de 6 m. 70, se répartissant de la manière suivante : 2 m. 85 depuis le fond du cendrier jusqu'à la voûte en maçonnerie sur laquelle repose la charge, 2 m. 85 du niveau de la grille jusqu'à l'ouverture de sortie des gaz et 85 cm. pour la partie hémisphérique. Des ouvreaux percés à différentes hauteurs dans les parois de la cuve permettent de suivre la marche de l'opération.

Le foyer a une section moindre que le reste du four. A 85 cm. du fond du cendrier se trouve la grille *a* et en ce point le diamètre intérieur du four n'a que 1 m. 10. Les parois s'élèvent verticalement sur une hauteur de 80 cm. Cette partie verticale est suivie d'une partie conique ayant une hauteur de 50 cm. et un diamètre de 60 cm. supérieurement; enfin une partie cylindrique de 60 cm. de hauteur soutient une voûte hémisphérique, percée d'ouvertures livrant passage aux produits de la combustion à travers la charge de minerais. La partie centrale de cette voûte, soutenue elle-même par deux voûtes surbaissées s'appuyant sur la grille, est protégée par une calotte conique ne s'appuyant pas sur la voûte, mais distante de quelques centimètres, afin de permettre en ce point le libre dégagement des gaz du foyer. Des taques en fonte facilitent le glissement du minerai le long de la voûte sphérique par les portes de déchargement *o, o*, situées au niveau du plancher *p*, tandis que l'accès du foyer a lieu sous ce plancher; celui-ci est percé d'ouvertures, par lesquelles on charge les résidus de la distillation dans des wagonnets roulant sur des rails établis au niveau du cendrier.

La paroi intérieure du four est en maçonnerie réfractaire de 30 cm. d'épaisseur; il y a entre cette paroi et le massif extérieur en maçonnerie ordinaire et épais de 60 cm., quatre vides de 80 cm. de longueur sur 10 cm. de largeur, régnant sur toute la hauteur du four et aboutissant au foyer; dans ces espaces viennent se condenser les produits gazeux mercuriels et arsénicaux, qui ont pu s'infiltrer à travers la paroi réfractaire.

¹ *Le mercure dans les Asturies*, in *Revue universelle des mines, de la métallurgie, etc.* t. XXXII, 3^e série, p. 209.

Les produits de la distillation sortent du four par le tuyau B, se bifurquant vers les deux séries parallèles de chambres condensatrices *c, c*. Cette disposition permet la continuité de l'opération pour un temps indéterminé; il est, en effet, facile d'isoler le groupe de condenseurs que l'on désire pour procéder au nettoyage, et pendant ce temps on ne fonctionne qu'avec l'autre groupe.

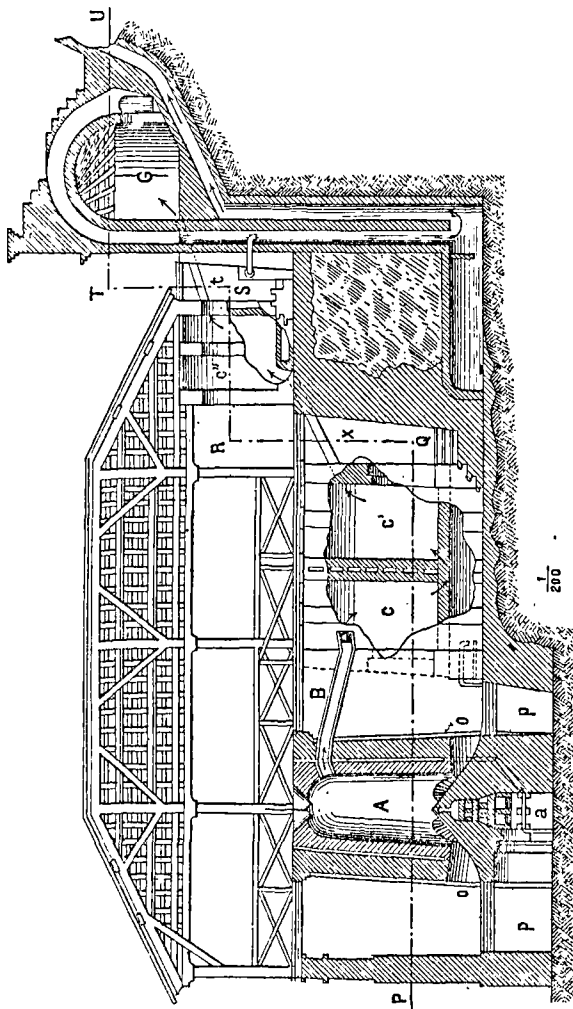


Fig. 219. — Four de Gascogne et Rodriguez (Asturies); coupe verticale suivant YZ de la figure 221. (1/200.)

La condensation du mercure et de l'acide arsénieux¹ sortant du four a lieu dans les chambres *c, c*, dont les fonds sont inclinés, afin de permettre l'écoulement du mercure par une ouverture pratiquée dans leurs parois. Les gaz et les vapeurs pénètrent d'abord, par les deux branches du tube B, dans la partie

¹ [Le cinabre traité dans les Asturies est très souvent mélangé de sulfures d'arsenic (orpiment et réalgar).]

supérieure des premières chambres c , c et passent dans les secondes c' , c' par une communication ménagée près du fond. Ce dernier est refroidi par de l'eau circulant en-dessous, tandis que les vides ménagés dans les cloisons communes à deux chambres refroidissent constamment les parois. Les chambres c et c' , qui ont une capacité totale de 40 mètres cubes, communiquent, par les tubes α , α , avec quatre autres chambres plus petites c'' , c'' établies à un niveau plus élevé et desquelles partent quatre tuyaux t , t conduisant les gaz et les vapeurs dans une grande capacité G ; de celle-ci, une trompe les amène à travers un long canal disposé en labyrinthe jusqu'à la cheminée d'appel.

En 24 heures, on traite dans ce four 8,5 tonnes de minerai contenant en moyenne 0,7 p. 100 de mercure. Le chargement a lieu toutes les 75 minutes

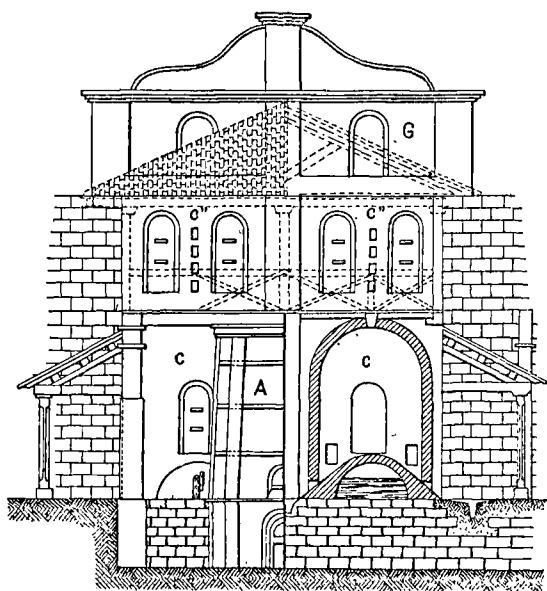


Fig. 220. — Four de Gascue et Rodriguez ; vue de face.

par quantités de 443 kilogr. de minerai, additionnés de 2,22 kilogr. de coke, soit de 0,5 p. 100 du poids du minerai et 42,5 kilogr. par 24 heures. L'introduction d'une nouvelle charge est toujours précédée de l'extraction d'une quantité correspondante de résidus de la distillation par les ouvertures de déchargement; la teneur en mercure de ces résidus ne dépasse pas 0,01 à 0,02 p. 100.

La trompe consomme environ 2 litres d'eau par seconde, soit 173 mètres cubes par jour; on la remplace quelquefois par un ventilateur. Une lame d'or placée près de la cheminée d'appel, au milieu du courant gazeux, indique qu'il n'y a pas entraînement appréciable de mercure divisé.

Le service du four exige par 24 heures 2 ouvriers et 2 manœuvres. La perte en mercure est de 3,12 p. 100, tandis qu'elle s'élève à 4,41 p. 100 avec les fours *Bustamente* et à 6,20 p. 100 avec les fours d'Ildria.

Il est question de construire à Almaden des fours *Gascue* et *Rodriguez*, qui remplaceraient avantageusement les fours à aludels.

Les *produits arsénicaux* qui se déposent avec le mercure dans les condensateurs offrent la composition suivante :

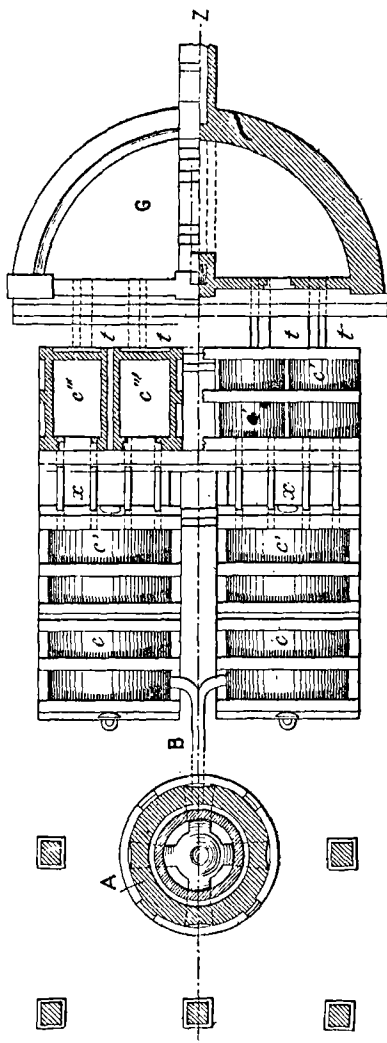


Fig. 221. — Four de Gascogne et Rodriguez ; coupe horizontale suivant PQRSTU de la figure 219.

| | | |
|--------------------------------------|-------|--------|
| Acide arsénieux. | 62,78 | p. 100 |
| Sulfure d'arsenic | 0,45 | » |
| Mercure. | 14,00 | » |
| Sulfure de mercure. | 0,87 | » |
| Huiles volatiles | 2,00 | » |
| Carbone. | 1,50 | » |
| Silice, chaux, alumine, etc. | 16,90 | » |
| Eau | 1,50 | » |

Ces produits sont mélangés avec environ 0,3 p. 100 de coke et 0,3 p. 100 d'argile et agglomérés en briquettes, qui sont placées à la partie supérieure de la charge des fours *Bustamente* ou d'*Idria*. On obtient alors dans les condenseurs, un nouveau produit, dont la composition est la suivante :

| | |
|----------------------------------|--------------|
| Acide arsénieux | 90,73 p. 100 |
| Acide sulfurique | 0,27 » |
| Mercure | 8,61 » |
| Chaux | 0,17 » |
| Matières charbonneuses | 0,22 » |

Ce nouveau produit sert à faire une deuxième série de briquettes avec une plus grande proportion de coke, 0,4 p. 100 environ, et il est de nouveau soumis à la distillation. On obtient finalement un dernier produit très pauvre en mercure, mais contenant une grande proportion d'acide arsénieux, et qui, dans les fabriques de Munon, est employé pour la préparation de trisulfure d'arsenic (orpiment), d'après un procédé breveté de *Van Straalen*.]

Four de Knox.

Ce four a été établi en 1874 et 1875 à la mine de Redington, près Knoxville, en Californie, et ensuite introduit dans plusieurs autres usines de cette contrée. Il était destiné au traitement simultané de minerais en roche et de minerais

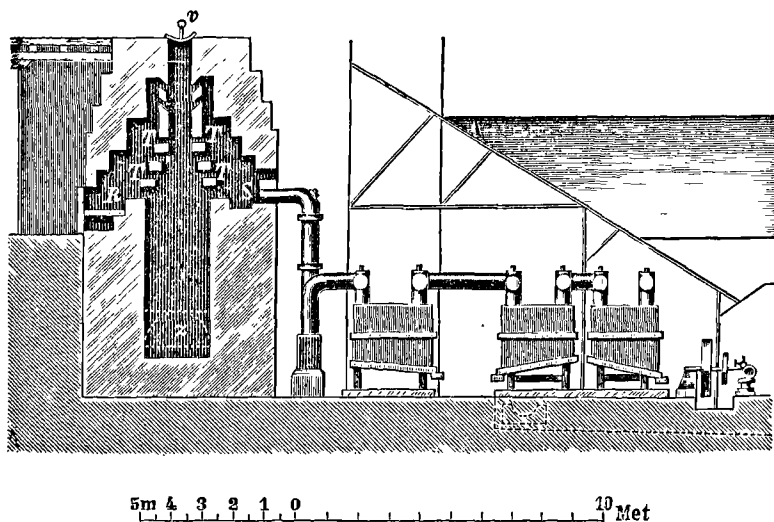


Fig. 222. — Four de Knox ; coupe verticale d'un four suivant MN de la figure 223 et vue extérieure des condenseurs.

menu. Il donnait d'excellents résultats aussi bien avec les minerais en roche qu'avec des mélanges de ces derniers avec du menu, dans lesquels cependant celui-ci ne devait pas dépasser certaines proportions, et il se montra de beaucoup

supérieur au four modifié d'Itria; mais comme on construit des fours particuliers pour le traitement du menu et que l'on possédait pour celui des minerais en roche d'autres fours donnant de bons résultats, son emploi n'a pas pris l'extension à laquelle on s'attendait. Actuellement, les usines qui s'en étaient servi tout d'abord ont cessé de travailler et il n'est plus en usage qu'à la mine de Redington. Il est surtout apprécié parce qu'on peut y traiter encore avec avantage des minerais tenant 1,5 p. 100 de mercure.

La disposition du four est mise en évidence par les figures 222 et 223. Il représente une cuve s'élargissant graduellement de deux côtés jusqu'au milieu et munie d'arceaux en maçonnerie et d'un foyer latéral dans le milieu de la hauteur. La hauteur du four, dont on construit deux ou, si c'est nécessaire, quatre l'un à côté de l'autre, s'élève à 11 m. 80. La section horizontale de la cuve est rectangulaire. Comme le montrent les figures, la cuve s'élargit à partir du gueulard jusqu'au foyer, qui se trouve à 6 m. 10 au-dessous du gueulard. La cuve proprement dite aurait ici, d'après les figures, 2 m. 10 de côté, elle serait par conséquent carrée. Mais, d'après *Egleston* (loc. cit., p. 842), pour que les

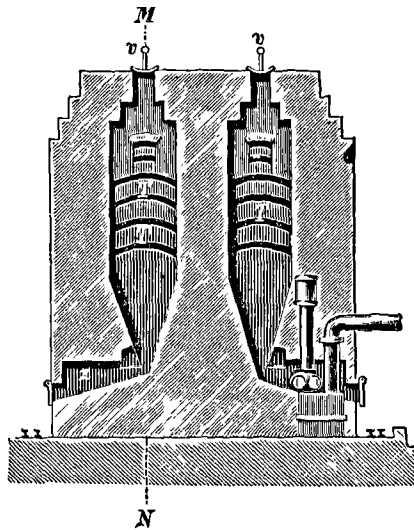


Fig. 223. — Four de Knox; coupe verticale de deux fours par les ouvertures de déchargement.

minerais soient bien chauffés, on a dans les fours qui ont été construits plus tard réduit à 60 cm. la distance entre le côté où se trouve le foyer et celui qui lui est opposé. La section horizontale de la cuve à la hauteur du foyer est par conséquent rectangulaire et égale $2,10 \times 0,6$ m. carrés. Au niveau de l'ouverture de déchargement, la section horizontale de la cuve se réduit à $0,6 \times 0,6$ m. carrés.

Les arceaux T, T forment deux chambres R et S. La chambre R contient le foyer, tandis que dans la chambre S se trouve le tube abducteur des gaz et des vapeurs. Les cinq arceaux en maçonnerie T, T, dont les deux supérieurs sont

plus petits que les inférieurs, laissent entre eux des fentes, de façon que les gaz du foyer puissent par une série de ces fentes pénétrer dans la cuve et par l'autre passer de celle-ci dans la chambre S. Grâce à cette disposition, la flamme est forcée de traverser en direction horizontale la colonne de minerai qui se trouve dans la cuve. Les gaz de la combustion, ainsi que les acides du soufre et les vapeurs mercurielles dégagées dans la cuve sont aspirés de la chambre S, au moyen d'un ventilateur, dans les appareils de condensation. Les trois arceaux inférieurs sont disposés en gradins, de sorte qu'ici il y a un élargissement de la cuve proprement dite. Grâce à cette disposition, non seulement la colonne de minerai devient moins serrée au niveau du foyer, ce qui rend plus facile le passage de la flamme à travers elle, mais on évite ainsi la chute des minerais, par les fentes, dans les chambres en question. Les minerais sont chauffés de façon à ce qu'ils puissent continuer à brûler spontanément dans la partie inférieure de la cuve. x est l'ouverture pour l'extraction des résidus de la distillation. Le gueulard est fermé par un couvercle v , ayant la forme d'un segment de sphère et qui, lors du chargement, est déplacé par un dispositif adapté au wagonnet contenant le minerai à traiter.

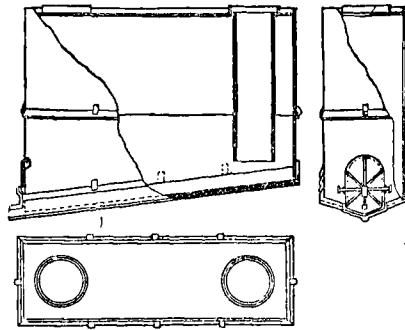


Fig. 224, 225 et 226. — Caisse du condenseur Knox-Osborne coupes longitudinale, transversale et horizontale.

Le fond de la chambre S est recouvert d'épaisses plaques de fer, qui sont destinées à empêcher le mercure de s'infiltrer dans la maçonnerie. De cette chambre, les gaz et les vapeurs passent par un tube en fonte dans les condensateurs de *Knox-Osborne*. Ceux-ci se composent d'une série de caisses en fonte et en bois, à section horizontale rectangulaire et avec fond incliné, qui sont réunies entre elles au moyen de tubes en fonte coudés. La disposition de ces caisses est représentée par les figures 224, 225 et 226. Elles ont chacune 2 m. 40 de longueur, 0 m. 75 de largeur, 1 m. 50 de hauteur à une extrémité et 1 m. 80 à l'autre. Elles sont refroidies par de l'eau qui coule d'abord sur le couvercle et ensuite de ce dernier sur les parois latérales. Leur nombre est de 16 à 19. Les huit dernières caisses de la série sont en bois. Comme le fond des caisses en fer est toujours recouvert d'une couche de liquide, il n'est pas plus fortement attaqué que les parois latérales. Cette observation a conduit à diminuer l'épaisseur des plaques de fond, qui étaient d'abord très-épaisses. Derrière le dernier condensateur, se trouve un ventilateur de *Root* (il y en a un pour chaque four),

qui pousse les gaz aspirés, par un canal en bois, dans une tour également en bois, ayant 4 m. 50 de hauteur et 1,2 m. carré de section. Dans cette tour, qui est remplie de briques et dans laquelle tombe de l'eau en pluie, viennent se condenser les dernières portions de mercure. Les gaz non condensés sortant de la tour sont conduits par un long canal au sommet d'une montagne, où ils se dégagent dans l'air.

Les produits de la condensation précipités dans les caisses se rendent, par une ouverture, qui se trouve à l'extrémité du fond incliné, dans des rigoles et de ces dernières dans des chaudières. Le mercure est puisé dans celles-ci, tandis que les eaux acides sont dirigées dans des caisses de clarification, où se déposent les particules métalliques qu'elles ont entraînées.

Par suite de la haute température que possèdent les gaz et les vapeurs avant leur entrée dans les appareils de condensation, la plus grande partie du mercure ne se précipite que dans les caisses moyennes de la série. Dans les caisses postérieures, il se condense au contraire des quantités relativement grandes d'eau acide.

Le chargement des minerais et l'extraction des résidus de la distillation ont lieu toutes les heures. En marche normale, on charge 1 tonne de minerai, de sorte qu'en 24 heures on passe dans le four 24 tonnes de minerai. Ce dernier circule dans le four pendant 3 jours. A la mine Redington, la charge se composait, d'après *Egleston*, de $1/2$ à $3/4$ de minerai en roche et de $1/2$ à $1/4$ de menu. La teneur moyenne en mercure s'élevait à 1,5 p. 100. Lorsqu'on avait de grandes quantités de menu ou lorsque les minerais étaient humides, la quantité passée en 24 heures descendait jusqu'à 12 tonnes.

La consommation de combustible (bois), lorsqu'on employait du bon bois variait, à la mine Redington, par 24 heures et par four double, de 1 corde à 1 corde $1/2$, suivant que la charge contenait plus ou moins de menu.

Un four simple, passant 24 tonnes, exigeait six hommes pour son service, un four double passant 48 tonnes 8 hommes et 4 fours passant 100 tonnes 10 hommes.

L'enlèvement de la stupp des condensateurs et des tubes a lieu une fois par semaine ; il n'exige pour chaque caisse que quelques minutes. L'action du ventilateur étant très énergique, il ne s'échappe des caisses ni gaz ni vapeurs, de sorte que les ouvriers n'en sont nullement incommodés.

Il n'existe aucune indication relativement aux pertes en mercure.

Comme on l'a dit, on ne construit plus actuellement de fours *Knox*.

Fours pour minerai menu.

Fours de Hüttner et Scott.

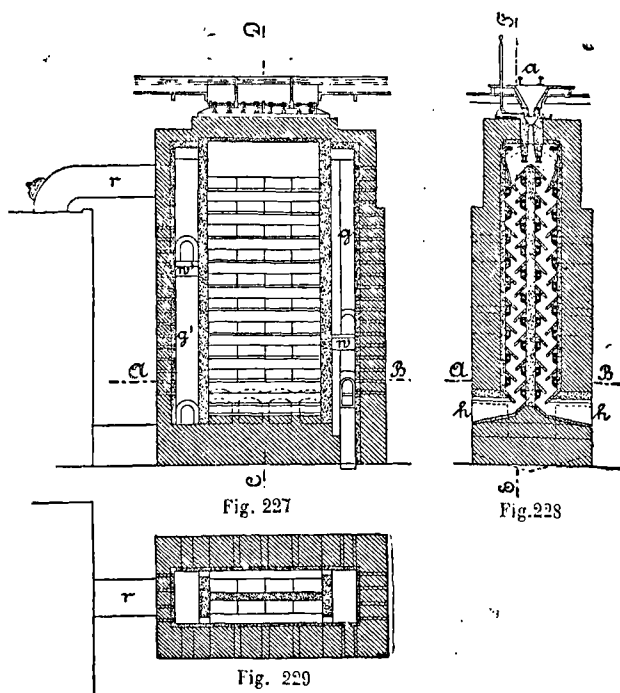
Hüttner et *Scott* ont imaginé des fours pour le traitement du minerai à gros grains, dit *granzita* (82 à 31 mm. de côté), ainsi que pour celui du minerai à grains fins, dit *tierras* (de moins de 31 mm. de côté). Ces fours, qui ont d'abord été introduits en 1875 à New-Almaden, en Californie, sont des fours à flamme à cuve, dans lesquels la chute libre du minerai est empêchée par des obstacles établis dans la cuve. Comme dans les fours à cuve de grillage d'*Hasenclever* et *Helbig* (t. I, p. 50), ces obstacles consistent en tablettes inclinées en sens opposé sous un angle de 45° , et de façon à se trouver alternativement parallèles, sur

lesquelles glisse le minerai menu (dont l'angle de tassement naturel est de 33°). Mais le minerai n'est pas, comme dans le four *Hasenclever-Helbig*, continuellement éliminé du four, les résidus de la distillation n'en étant retirés que de temps en temps et à de courts intervalles.

Ces fours se sont montrés excellents et ils sont très employés à New-Almaden.

Four à granzita.

Ce four se distingue surtout du four à tierras en ce que l'espace entre chaque groupe de deux plaques inclinées l'une sur l'autre est plus grand que dans ce dernier — 177 mm. — et que l'extraction des résidus a lieu sans le secours d'appareils à secousses comme ceux qui existent dans les fours à tierras. Les anciens



Four à granzita de Hüttner et Scott : Fig. 227. — Coupe longitudinale suivant EF de la figure 228. — Fig. 228. — Coupe transversale suivant CD de la figure 227. — Fig. 229. — Coupe horizontale suivant AB des figures 227 et 228.

fours ont deux cuves, tandis que dans les fours construits en dernier lieu 4 cuves (avec un foyer commun) sont réunies dans un même massif.

La disposition générale d'un four à 2 cuves est mise en évidence par les figures 227, 228 et 229.

Chaque cuve est pourvue de chaque côté de plaques d'argile inclinées de 45° , disposées comme le montre la figure 228. Dès que, par les ouvertures de déchargement, on extrait les résidus de la distillation, le minerai qui se trouve sur les plaques descend peu à peu. Les plaques supérieures deviennent libres et sont de

nouveau pourvues de minerai. L'introduction du minerai dans la cuve a lieu par la trémie *a*. Les gaz du foyer et l'air suivent une marche inverse à celle du minerai, en touchant les plaques aussi bien en-dessous qu'en dessus. La voie que doivent suivre les gaz est déterminée par les cloisons *w* et *w'* en briques réfractaires. De la grille qui se trouve au dessous de *w*, ils passent dans l'espace *g'*, enveloppent par conséquent le premier tiers du four suivant la longueur ; comme *w'* les empêche de monter plus haut dans *g'*, ils se rendent par le second tiers du four dans l'espace *g* et de celui-ci, par le dernier tiers, dans le tube *r*, qui les conduit dans les chambres de condensation.

Chaque cuve a intérieurement 8 m. 38 de hauteur, 0 m. 76 de largeur et 3 m. 50 de longueur. Le nombre des plaques inclinées de 43° sur chaque côté de chaque cuve est de 10. L'espace libre entre chaque groupe de deux plaques inclinées

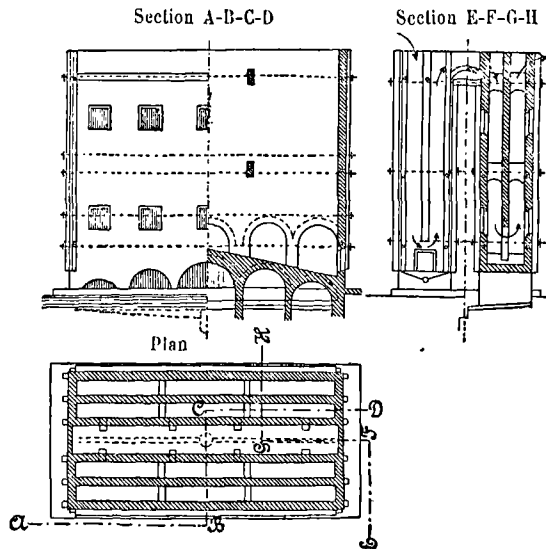


Fig. 230, 231 et 232. — Condensateur en maçonnerie du four à granzita de Hülner et Scott.

l'une vers l'autre, par lequel doit passer le minerai, s'élève à 177 mm. Les canaux verticaux munis des cloisons mentionnées précédemment sont larges de 2 m. 50. Le minerai qui doit être chargé dans les trémies *a* traverse un tamis avec des ouvertures de 0 m. 095 × 0,063 m. carrés de grandeur. Les trémies sont fermées à leur extrémité inférieure par des soupapes coniques. Les résidus de la distillation sont extraits toutes les 40 minutes, la quantité extraite chaque fois étant de 1/2 tonne pour les deux cuves. Aux mêmes intervalles, on ajoute dans le four une quantité correspondante de minerai. En 24 heures, on passe dans les deux cuves une quantité totale de 18 tonnes de minerai, avec une consommation en combustible de 3/4 de corde de bois. Le service du four exige 3 hommes pour la journée.

En l'année 1888, ce four a travaillé à New-Almaden pendant 128 jours ; on y a passé 2375 tonnes de minerai et il a fourni, avec un rendement de 1,995 p. 100, 1 239 bouteilles (à 34,7 kg.) de mercure.

Les appareils de condensation sont des chambres partie en maçonnerie, partie

en verre et en bois. Les condensateurs en verre et en bois forment les chambres postérieures, dans lesquelles arrive refroidi le courant gazeux.

La disposition des condensateurs en maçonnerie est mise en évidence par les figures 230, 231 et 232. Ce sont des chambres hautes de 8 m. 23 et larges de 1 m. 828, qui sont partagées par une cloison en maçonnerie en deux compartiments. Les différentes chambres communiquent entre elles au moyen de canaux en maçonnerie de $1,21 \times 1,21$ m. carrés de section. Afin de faciliter le nettoyage, les parois latérales sont munies de deux séries d'ouvertures de 60 cm. de côté. Celles-ci sont fermées dans les chambres les plus chaudes avec des plaques de fonte et dans les autres avec des fenêtres à coulisse. Le fond est recouvert de ciment. Sur ce dernier il y a dans les chambres les plus froides, une couche d'asphalte. Le fond est incliné vers le milieu, ainsi que sur l'un des côtés. Les parois des chambres les plus froides sont enduites avec un mélange d'asphalte et de goudron de houille. Le chemin que suivent les gaz et les vapeurs à travers les chambres est indiqué par des flèches. Ils pénètrent à la partie supé-

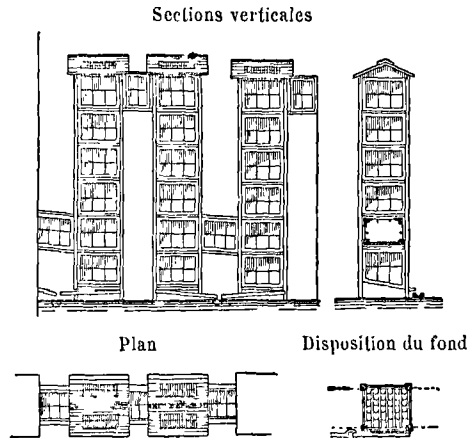


Fig. 233, 234 et 235. — Condensateurs en verre et en bois du four à granzita de Hüttnet et Scott.

rieure du condensateur, traversent le premier compartiment de ce dernier, arrivent par en bas dans le second compartiment, qu'ils traversent, passent à la partie supérieure de ce dernier dans un second condensateur, qu'ils parcourent de la même manière, pour se rendre dans les condensateurs suivants et finalement au ventilateur. Le mercure se précipite sur le fond incliné des chambres, se rassemble dans la rigole dont on a muni ce dernier et s'écoule dans une gouttière extérieure faite en maçonnerie et rendue étanche avec de l'asphalte. De cette gouttière, le mercure se rend dans la chaudière collectrice.

Depuis quelque temps, on établit dans les parois de ces condensateurs en maçonnerie des caisses dans lesquelles circule de l'eau (*waterbacks*) ; ces caisses sont en fonte et ont intérieurement $1^m,092$ de longueur, $0^m,606$ de hauteur et $0^m,355$ de largeur. Sur le côté extérieur elles sont pourvues d'un collet large de 203 mm., sur lequel est vissé un couvercle garni de bois. Elles ont une cloison, qui détermine le chemin que doit suivre l'eau pénétrant au fond de la caisse par 4 tubes. Ces caisses à eau sont adaptées aux deux premières chambres du four

en question. Les caisses à eau donnent de très bons résultats ; grâce à elles, le mercure se condense presque en totalité dans les premières chambres, tandis qu'autrefois il se précipitait dans les chambres 4 à 7. Elles durent jusqu'à 4 ans.

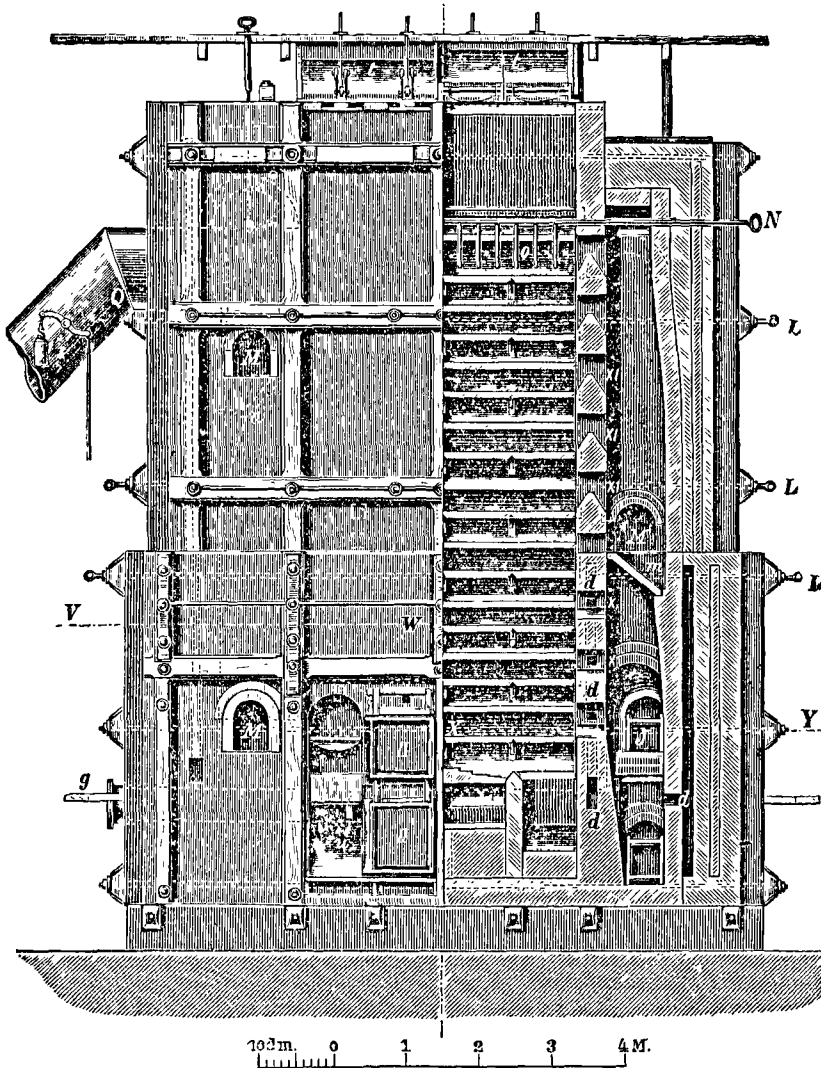


Fig. 236. — Nouveau four à granzita à 4 cuves ;
vue extérieure et coupe verticale suivant ZZ de la figure 228.

Les chambres munies de ces caisses à eau sont considérées à Almaden comme les meilleurs de tous les condensateurs et elles ont presque complètement remplacé les condensateurs en verre et en bois.

La disposition des nouveaux condensateurs en verre et en bois, qui sont placés

au nombre de 12 à 15 derrière les chambres en maçonnerie, est représentée par les figures 233, 234 et 235.

Ce sont des tours, de 7 m. 62 de hauteur, 1 m. 20 de largeur et 1 m. 20 de pro-

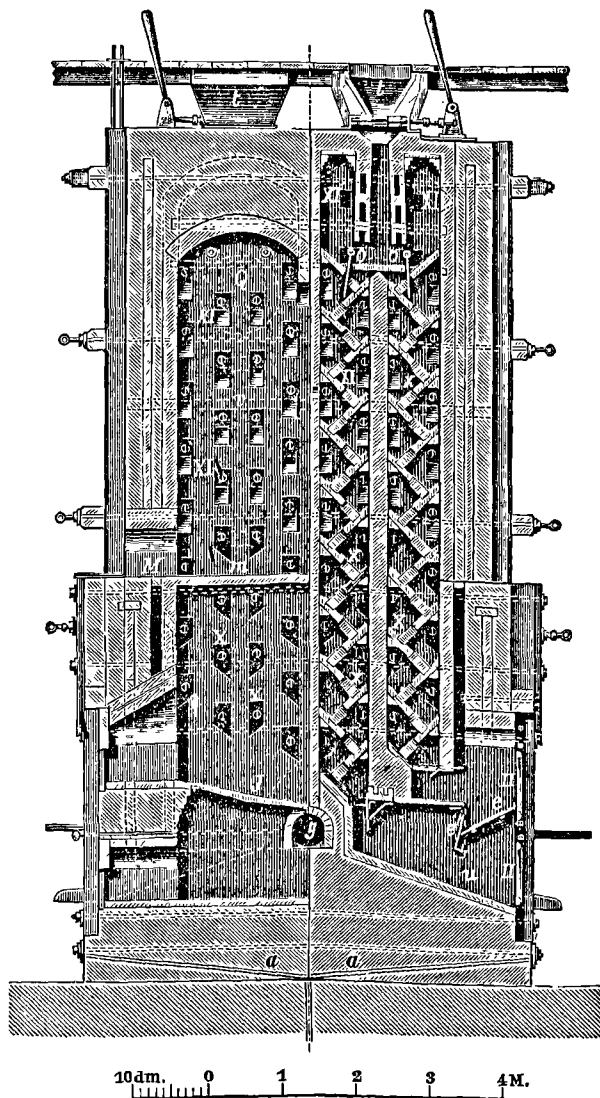


Fig. 237. — Nouveau four à granzita à 4 cuves ; coupe verticale suivant OPQR de la figure 238.

fondeur, qui communiquent entre elles alternativement par en haut et par en bas. Elles se composent de plaques de verre insérées dans du bois et ne présentent aucune partie, ni joints en fer. Le fond est formé de plaques de verre super-

posées comme les tuiles d'un toit et est incliné du côté où se trouve la rigole pour l'écoulement du mercure. A l'extrémité de cette rigole est placé un pot en terre pour recueillir le métal. Le toit est également en verre, de même que les canaux de communication. Les gaz et les vapeurs montent et descendent alternativement dans les condensateurs.

Dans ces condensateurs, il ne se précipite que peu de mercure, mais beaucoup d'eau acide. La température s'y élève à $12^{\circ},7-20^{\circ},06$. Pour que les con-

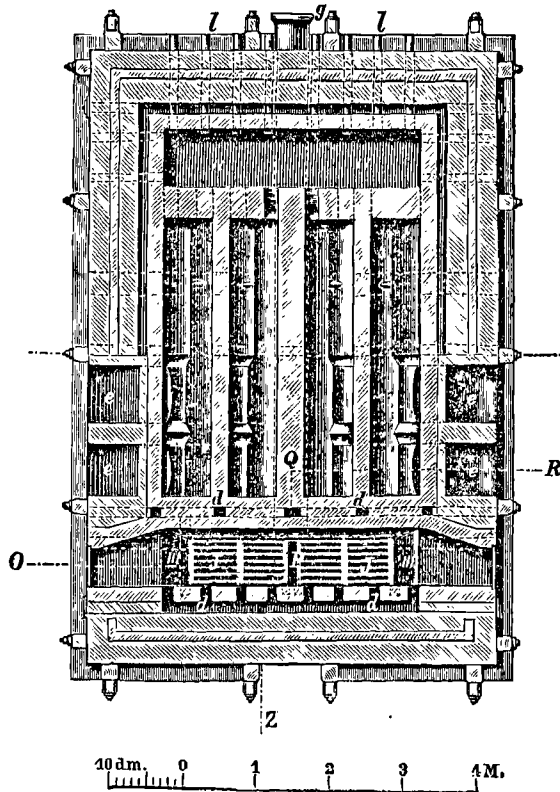


Fig. 238. — Nouveau four à granzita à 4 cuves ; coupe horizontale suivant VWXY de la figure 236.

densateurs restent étanches, il faut qu'ils fonctionnent sans interruption, par ce que autrement le bois se rétracte par manque d'humidité.

Par un canal en bois ayant la disposition décrite page 272, les gaz passent des chambres en verre dans une tour en briques, de laquelle ils sont aspirés par un ventilateur *Guibal* et refoulés dans une cheminée.

La disposition du nouveau four à granzita avec 4 cuves est mise en évidence par les figures 236, 237 et 238¹. C'est un four double de l'espèce précédemment. La figure 236 en représente une vue extérieure et une coupe verticale

¹ Egleston, *loc. cit.*, p. 377 ; *Engin. and Mining Journal*, 1885, p. 174.

suivant ZZ (fig. 238), la figure 237 une coupe verticale suivant OPQR et la figure 238 une coupe horizontale suivant VWXY (fig. 236). Le four tout entier est haut de 10 m. 90, long de 7 m. 80 et large de 5 m. 33. Son fond est rendu imperméable au mercure au moyen de plaques de fonte *a, a*. Il contient quatre cuves avec un foyer commun. Chaque cuve a 8 m. 233 de hauteur, 3 m. 50 de longueur et 0 m. 66 de largeur. Les plaques sur lesquelles roule le minerai sont inclinées de 45°. L'ouverture entre chaque groupe de deux plaques inclinées l'une vers l'autre s'élève à 203 mm. JJ est la grille, que l'on charge de bois des deux côtés du four. L'air nécessaire pour la combustion est amené à l'état chaud par le tube *g*, qui traverse une partie des chambres de condensation, et il pénètre au-dessous de la grille par une série de canaux. La conduite des gaz du foyer est disposée comme dans le four à granzita avec deux cuves. Sur les deux côtés étroits des cuves se trouvent des chambres III et V, munies de cloisons *m* et *n*. De la grille JJ qui se trouve dans la partie inférieure de la chambre III, les gaz du feu montent dans cette chambre jusqu'à la cloison *m* et ils se rendent ensuite par les ouvertures X, X dans le tiers inférieur des quatre cuves, qu'ils traversent suivant la longueur, pour pénétrer par les ouvertures XI dans la chambre IV. Dans cette dernière se trouve la cloison *n*, qui force les gaz et les vapeurs à parcourir le deuxième tiers des quatre cuves suivant la longueur et ensuite à pénétrer de nouveau dans la chambre III par les ouvertures XI, XI. De cette dernière chambre les gaz passent dans le dernier tiers des quatre cuves, le traversent et arrivent ensuite dans la partie supérieure de la chambre IV, de laquelle le tuyau en fonte Q les conduit aux condensateurs. Les ouvertures XI ont une base inclinée, afin que la poussière qui s'y rassemble puisse retomber. On évite ainsi, autant que possible ou on restreint l'obstruction de ces ouvertures. Afin de maintenir libres toutes les ouvertures et d'empêcher le minerai de s'arrêter sur et entre les plaques (comme cela arrive surtout avec des minerais humides), on a adapté dans la maçonnerie du four vis-à-vis des différents canaux des tubes à gaz *l* (fig. 238), de 0 m. 0762 de diamètre. Par ces tubes, qui pendant le travail sont bouchés avec des tampons d'argile, on peut introduire des tiges de fer *L* (fig. 236), à l'aide desquelles on fait tomber les poussières et les masses agglomérées. Les poussières sont éliminées par les portes *M*. Le minerai aggloméré sur les plaques supérieures est désagrégé au moyen des râbles en fer *o*, qui sont fixés aux tiges *N*. *t, t* sont les trémies de chargement, dont les extrémités inférieures sont ouvertes ou fermées au moyen de registres à levier. *u* sont les ouvertures de déchargement, qui peuvent être fermées à l'aide de portes et par lesquelles sont extraits les résidus de la distillation. Sur chacun des longs côtés du four, il y a quatre de ces ouvertures. Les résidus de la distillation des cuves intérieures tombent directement sur la sole inclinée du four, revêtue de plaques de fonte, tandis que les résidus des cuves extérieures tombent sur la plaque *c* et ce n'est que lorsque le clapet *e* a été soulevé qu'ils arrivent sur la plaque de sole du four.

Les résidus de la distillation sont extraits de chaque côté du four toutes les 40 minutes, et par chacune des huit ouvertures de déchargement on retire 1/8 de tonne, de sorte que toutes les 80 minutes on extrait en tout du four 2 tonnes de résidus. Dans le même espace de temps, on ajoute une quantité correspondante de minerai frais. Le minerai reste environ 30 heures dans le four. La quantité passée dans ce dernier en 24 heures s'élève en totalité à 36 tonnes. La consommation de combustible dans ce temps est de 1,50 à 1,75 corde de bois de chêne.

Il faut dans la journée pour le service du four 5 hommes lorsqu'il travaille seul ; mais si le four à deux cuves décrit précédemment travaille en même temps 3 hommes suffisent pour le service.

La teneur en mercure des minerais traités dans ce four descend fréquemment à 0,75-1 p. 100.

En l'année 1888, ce four fonctionna pendant 236 jours et traita 8420 tonnes de minerai, qui fournirent, avec un rendement en mercure de 1,375 p. 100, 3073 bouteilles de mercure (à 24,7 kg.).

Ce four doit être préféré au four à deux cuves, car les frais de traitement d'une tonne de minerai¹ s'élevaient à 0,64 dollar, tandis qu'ils étaient de 1 dollar avec le four à deux cuves. Avec le premier four, le coût de la main-d'œuvre était de 0,28 dollar, et de 0,46 dollar avec le second.

Les appareils de condensation sont, comme pour le four à deux cuves, des chambres en maçonnerie et des chambres en verre et bois. Les deux premières des chambres en maçonnerie et la quatrième sont pourvues dans leurs parois des caisses en fonte, c'est-à-dire des *waterbacks*, décrites pages 287. La troisième chambre contient des fours à dessiccation pour le minerai menu, qui y produisent le refroidissement des gaz et des vapeurs.

Le nombre des *waterbacks* des chambres en maçonnerie est de deux pour chacune d'elles. Il y a en tout 10 chambres en maçonnerie, qui sont en outre suivies de 15 condensateurs en verre et bois. De ces derniers, les gaz passent dans une tour en maçonnerie et finalement, par un canal, dans un ventilateur de *Guibal*, qui les refoule dans la cheminée.

Four à tierras.

Les fours à tierras offrent une disposition analogue à celle des fours à granzita, seulement les espaces entre les plaques des cuves sont moins larges — 0 m. 076² et 0 m. 1270 — et l'extraction des résidus de la distillation a lieu à l'aide de plaques en fonte, dites à secousses. Les fours sont doubles et ont chacun deux ou trois cuves. Les figures 239 et 240 représentent un four double à trois cuves.

La disposition du foyer et le mode de circulation des gaz du feu sont les mêmes que dans le four à granzita. Tout le four est muni d'un blindage en plaques de fer. Les espaces entre les plaques des cuves extérieures sont larges de 0 m. 172, ceux de la cuve intérieure de 0 m. 0762. On pensait pouvoir aussi traiter dans les cuves extérieures des minerais à gros grains convenablement choisis (granzita), mais la chaleur, qui suffisait complètement pour les tierras, n'était pas suffisante pour cela, de sorte qu'actuellement le four ne traite que des tierras.

Les cuves ont 9 m. 44 de hauteur, 0 m. 5842 de largeur et 2 m. 74 de longueur. La grille se trouve à 1 m. 50 au-dessus des ouvertures de déchargement des résidus de la distillation. Ces ouvertures sont pratiquées dans des plaques de fonte. Elles ont 0,0762 et 0 m. 1270 de largeur et elles s'étendent dans toute la longueur du four. Il y a une ouverture commune à deux cuves. Au-dessous de celles-ci se trouvent les plaques à secousses en fonte, reposant sur des roues, qui de leur côté roulent sur des rails. Si les plaques se trouvent exactement au-dessous des ouvertures de déchargement, elles supportent les résidus, qui s'y entassent, jusqu'à ce qu'ils aient atteint leur angle de chute naturelle. Mais dès qu'on

¹ Egleston, *loc. cit.*, p. 873 et 879.

imprime à l'aide de leviers un mouvement de va et vient aux plaques à secousses, les résidus roulent dans les wagonnets qui se trouvent en dessous. L'extraction des résidus a lieu à des intervalles de 10 à 15 minutes. Toutes les deux heures, on retire de deux cuves 1 tonne de résidus. On charge ensuite une égale quantité de minerai frais. La quantité totale de minerai que toutes les cuves du four (6 cuves) traitent en 24 heures s'élève à 36 tonnes. Le minerai reste 36 heures dans le four. En 24 heures, on consomme deux cordes 1/2 de bois. Le service du four exige 3 hommes pour la journée.

En l'année 1888, ce four travailla 255 jours, pendant lesquels on traita 9 111 tonnes de tierras et on obtint, avec un rendement de 1,29 p. 100, 3 078 bouteilles de mercure.

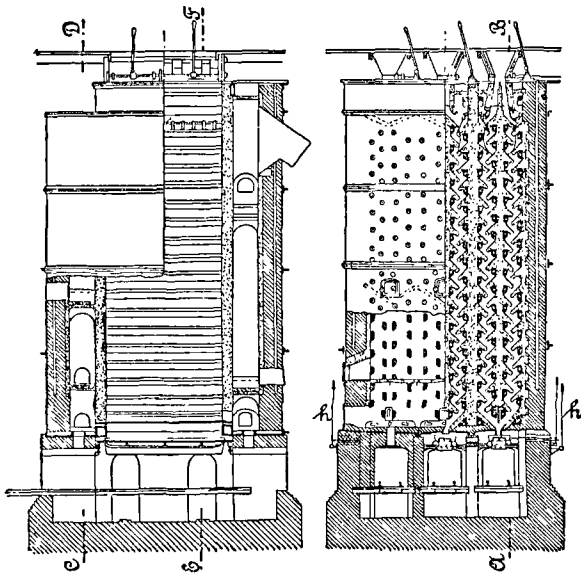


Fig. 240

Fig. 239

Four à tierras de Hüttner et Scott :

Fig. 239. — Coupes verticales et transversales suivant CD et EF de la figure 240.

Fig. 240. — Coupe verticale et longitudinale.

Les frais du traitement de 1 tonne de minerai s'élevèrent à 0,72 dollar, dont 0,36 dollar pour le combustible et autant pour la main-d'œuvre.

Dans un four double avec deux cuves pour chaque four, on passe en 24 heures 24 tonnes et le service exige deux hommes pour la journée. Au début du travail, les frais du traitement de 1 tonne de minerai s'élevèrent à 1,73 dollar, et plus tard seulement à la moitié de cette somme.

En l'année 1888, ce four traita en 200 jours 4737 tonnes de tierras et fournit, avec un rendement de 1,36 p. 100, 1686 bouteilles de mercure. On ne donne aucune indication relativement aux pertes en mercure.

La condensation du mercure a lieu dans des chambres en maçonnerie dont quelques-unes sont pourvues de *waterbacks*. Une partie des vapeurs et des gaz chauds contourne dans des carnaux en maçonnerie un four pour la dessic-

cation du minerai menu humide, et passe ensuite dans les chambres de condensation proprement dites. Les fours à dessiccation (*shelf dry kilns*) sont pourvus de plaques comme les fours à tierras et à granzita. Leur description détaillée se trouve dans l'ouvrage d'*Egleston*, cité précédemment (t. II, p. 871). Les fours à granzita et à tierras qui viennent d'être décrits donnent de très bons résultats. Malheureusement il n'a pas été fourni d'indications exactes sur les pertes en mercure qui s'y produisent.

Four de Livermore.

Ce four a été construit par *C. E. Livermore* à la mine Redington, près Knoxville, en Californie. Il représente une série de canaux étroits juxtaposés, inclinés de 50°, dans lesquels monte la flamme du foyer, tandis que le minerai, retenu

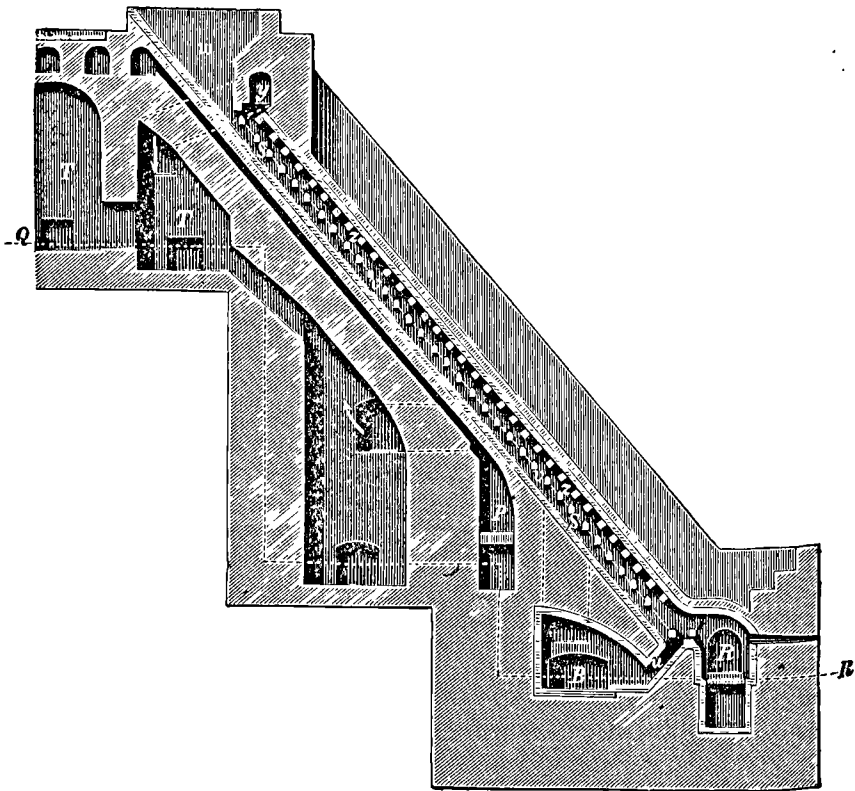


Fig. 241. — Four de Livermore.

par de nombreux obstacles, roule de haut en bas sur la sole des canaux et arrive à l'extrémité de ceux-ci dans une chambre de réfrigération. Le principe sur lequel repose la disposition du four est celui des anciens fours d'*Hasenclever* pour le grillage des blendes (voy. p. 56).

Le four est représenté par la figure 241. SS est un des canaux inclinés. Ceux-ci

ont une inclinaison de 50° ; ils offrent une longueur de 9 à 10,5 m., suivant la nature du minerai, une largeur de 17 cm. et une hauteur (de la sole au sommet de la voûte) de 304 mm. Ils sont juxtaposés au nombre de 11 à 20 et chauffés par la grille R qui est commune à 10-11 canaux. Dans ces derniers se trouvent des obstacles v, v , en briques réfractaires terminées supérieurement en forme de toit et qui sont posées transversalement dans les canaux. Ces obstacles ont pour but d'empêcher les minerais de descendre trop rapidement dans les canaux ; ils sont adaptés à 139 mm. au-dessus de la sole de ces derniers et distants l'un de l'autre 304,8 mm. Dans la voûte des canaux sont fixées des briques réfractaires z, z formant des saillies de 101 mm. dans le milieu des intervalles entre les obstacles. Ces saillies ont pour but d'empêcher la flamme et les gaz du foyer de longer la voûte des canaux et de les forcer à passer au-dessus des minerais. Les foyers à grille R ont 609 mm. de hauteur et 660 mm. de largeur. Leur longueur dépend du nombre des canaux juxtaposés. Lorsqu'il y a un grand nombre de canaux, plusieurs foyers sont nécessaires, tandis que avec 10 à 11 canaux un seul foyer chargé des deux côtés est suffisant. Le pont de chauffe s'élève de 50 cm. au-dessus de la grille et son angle supérieur se trouve à 457 mm. au-dessous du sommet de la voûte du canal. Le minerai est chargé par la trémie w . L'extrémité inférieure de celle-ci a $0,0508 \times 0,0508$ m. carrés de surface. Les obstructions qui viennent à se produire sont détruites par l'introduction de tiges de fer dans la trémie. Les résidus de la distillation arrivent à l'extrémité inférieure de la cuve par le canal u , dans la chambre de réfrigération B. On les laisse refroidir pendant un certain temps dans celle-ci et ensuite on les déverse dans des wagonnets. La chambre B communique au moyen de canaux avec les appareils de condensation T, T, qui reçoivent les vapeurs se dégageant des résidus chauds. P est un foyer accessoire pour le chauffage de la sole des canaux. Comme on l'a trouvé sans utilité, on l'a supprimé dans les nouveaux fours. Les voûtes de tous les canaux sont recouvertes extérieurement avec de la cendre, afin d'y conserver la chaleur. Pour se rendre compte de la marche de l'opération dans la partie inférieure des cuves, on a établi des regards dans chacune de celles-ci.

Les gaz et les vapeurs se dégagent par le canal y dans les appareils de condensation. Ceux-ci se composent de chambres en maçonnerie T (au nombre de 5 et de 3 m. 27 de hauteur, 4 m. 57 de longueur et 1 m. 21 de largeur), qui sont en communication avec 10 condensateurs *Knox-Osborne*, semblables à ceux qui ont été décrits page 283, et finalement avec 3 chambres en bois (à fond incliné), ayant chacune 2 m. 433 de longueur, 6 m. de largeur et 1 m. 828 de hauteur d'un côté et 1 m. 524 de l'autre côté. Enfin, les gaz passent par un long canal dans la cheminée.

Dans un four composé de 10 à 12 canaux, on traite par canal en 24 heures 1 tonne $3/4$ de minerai, et dans tous les canaux du four 17,5 à 21 tonnes. Pour les grands fours, la quantité de minerai passée en 24 heures et par canal s'élève à 1 tonne. La consommation de combustible en 24 heures pour un four avec 10 à 12 canaux est de 1,5 à 2 cordes de bois. Le service d'un pareil four exige 6 hommes pour la journée de 12 heures.

A la mine Sunderland, il y a un four *Livermore* avec 12 canaux, dans lequel on passe en 12 heures 15 à 16 tonnes de minerai. Les appareils de condensation sont des cylindres en fer doux de 457 mm. de diamètre.

A la mine Redington, se trouvent deux grands fours, l'un avec 16 canaux et l'autre avec 20 canaux. Dans ce dernier, on passe en 24 heures 30 tonnes de minerai.

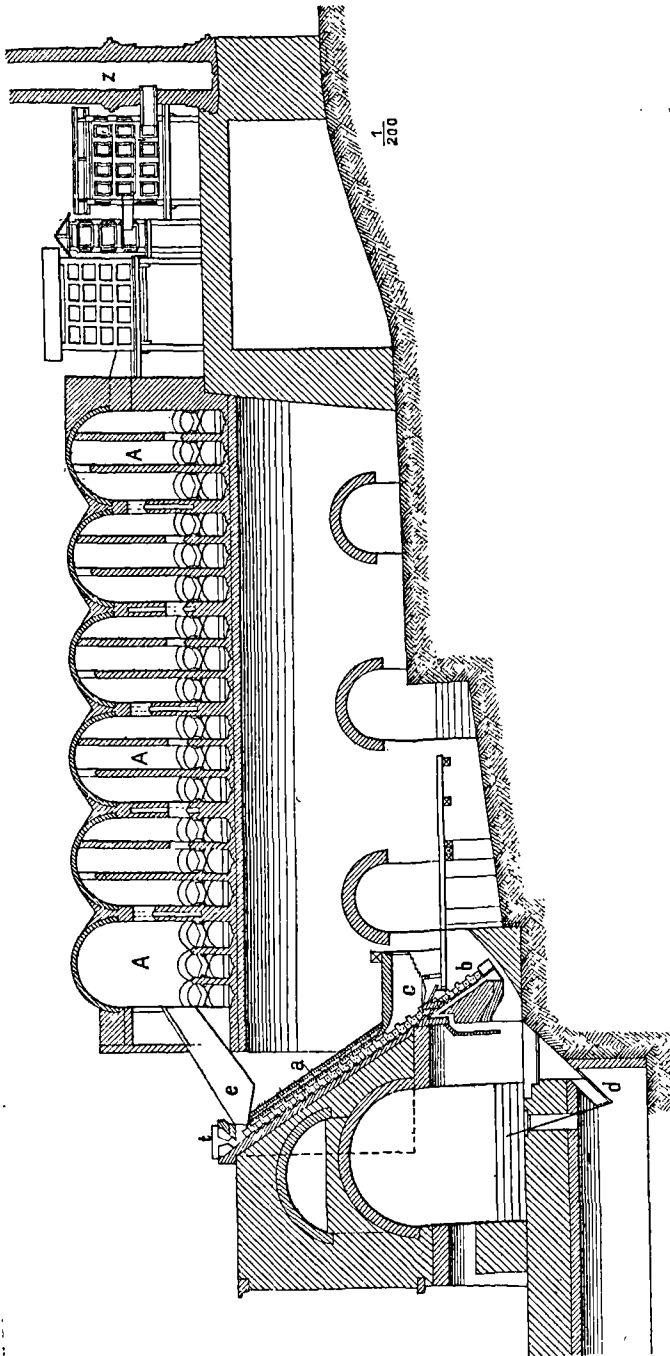


Fig. 242. — Four de Livermore-Oyarzabal avec ses condenseurs (Almaden, Mieres).

Les fours de *Livermore* donnent également de très bons résultats. Il n'a pas été fourni d'indications sur les pertes en mercure qui se produisent dans ces fours. (Suivant *Egleston* [loc. cit., p. 899], ces pertes s'élèveraient avec les meilleurs fours à 15-20 p. 100. Il résulterait de quelques expériences, de peu de durée, il est vrai, qu'à New-Almaden la perte serait de 7,29 p. 100. D'après *Egleston*, les frais occasionnés pour arriver à réduire les pertes en mercure seraient, en Californie, plus élevés que la valeur du mercure récupéré.)

[*E. Oyarzabal*, directeur des mines et usines d'Almaden, a fait subir au four de *Livermore* certaines modifications et c'est sous cette forme nouvelle qu'il est employé à Almaden et dans les Asturies (à Mieres) ¹. La disposition du four *Livermore-Oyarzabal* est mise en évidence par la figure 242.

Le four, dont la sole est inclinée de 56°, contient douze canaux *a* ayant chacun une section de 12 cm., qui sont pourvus d'obstacles analogues à ceux du dispositif précédemment décrit; le minerai à traiter est chargé par la trémie *t*. Au pied de ces canaux se trouve une autre série *b* de canaux inclinés semblables et disposés perpendiculairement. La distance qui sépare les deux plans inclinés est exactement l'épaisseur qu'occupe, sur la surface inférieure de l'appareil distillatoire proprement dit, la charge de minerai. L'ouvrier qui conduit l'opération est placé à l'intersection des deux plans; il enlève à la pelle une quantité de minerai calciné égale à celle du minerai frais introduit par la trémie *t* et la pousse dans les canaux du plan inférieur, d'où ils tombent dans une trémie *d* et de celle-ci dans des wagonnets. Le foyer *c* est établi au-dessus de ce second plan incliné et fait face à la première série de canaux: il est formé de deux rangées de grilles échelonnées, les premières disposées longitudinalement à l'axe du foyer, les autres transversalement. L'air nécessaire pour l'alimentation de ce foyer est préalablement chauffé à travers les massifs de maçonnerie, comme l'indique le dessin. La distillation d'une charge, du poids de 314 kilogr., dure environ 4 heures.

La condensation des gaz et des vapeurs, sortant du four par le canal *e*, s'effectue d'abord dans une série de chambres en maçonnerie A, A, divisées au moyen de cloisons en trois compartiments. Les ouvertures de communication percées dans les parois des chambres et les cloisons forcent les produits de la distillation à parcourir un chemin sinueux en double zig-zag. Le fond des premières chambres est dallé et, à Almaden, les chambres suivantes sont revêtues de feuilles d'ardoise, afin d'éviter la corrosion. Tous les fonds présentent la forme indiquée dans le dessin, pour faciliter l'écoulement du mercure dans un canal commun. A la suite des chambres en maçonnerie, se trouvent de grandes caisses en verre et en bois B, qui sont elles-mêmes divisées en quatre compartiments. Afin de pouvoir surveiller aussi bien le fond que les parois et le dessus de ces condenseurs, ceux-ci sont établis au-dessus du sol de l'usine. A la sortie des chambres en verre, le courant gazeux se rend dans la cheminée *z*. La température obtenue à l'intérieur des condenseurs est très-faible, ce qui est l'une des bonnes conditions pour avoir un maximum de rendement.

La consommation de combustible est, d'après les expériences effectuées à Almaden, de 1 fr. 18 par bouteille de mercure.]

¹ A. Dory, *Le mercure dans les Asturies*, in *Revue universelle des mines, de la métallurgie, etc.*, t. XXXII, 3^{me} série, p. 227.

Four à cascades d'Idria.

Ce four a été introduit à Idria par *Czermak* en 1886 et perfectionné par *Novak*. Sous sa nouvelle forme, il donne de très bons résultats. Il est de beaucoup supérieur aux fours à pelletage continu, dans lesquels à Idria une partie du menu est également grillée.

C'est un four à flamme à cuve blindée, dont la cuve est armée de plusieurs

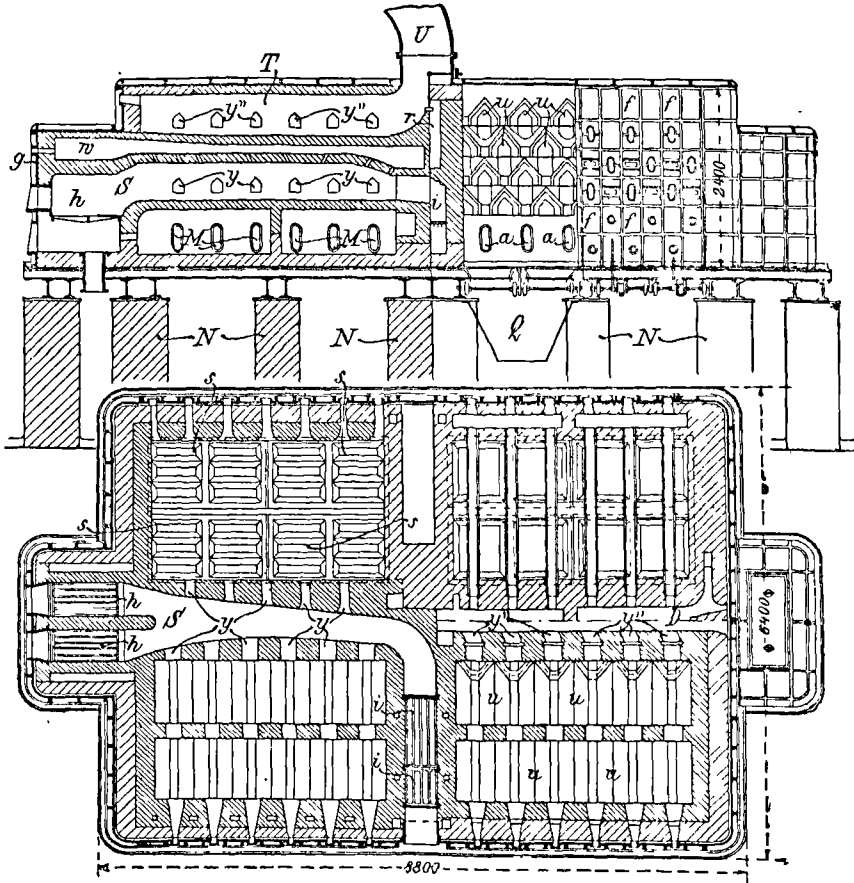


Fig. 243 et 244. — Four à cascades d'Idria.

séries superposées de toits en argile réfractaire (excepté ceux de la série supérieure qui sont en fonte), sur lesquels roule le minerai. Il rappelle les fours de grillage de *Gerstenhöfer*, dans lesquels cependant les barreaux représentent un toit renversé avec une surface plane supérieurement. L'air nécessaire pour la combustion complète des gaz du foyer, ainsi que pour l'oxydation est préalablement chauffé.

Quatre fours sont réunis dans un même massif. Les fours les plus récents

possèdent 3 séries de 6 toits, dont les quatre inférieures sont en argile réfractaire, tandis que les toits de la série supérieure sont en fonte.

La disposition d'un four n'ayant que 4 séries de toits est représentée par les figures 243 et 244. *u, u, u* sont les toits superposés. Ils sont placés de façon que le minerai chargé sur la série supérieure roule peu à peu sur les surfaces inclinées des toits et arrive dépouillé de mercure sur la sole du four. Ce dernier est chauffé au moyen de combustible brûlant sur les grilles *h* et *i*. *h* est le foyer principal, *i* le foyer auxiliaire. Les gaz des deux foyers se réunissent dans le canal S. L'air nécessaire pour la combustion des gaz des foyers ainsi que pour l'oxydation du soufre du sulfure de mercure est réchauffé dans les tubes en fonte elliptiques *a, a*, ainsi que les chambres latérales *r*. Des tubes *a, a*, l'air se rend dans la chambre M et de cette dernière, par les ouvertures verticales ménagées dans son plafond, il arrive dans le canal S, où a lieu la combustion complète des gaz du foyer. Au-dessus du canal S, se trouve une seconde chambre à air *w*, dans laquelle l'air pénètre aussi bien par la chambre latérale *r* que par les ouvertures *g*. L'air qui se trouve dans cette chambre se rend aussi par des ouvertures dont sa sole est percée dans le canal S. De ce dernier, les gaz du feu avec un excès d'air passent dans le four par les ouvertures *y, y*. Au-dessous de ces ouvertures, s'en trouve une série de plus petites (non visibles dans les figures), par lesquelles les gaz se rendent sous la série inférieure des toits. Les gaz du feu et l'air pénètrent dans le four supérieurement entre les différents toits et finalement passent latéralement par les ouvertures *y', y'*, qui correspondent aux espaces vides au-dessous de la série supérieure des toits, dans le canal collecteur des gaz T, qui, par le tube U, les conduit avec les vapeurs et les gaz dégagés dans le four aux appareils de condensation. La poudre de minerai qui descend peu à peu dans le four tombe finalement hors de ce dernier, par les fentes *s, s* de la sole, dans la trémie en tôle Q et de cette dernière dans les espaces entre les piliers N, N.

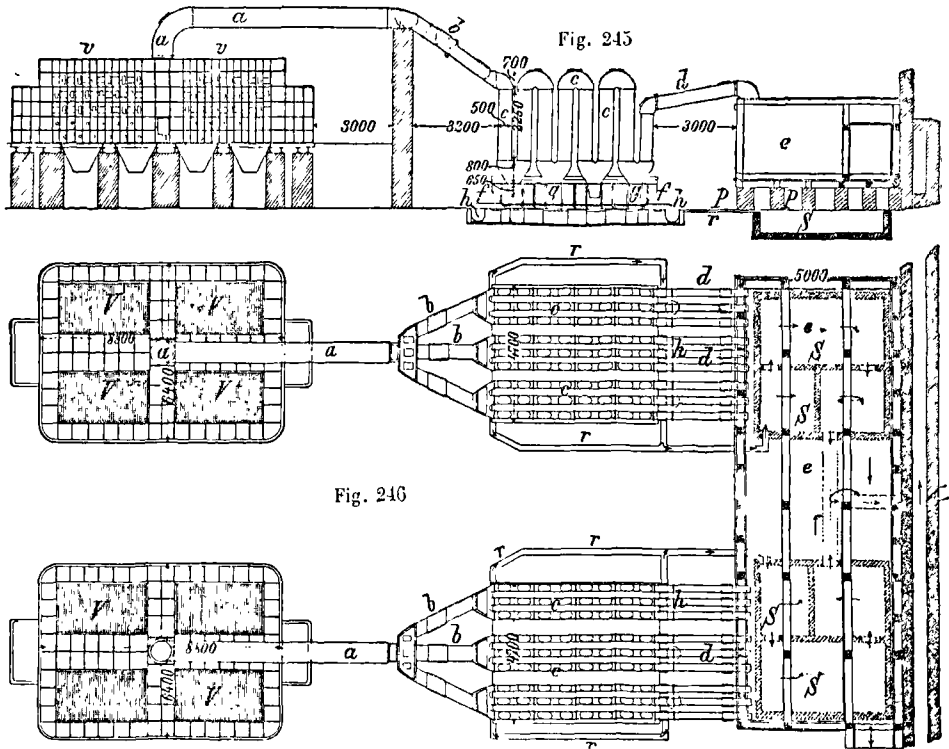
Le four tout entier repose sur un plateau en tôle rivée imperméable au mercure. Ce plateau est supporté par des piliers en ciment recouvert de plaques de fonte. Ces derniers sont enfoncés dans le sol cimenté avec soin et dans lequel sont établis des vases collecteurs en fonte, afin qu'on puisse s'apercevoir immédiatement s'il se produit des infiltrations de mercure. L'extraction des résidus et l'introduction du minerai frais ont lieu toutes les deux heures.

Les récipients consistent en tubes de grès verticaux à section horizontale elliptique arrosés avec de l'eau et en communication avec des chambres à fumées. L'épaisseur de paroi des tubes en grès est de 20 mm. Les différentes parties des tubes sont réunies ensemble au moyen de ciment. Tout le système tubulaire est fixé à un support en bois. Les extrémités inférieures des tubes plongent de 5 cm. dans des caisses à stupp remplies d'eau; dans ces dernières, qui sont en fer recouvert intérieurement d'une couche de ciment, se rassemblent le mercure condensé et la stupp.

Il y a pour un four à quatre cuves 9 séries de tubes formées chacune de huit tubes verticaux. Les séries de tubes débouchent dans des chambres à fumées, qui sont construites avec des planches de 50 mm. d'épaisseur. Afin de rendre les chambres imperméables aux gaz, les planches sont assemblées à rainures et à languettes et les joints sont remplis d'un mastic de chaux vive et d'huile de lin. Ces chambres sont établies sur des piliers en maçonnerie. Leur fond est recouvert d'une couche de ciment de Portland épaisse de 60 à 80 mm. Au-dessous des

chambres est établi un bassin pour recevoir l'eau condensée et l'eau de lavage. Le sol qui entoure les condensateurs est recouvert d'une couche de béton, dans lequel sont ménagées des rigoles destinées à conduire les eaux de condensation et de lavage dans le bassin. Ce dernier est également en béton.

La disposition des condensateurs pour un massif de quatre fours, leur mode de communication avec ces derniers et les chambres à fumées, ainsi que la disposition de celles-ci sont mises en évidence par les figures 245 et 246.



Fours à cascades d'Ildria avec leurs appareils de condensation :
Fig. 245. — Coupe longitudinale et verticale. — Fig. 246 — Coupe horizontale.

Les gaz et les vapeurs des quatre fours V, V se réunissent dans la conduite commune *a* et sont amenés par celle-ci dans trois tubes distributeurs *b*, *b*, desquels ils se rendent dans les condensateurs *c*, *c*. Au-dessous de ces derniers se trouvent les caisses à stupp *f*, *f*, dans l'eau desquelles plongent les extrémités *g*, *g* des tubes. Des caisses à stupp, le mercure s'écoule dans les chaudières en fonte *h*, *h*. De ces condensateurs, les gaz et les vapeurs se rendent par les tubes *d*, *d*, dans des chambres à fumées en bois *e*, *e*, munies de cloisons, et passent ensuite dans les chambres dites centrales. Au-dessous des chambres à fumées se trouvent des bassins en maçonnerie S, dans lesquels s'écoulent, par les rigoles *r*, les eaux de condensation et de lavage. P, P sont les piliers en maçonnerie, qui

supportent les chambres à fumées. La figure 246 montre le mode de communication de deux systèmes de fours avec les condensateurs et les chambres à poussières.

Le nettoyage du condensateur (qui consiste à faire tomber le mercure adhérent aux tubes en grès dans les caisses à stupp) a lieu tous les cinq jours, lorsqu'on traite des minerais menus pauvres des sortes prima et secunda et tous les quatorze jours s'il s'agit de minerais en grains pauvres.

D'après les résultats du travail de l'année 1892¹, on a passé à Idria, en 24 heures, dans le four à cascades n° 1 (composé de 4 fours) 22,4 tonnes de menus riches et pauvres et on a dépensé en combustibles 3,61 m. cubes de bois et 8 fl. 86 kr. de main-d'œuvre par 10 tonnes de minerai. La quantité de la stupp s'est élevée à 3,3 p. 100, la production du mercure à 204,2 tonnes. Dans les fours n°s 2 et 3, on a passé par four (de 4 cuves) en 24 heures 26,7 tonnes de menu pauvre et de stupp comprimée, avec une consommation en combustible de 3,02 m. cubes de bois par 10 tonnes de minerai. La dépense de main-d'œuvre s'est élevée pour cette quantité de minerai à 8 fl. 98 kr. La quantité de la stupp s'est élevée à 1,3 p. 100 et la production du mercure à 117,7 tonnes.

La perte en mercure s'élève dans ces fours à 6,5 p. 100.

On traite dans ces fours, qui donnent de très bons résultats, tout le minerai menu, qui ne peut pas, parce qu'il forme trop de poussière, être traité dans des fours à pelletage continu.

Extraction du mercure en fours à réverbère.

Les fours à réverbère (fours à flamme à sole) sont inférieurs à tous les points de vue aux fours à flamme à cuve. Ils sont employés pour le minerai menu, qui lors du traitement en fours à flamme à cuve forme de grandes quantités de poussière, pour le gros minerai se délitant facilement et donnant également beaucoup de poussière dans les fours à cuve, ainsi que pour les minerais qui s'agglomèrent facilement.

Les premiers fours à réverbère ont été introduits à Idria en 1842 par *Alberti* et ils y ont été en usage pendant longtemps. Le dernier four *Alberti* y a été démoli en l'année 1887. Les premiers fours à réverbère blindés à sole chauffée ont été construits à Idria par *Exeli* en 1871 ; à ces fours, se rattachent les fours à pelletage continu imaginés par *Czermak* en 1879 et qui en l'année 1888 ont été modifiés par *Spireck*, qui leur donna la forme qu'ils offrent actuellement.

Si l'on est forcé par la nature des minerais d'employer des fours à réverbère, on construira exclusivement des fours à pelletage continu blindés.

Nous allons maintenant décrire successivement le four d'*Alberti*, le four à pelletage continu blindé d'*Exeli* et le four à pelletage continu actuellement en usage à Idria. Les fours à réverbère ne sont pas employés en Espagne et en Amérique.

Four Alberti.

La disposition de ce four est mise en évidence par les figures 247, 248 et 249, qui représentent deux fours juxtaposés. *a* est la grille, *f* la sole longue de

¹ Mitter, *loc. cit.*

4 m. 10 et large de 2 m. 20, *p* l'ouverture de travail, *c* un espace dans lequel sont déversés les résidus de la distillation, *d* la trémie de chargement munie

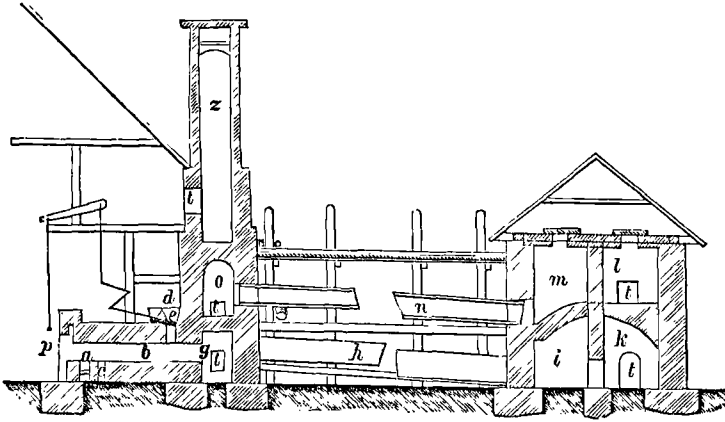


Fig. 247. — Four Alberti avec ses appareils de condensation; coupe verticale et longitudinale. (Idria.)

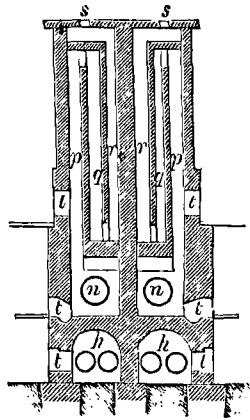


Fig. 248. — Four Alberti; coupe verticale et transversale par la cheminée.

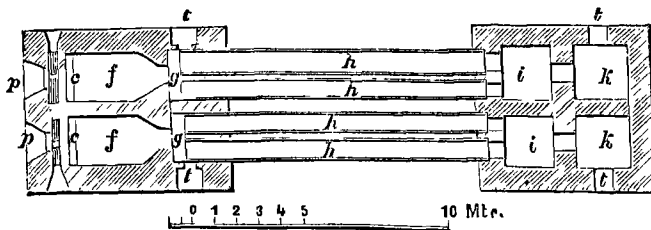


Fig. 249. — Four Alberti; coupe horizontale au-dessus des grilles.

d'un registre. Les gaz et les vapeurs se rendent d'abord dans les premières chambres en maçonnerie *g, g*, ils pénètrent ensuite, par les tubes en fer *h, h*

de 95 cm. de diamètre, dans les autres chambres *i*, *i* également en maçonnerie, desquelles ils passent successivement dans les chambres *h*, *l* et *m*, et de *m* ils pénètrent par les tubes en fer *n*, *n* dans la chambre *o* et finalement dans la cheminée *y*. Cette dernière est partagée en les compartiments *p*, *q* et *r*, que les gaz doivent traverser avant de s'échapper dans l'air, par les ouvertures *s*, *s*. Les tubes en fer sont arrosés avec de l'eau tombant en pluie. *t*, *t* sont les ouvertures pour le nettoyage. Le mercure se rassemble dans des réservoirs qui sont établis dans la maçonnerie des chambres. La stupp se dépose dans les tubes en fer et les chambres et est retirée de temps en temps.

Dans ce four, on traitait du minerai menu avec 1 p. 100 de mercure, ainsi que de la stupp. Le four recevait des charges de chacune 1,10 tonne et il en contenait toujours trois. Les charges étaient pelletées et extraites toutes les 4 heures. En 24 heures, on traitait 6,6 tonnes de minerai, avec une consommation de combustible de 3 m. cubes de bois ou de 0,6 à 0,7 tonne de lignite.

La perte en mercure s'élevait à 14,80 p. 100 avec des minerais à gros grains contenant 0,40 à 0,60 p. 100 de mercure.

Ces fours, dont il y avait 12 à Idria, ont, comme on l'a déjà dit, été remplacés par des fours à pelletage continu blindés.

Fours à pelletage continu blindés.

Le premier four à pelletage continu blindé a été construit par *Exeli* en 1871 et il servit jusqu'en 1887 pour le traitement des résidus de stupp riches et de

Fig. 250. — Four à pelletage continu blindé d'Exeli ; coupe verticale et longitudinale. (Idria.)

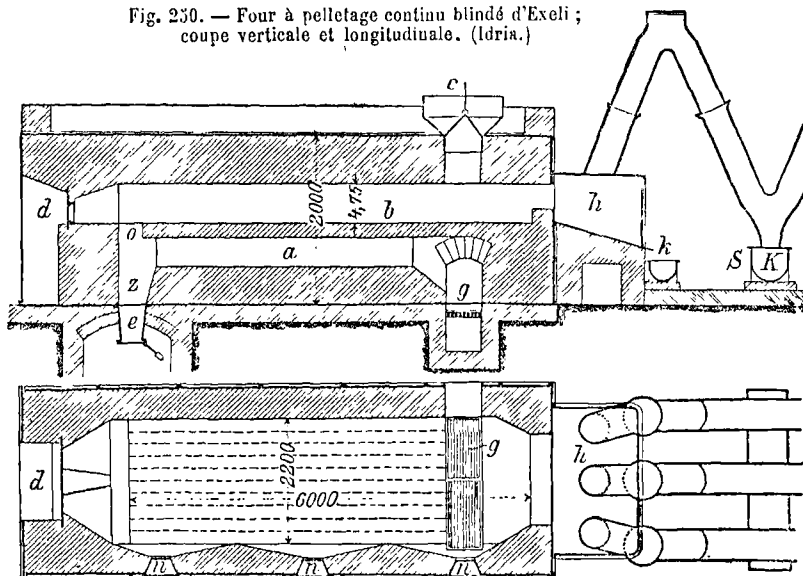


Fig. 251. — Four à pelletage continu blindé d'Exeli ; coupe horizontale.

minerais. La disposition de ce four avec sole chauffée est représentée par les figures 250 et 251. *g* est le foyer à grille. La flamme passe d'abord par les car-

naux *a* au-dessous de la sole du laboratoire et elle arrive ensuite par le rampant *o* sur la sole *b*, longue de 6 m. et large de 2 m. 20. Après l'avoir parcourue, les gaz du foyer, avec les autres gaz et les vapeurs, pénètrent dans la caisse en fonte *h*, refroidie par un courant d'eau et dont le fond cimenté est fortement incliné. Le mercure condensé en grande quantité dans cette caisse se rassemble dans la chaudière *k*. Les gaz et les vapeurs non condensées passent dans trois rangées juxtaposées de tubes de fonte en V de 47 cm. de diamètre, avec caisses à stupp *S* pour recueillir celle-ci et le mercure, et ils passent ensuite dans deux chambres condensatrices en maçonnerie. De ces dernières, ils se rendent dans un système de canaux communs à tous les fours et ensuite à la cheminée. *d* et *e* sont les ouvertures de travail ; *c* est la trémie de chargement. Les résidus de la distillation sont déversés par le rampant *o* dans l'espace *z* et évacués par *c*.

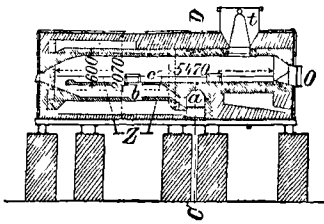


Fig. 252.

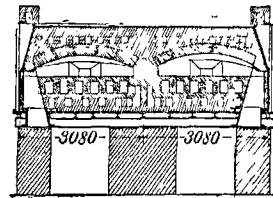


Fig. 253.

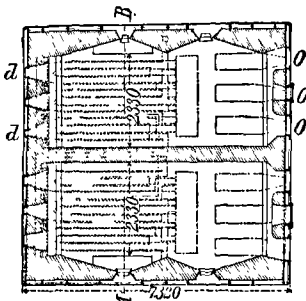


Fig. 254.

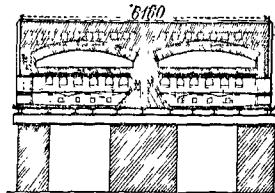


Fig. 255.

Four à pelletage continu blindé de Czermak-Spirek : Fig. 252. — Coupe verticale et longitudinale. Fig. 253. — Coupe verticale suivant AB de la figure 254. — Fig. 254. — Plan. — Fig. 255. — coupe transversale suivant CD de la figure 252.

Dans ce four, qui servait au traitement de minerais riches (avec 3 à 10 p. 100 de mercure) et de stupp, ainsi que de résidus de la compression de celle-ci, on passait en 24 heures 2,5 à 5 tonnes de minerai, suivant la teneur en mercure de celui-ci, avec une dépense en combustible de 3 m. cubes de bois. La perte en mercure s'élevait à 10-12 p. 100.

Ce four a été remplacé en 1888 par le four à pelletage continu blindé de Czermak, modifié par Spirek. Ce dernier est le four actuellement employé. Sa disposition est mise en évidence par les figures 252, 253, 254 et 255. Deux fours se trouvent dans un même massif. La figure 252 représente une coupe longitudi-

nale, la figure 254 le plan, la figure 253 une section suivant la ligne AB (fig. 254) et la figure 255 une section suivant la ligne CD (fig. 252).

Le four repose sur un plateau en tôle rivée, imperméable au mercure. *a* est

Fig. 256. — Fours à pelletage continu de Czermak-Spirek avec leurs appareils condensateurs ; vue de côté.

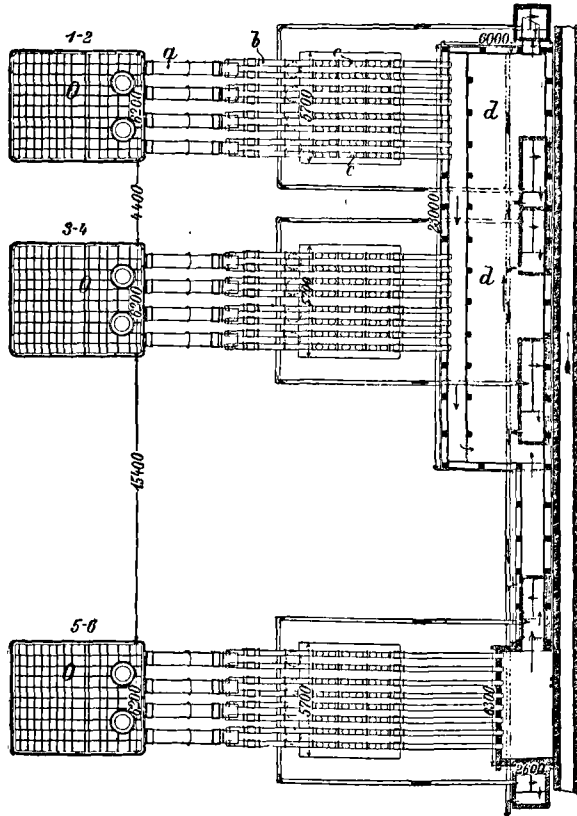
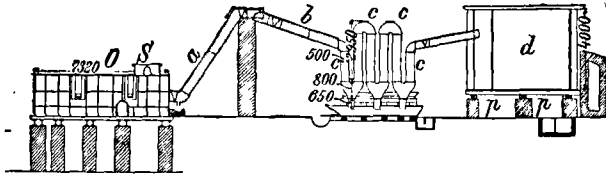


Fig. 257. — Fours à pelletage continu de Czermak-Spirek avec leurs appareils condensateurs ; plan.

le foyer à grille. La flamme passe dans les carnaux *b* sous la sole du four, pour se rendre ensuite dans le laboratoire *c*, long de 5 m. 40 et large de 2 m. 30. La sole de ce dernier est formée de plaques d'argile épaisses de 30 à 40 mm. Les gaz et les vapeurs pénètrent par trois ouvertures dans les appareils de condensation,

c'est-à-dire dans des rangées de tubes en grès vernissé et ensuite dans des chambres en bois. τ est la trémie de chargement. Les résidus de la distillation sont évacués par Z.

Les condensateurs (tubes en U en grès vernissé) sont les mêmes que pour les fours à cascades et les fours à cuve, mais il n'y a que 4 séries de tubes de chacune 6 tubes verticaux, tandis que pour les fours à cascades, parce que les gaz sont en plus grande quantité, il y a 8 à 9 séries tubulaires de chacune 8 tubes verticaux.

La disposition des condensateurs et leur mode de communication avec le four et les chambres à poussières sont mis en évidence par les figures 256 et 257. La figure 257 représente 6 fours combinés, réunis par deux en un même massif, avec les condensateurs et les chambres à poussières.

O, O sont les fours, a, a les tubes abducteurs principaux, qui conduisent les gaz et les vapeurs du four dans les tubes de distribution b, b . c, c sont les tubes condensateurs verticaux, d, d les chambres à poussières. Ces chambres sont en planches épaisses de 50 mm. et elles reposent sur les piliers en pierre p, p . Leur fond est recouvert d'une couche de béton de Portland épaisse de 60 à 80 mm. Sous les condensateurs, le sol est bétoné et dans le béton sont ménagées des rigoles pour l'entraînement dans des bassins des eaux condensées et des eaux de lavage. Les bassins sont également en béton et ils sont vidés 2 fois par an.

Le nettoyage des condensateurs a lieu tous les 14 jours.

Les fours à pelletage continu servent pour le traitement du minerai menu fin donnant beaucoup de poussière, ainsi que des gros minerais se délitant dans les fours à cuve, sortes de minerais qui ne peuvent être traitées ni dans les fours à flamme à cuve, ni dans les fours à cascade. L'extraction des résidus et le chargement de minerai frais ont lieu toutes les 2 heures 1/2.

Dans un four, on passe en 24 heures 6,6 tonnes de minerai menu pauvre et de stupp. La consommation de combustible pour 10 tonnes de minerai s'élève à 4,20 mètres cubes de bois. Dans la journée de 8 heures, le four double est servi par 3 hommes : 1 chauffeur et 2 hommes, dont l'un apporte le minerai et l'autre enlève les résidus de la distillation.

Les salaires s'élèvent de 10 à 11 florins pour la même quantité de minerai. La quantité de stupp produite est de 1,9 p. 100. La perte en mercure varie entre 8 et 9 p. 100. Ces chiffres montrent que le travail des fours à pelletage continu est beaucoup plus coûteux que celui des fours à cascades. Mais leur emploi ne peut pas être évité pour les raisons mentionnées précédemment.

Extraction du mercure en fours à cuve.

Les fours à cuve, c'est-à-dire les fours dans lesquels le minerai et le combustible sont en contact immédiat, travaillent d'une manière continue et, lorsqu'on emploie un combustible carbonisé, ils ont sur les fours à flamme l'avantage de ne produire qu'une très-faible quantité de stupp (par suite de l'absence de noir de fumée dans les gaz de la combustion), ce qui fait que la quantité de mercure extrait directement est relativement élevée. C'est pour cela qu'ils sont exclusivement employés pour le traitement de minerais en roche dans les cas où l'on peut se procurer à bon marché des combustibles carbonisés (charbon de bois). Ils conviennent aussi bien pour les minerais en roche que pour le menu aggloméré. Ils sont employés avec succès à Idria. Ce sont même les fours à flamme à cuve d'*Exeli* et de *Langer* qui y ont été transformés en fours à cuve proprement

dits par la suppression de leurs foyers. On trouve en outre des fours à cuve à Ripa, à Castellazara et à Valalta en Italie, ainsi qu'à Saint-Annathal près de Neumarkt, en Carniole. A Almaden, ils n'ont été employés qu'à titre d'essai (four de *Pellet*).

Le plus ancien four à cuve est celui de *Höhner*, qui a été introduit à Idria en 1849 et y a été en activité jusqu'en 1852. La disposition du four *Höhner* d'Idria est mise en évidence par les figures 258, 259 et 260.

k est la cuve. Celle-ci a 11 m. de hauteur et 1 m. 20 de diamètre. *m* est une grille mobile inclinée, sur laquelle repose la colonne de minerai. Pour retirer les résidus de la distillation, on enlève une partie des barreaux de la grille, de façon que les premiers tombent dans des wagonnets placés au-dessous de celle-ci. *n* est la trémie de chargement. *o*, *o* sont les chambres de condensation avec

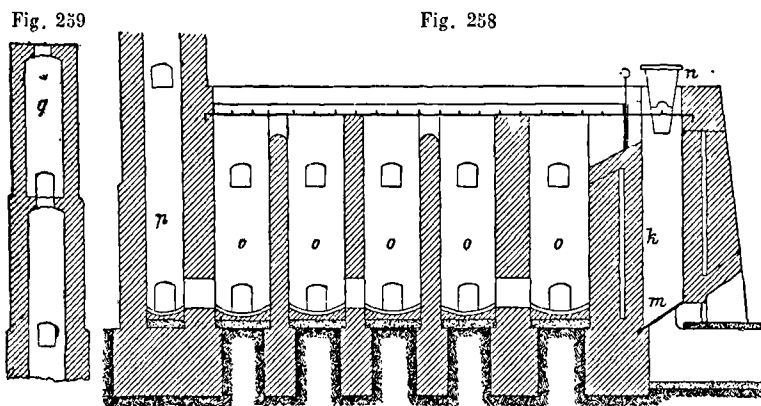
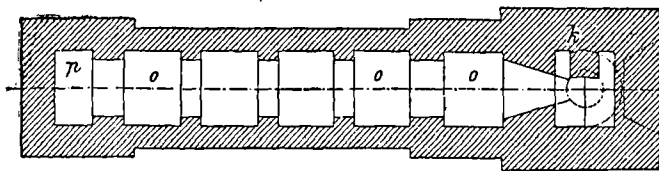


Fig. 260



Four à cuve de *Höhner* avec ses condensateurs : Fig. 258. — Coupe verticale.

Fig. 259. — Coupe verticale de la partie supérieure de la cheminée.

Fig. 260. — Coupe horizontale.

fond excavé et incliné d'un côté, sur lequel peut couler le mercure. Les chambres sont munies d'une couverture en fonte refroidie par de l'eau. Elles sont hautes de 5 m. 65, larges de 1 m. 80 et longues de 2 m. 20. *p* et *q* sont des compartiments de la cheminée de 1 m. 90 de longueur et 1 m. 20 de largeur.

Dans ce four, on chargeait des couches alternantes de minerai et de charbon de bois. Les résidus de la distillation étaient retirés toutes les heures 1/2, après quoi on ajoutait une quantité correspondante de minerai frais. Ce four a été remplacé par le four de Valalta décrit plus loin.

Le four de Castellazara, près Santafiore, en Toscane, est représenté par la

figure 261. La cuve a 2 m. 20 de hauteur au-dessus de la grille. Son diamètre est égal à 40 cm. Les résidus de la distillation sont extraits par une ouverture latérale au-dessus de la grille. Les gaz et les vapeurs passent par trois chambres de condensation, dont les fonds sont formés de chaudières en fonte. Le mercure précipité dans celles-ci est écoulé par des tubes munis de robinets dans des wagonnets placés au-dessous des chambres. De la dernière chambre condensatrice, les gaz et les vapeurs passent encore dans la chambre *b* et ensuite dans la cheminée *c*. On traitait dans ce four des minerais, dont la teneur en mercure s'élevait à 0,03-0,04 p. 100.

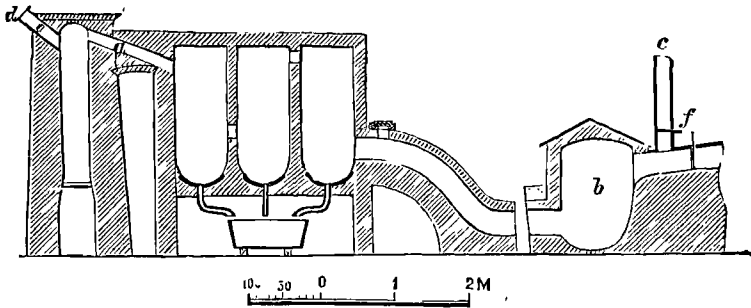


Fig. 261. — Four à cuve de Castellazara (Toscane).

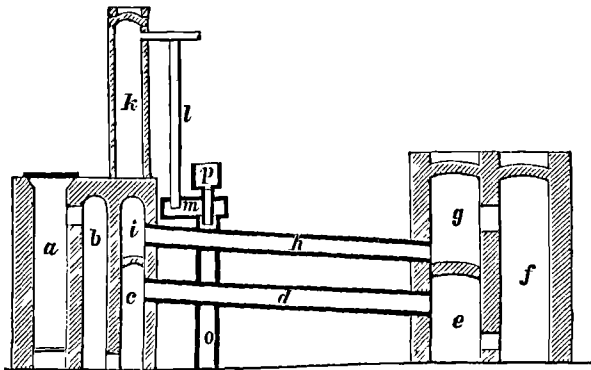


Fig. 262. — Four à cuve de Valalta (Vénétie).

Le four de Valalta¹, en Vénétie, qui a été aussi en usage à Idria de 1868 à 1878, a des tubes condensateurs en bois refroidis par de l'eau. Sa disposition est représentée par la figure 262. *a* est la cuve de 6 m. 50 de hauteur et 1 m. 20 de largeur. Les gaz et les vapeurs passent, par les chambres *b* et *c*, dans le tube en bois *d*, arrosé avec de l'eau, long de 15 m. 40 et de 1 m. de diamètre ; elles pénètrent ensuite dans les chambres *e*, *f* et *g* et de la chambre *g* elles se rendent, par le tube supérieur *h*, également en bois et de mêmes dimensions que *d*, dans la chambre *i* et la cheminée *k*. Les tubes se composent d'une série de

¹ Oesterr. Zeitschrift, 1862, p. 193. Berg- und Hüttenm. Zeitung, 1864, p. 234, 1868, p. 32 ; Engin. and Mining Journal, 1872, t. XIV, nos 11 et 12.

pièces coniques emboîtées les unes dans les autres. Le tirage est produit au moyen d'une trompe *p*, communiquant avec la cheminée et dans le tuyau

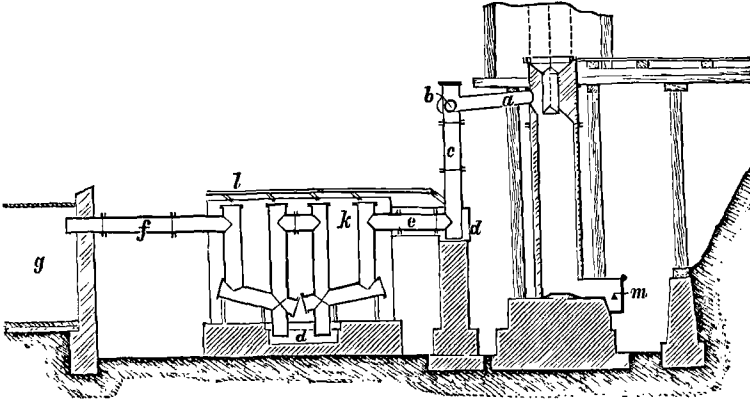


Fig. 263. — Four à cuve de Saint-Aunthal (Carniole).

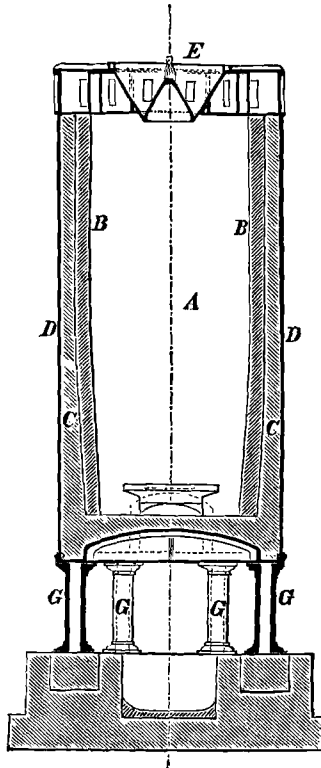


Fig. 264. — Four à cuve d'Idria ; coupe verticale.

abducteur *o* de laquelle sont précipitées les dernières particules de mercure.
 Dans ce four, on passe en 24 heures 9 tonnes de minerai à 0,45 p. 100 de

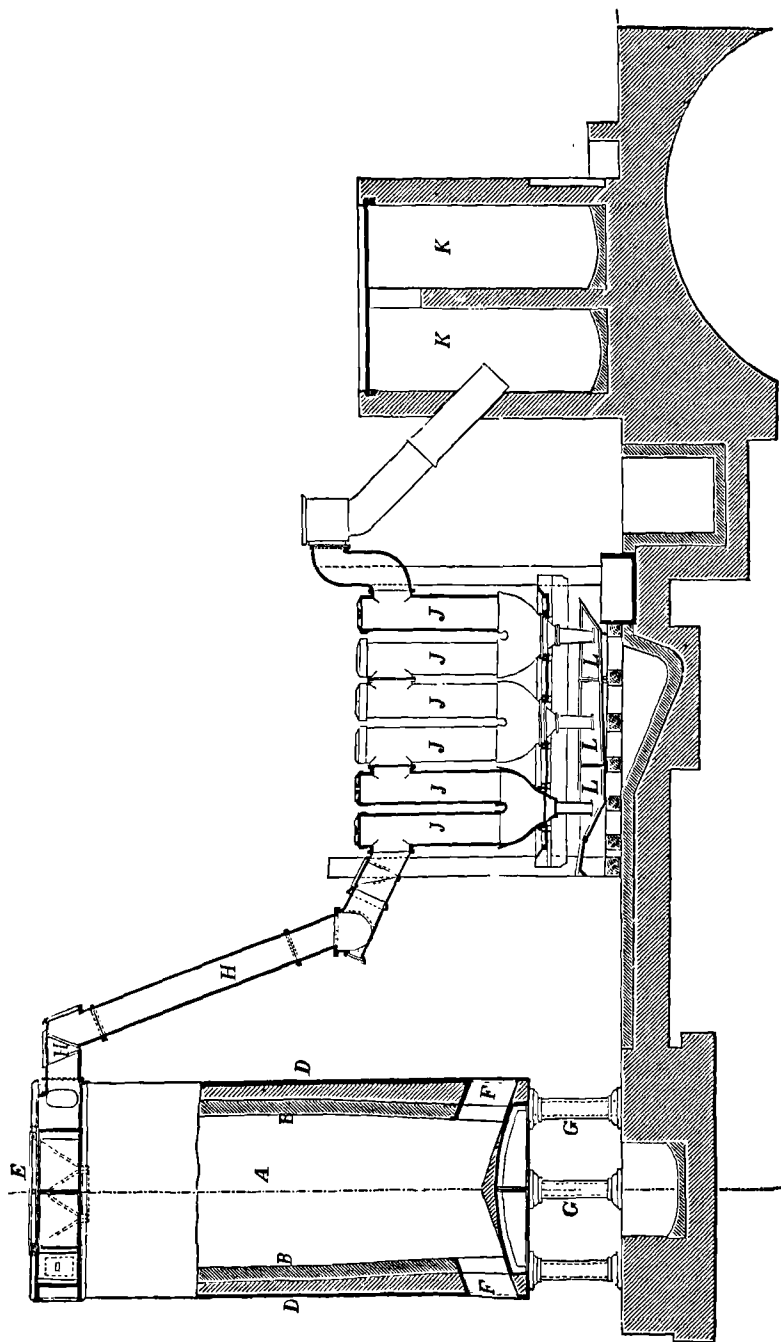


Fig. 265. — Four à cuve d'Uttria avec ses appareils de condensation.

mercure, avec une dépense en combustible de 20 p. 100. La perte en mercure indiquée est de 22,3 p. 100.

Le four de Saint-Annathal, près Neumarktl, en Carniole¹, est représenté par la figure 263. Il a une section horizontale carrée de 1 m. 25 de côté ; sa hauteur s'élève à 9 m. 25. Les gaz et les vapeurs traversent deux rangées de tubes en fonte, établies dans une caisse de réfrigération *k*, et ils se rendent par les tubes en bois *f* dans la chambre *g*. Celle-ci communique avec une trompe, qui produit le tirage nécessaire. La majeure partie du mercure se rassemble dans la caisse à stupp *d*. Les résidus de la distillation sont extraits par les ouvertures *m*, au nombre de trois. Le minerai renferme 0,8 p. 100 de mercure. Il reste 24 heures dans le four, qui contient 23 charges de 0,32 m. cube de minerai et 0,05 m. cube de charbon de bois. Les résidus de la distillation sont retirés du four toutes les deux heures, après quoi on ajoute une quantité correspondante de minerai frais.

Le four construit en 1888 à Idria, qui a été remplacé en 1892 par le nouveau

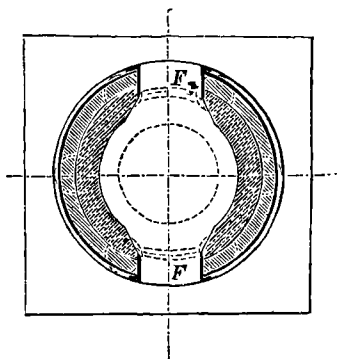


Fig. 266. — Four à cuve d'Idria ; coupe horizontale au niveau des ouvertures de déchargement.

four à cuve de *Novak*, parce qu'il ne donnait pas de résultats favorables, est représenté par les figures 264, 265 et 266. A est la cuve du four ; B la paroi intérieure, C le muraillement, D la chemise en fer entourant ce dernier ; G, G sont des colonnes en fonte, qui supportent la cuve. E est la trémie de chargement. F, F sont les ouvertures par lesquelles sont extraits du four les résidus de la distillation. Les gaz et les vapeurs passent par le tube H dans le condensateur de *Czermak*, qui se compose des tubes verticaux en argile J, J. Le mercure liquéfié se rassemble dans le vase L rempli d'eau. Du condensateur tubulaire, les gaz et les vapeurs se rendent dans les chambres en maçonnerie K, K.

En 1892, ce four a été remplacé par le nouveau four de *Novak* qui donne d'excellents résultats. Ce dernier a une section horizontale rectangulaire et quatre ouvertures de déchargement. Le muraillement a 60 cm. d'épaisseur, la paroi intérieure 20 cm. Le four est représenté par les figures 267 et 268, sur lesquelles sont inscrites les dimensions de l'appareil.

Trois de ces fours se trouvent dans un même massif. *a*, *a* sont les ouvertures de déchargement ; *b* est un toit d'éboulement muni d'un grand nombre de petites ouvertures. De la sole du four, l'air pénètre à l'intérieur de *b* et arrive dans le

¹ *Kärnthner Zeitschrift*, 1877, p. 332.

four, après s'être réchauffé, par les ouvertures en question. *e* est la trémie de chargement, *d* le tube abducteur des gaz et des vapeurs.

Ces derniers pénètrent d'abord dans des condensateurs en grès et ensuite dans des chambres à poussières. On traite dans le four du minerai pauvre ayant au moins 16 mm. de grosseur de grain. Le chargement a lieu toutes les 2 heures et on passe en 24 heures 12,1 tonnes de minerai. Pour 10 tonnes de ce dernier, on consomme 1,6 tonne de charbon de bois. Le service de deux fours exige 4,2 hommes pour la journée de 8 heures. La main-d'œuvre pour 10 tonnes s'élève à 6 fl. 68 kr. La quantité de stupp produite est de 5 p. 100, la perte en mercure de 7 à 8 p. 100.

Fig. 267. — Nouveau four de Novak ; coupe verticale.

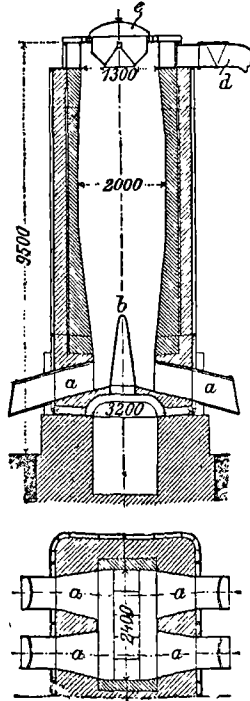


Fig. 268. — Nouveau four de Novak ; coupe horizontale au niveau des ouvertures de déchargement.

Comme dans les fours à cascades et les fours à pelletage continu, les condensateurs sont des tubes de grès en U refroidis avec de l'eau. Ces tubes ont une section oblongue et 20 mm. d'épaisseur de paroi. Ils sont fixés à des supports en bois. Les différentes pièces des tubes sont réunies avec du ciment. Les extrémités inférieures des tubes (réunies deux par deux) plongent de 5 cm. environ dans des caisses à stupp remplies d'eau. Ces dernières sont en fer et recouvertes intérieurement d'une couche de ciment. Pour chaque four, il y a 4 séries tubulaires de chacune 6 tubes. Les gaz et les vapeurs traversent ceux-ci avec une température de 200 à 300° et lorsqu'ils en sortent ils n'ont plus que 8 à 12°. Par four et par heure, on consomme 20 à 30 litres d'eau pour la réfrigération. On fait tomber le mercure

condensé des condensateurs dans les caisses à stupp tous les 14 jours lorsqu'on traite de gros minerai pauvre, et tous les 4 ou 5 jours lorsqu'on traite de la stupp comprimée.

Les vapeurs de mercure qui se dégagent des tubes de grès se condensent dans des chambres. Celles-ci sont en bois et partagées en plusieurs compartiments au moyen de cloisons. Afin que l'air ne puisse pas pénétrer dans les chambres, les planches de leurs parois sont assemblées à rainure et à languette. La disposition des condensateurs, leur mode de communication avec le four et les chambres à poussières, ainsi que la disposition de ces dernières sont les mêmes que pour les fours à pelletage continu (voyez p. 306).

Les condensateurs en grès (imaginés par le directeur de l'usine *Mitter*) ont complètement remplacé les condensateurs en fer. Ces derniers ne duraient que 1 an à 1 an 1/2, tandis que les condensateurs en grès durent indéfiniment et ne coûtent que le tiers des appareils en fer. Ils sont fabriqués à Florisdorf, près Vienne, dans la fabrique de tubes en grès de *Lederer et Nessenly*.

Extraction du mercure en fours à moufles.

L'extraction du mercure en fours à moufles n'est point à recommander, les ouvriers étant dans ce mode de travail fortement incommodés par les vapeurs de mercure. Avec ces fours, les pertes en mercure ne sont pas moindres qu'avec les fours à cuve et les fours à réverbère de construction nouvelle. Le seul avantage consiste en ce que les frais d'établissement des fours à moufles sont moins élevés que pour les fours à cuve et les fours à réverbère. Mais les frais de traitement sont plus grands qu'avec ces derniers fours, parce qu'on ne peut y passer en un temps déterminé qu'une faible quantité de minerai.

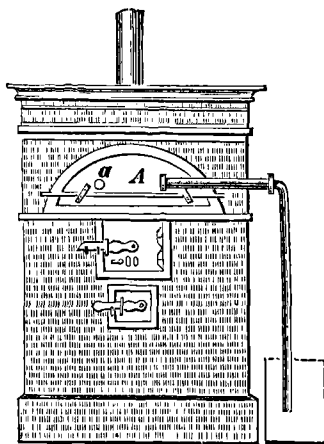


Fig. 269. — Four à moufles de Patara ; vue antérieure.

Les moufles sont en fonte, et il en est de même des appareils de condensation.

Les fours à moufles ont été employés pendant quelque temps à Idria et en Californie, et le sont actuellement dans les Asturies (Espagne).

Le four à mouffles de *Patera* a été employé à Idria à titre d'essai.

Sa disposition est mise en évidence par les figures 269 et 270¹. *A* est le moufle en fonte, de 60 cm. de largeur, 75 cm. de longueur et 225 mm. de hauteur; *c* est le récipient en tôle. Sur le fond incliné de ce dernier, le mercure condensé coule vers le tube *d* et arrive par celui-ci dans le vase collecteur placé au-dessous. Du récipient, les gaz et les vapeurs passent par une conduite tubulaire en fer dans un système de tubes d'argile et ensuite dans la cheminée. *f* et *h* sont des tubulures pour le nettoyage, qui sont bouchées pendant le travail avec des tampons d'argile. *g* est une tubulure dans laquelle est suspendue une feuille d'or, qui, en marche normale, ne doit pas se recouvrir d'un enduit de mercure. *i* est une autre tubulure pour l'introduction d'un thermomètre. L'air nécessaire pour l'oxydation du soufre est amené par les ouvertures *a*. La charge du moufle est de 50 kilogr. de minerai. Le rendement, avec des minerais qui contenaient 1,5 à 3,6 p. 100 de mercure, se serait élevé à 90 p. 100.

Actuellement, le rendement s'élève à Idria à 91,75 p. 100 avec des fours à cuve et des fours à réverbère.

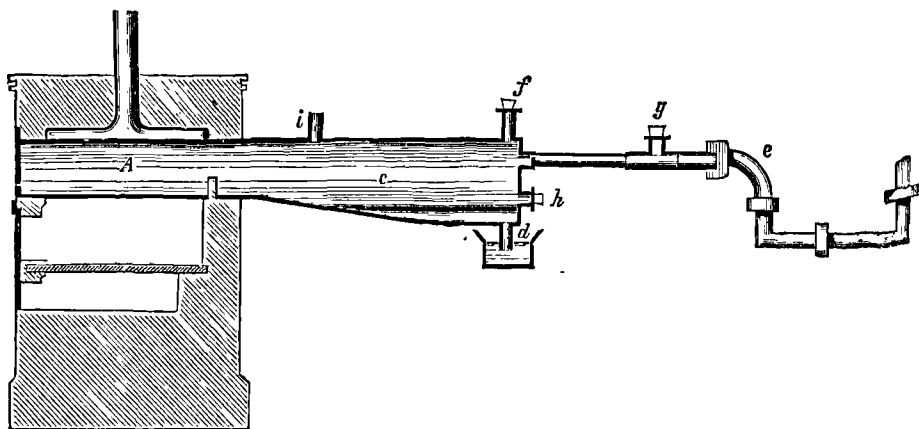


Fig. 270. — Four à mouffles de *Patera* ; coupe verticale à travers le moufle et le récipient.

Des fours à mouffles étaient autrefois en usage en Californie, à la Missouri Mine, près Pine Flat et à Lost ledge Mine². Les fours de la Missouri Mine avaient les uns 2 mouffles, les autres 3, ayant chacun 2 m. 90 de longueur, 32 cm. de hauteur et 48 cm. de largeur. Ils étaient chargés avec 125 ou 175 kilogr. de minerai ayant une teneur en mercure de 0,5 à 2 p. 100. En 24 heures, on passait dans un four 500 ou 1000 kilogr. de minerai. La consommation de combustible par four s'élevait en moyenne, par 24 heures, à 3,5 cordes de bois (1 corde = 3,568 m. cubes). Les gaz et les vapeurs étaient conduits par un tube en fer dans des caisses de même métal ouvertes inférieurement, qui de leur côté plongeaient dans une auge en fer remplie d'eau. Le mercure se condensait dans ces caisses, qui avaient 95 cm. de longueur et 63 cm. de largeur et de hauteur.

¹ *Oesterr. Zeitschrift*, 1874, p. 291 ; *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1874, p. 91 et 419.

² *Transactions of the American Institute of Min. Engin.*, 1875, t. III, p. 276.

Les fours et les appareils de condensation de la Lost ledge Mine étaient analogues, seulement les cornues, qui étaient au nombre de trois dans un four, étaient plus petites (1 m. 52½ seulement de longueur) et ne contenaient chacune que 83 kilogr. de minerai. Elles étaient chargées toutes les 4 heures. En 24 heures, on traitait dans un four environ 4 500 kilogr. de minerai.

[Le four à mouffles de *Rodriguez*, qui est actuellement employé dans les Asturies pour le traitement du minerai pulvérulent, est représenté par les figures 271 et 272. Il offre, d'après *A. Dory*¹, les dispositions suivantes : Les mouffles *a*, établis dans le four au nombre de deux ou trois, sont munis de trois ouvertures.

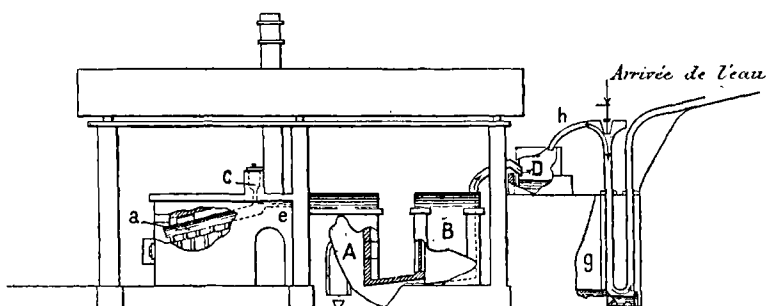


Fig. 271. — Four à mouffles de Rodriguez (Asturies); vue de côté.

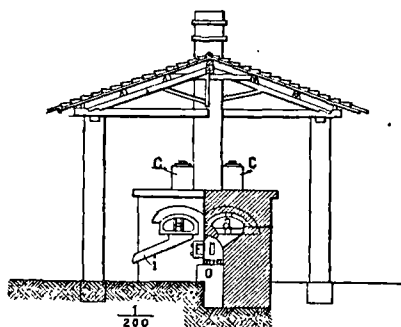


Fig. 272. — Four à mouffles de Rodriguez; vue de face.

L'ouverture qui se trouve sur le devant du four peut être partiellement ou totalement fermée au moyen d'une porte à coulisse, à l'aide de laquelle on règle l'entrée de l'air nécessaire pour la combustion du soufre du cinabre. Au-dessus du moufle et à l'arrière est un collet venu de fonte, sur lequel est adaptée la trémie de chargement *c*, munie de deux registres superposés permettant d'introduire la charge de minerai dans le moufle sans dégagement des gaz et des vapeurs nuisibles. Enfin, l'extrémité postérieure du moufle se termine par un rétrécissement cylindrique *e*, venu également de fonte et auquel sont adaptés

¹ *Le mercure dans les Asturies*, in *Revue universelle des mines, de la métallurgie, etc.*, t. XXXII, 3^e série, p. 231.

des tuyaux en tôle, conduisant les gaz et les vapeurs dans les appareils de condensation. i sont des gouttières inclinées par lesquelles les résidus de la distillation retirés des moufles tombent dans des wagonnets. Les moufles sont chauffés par le dessous au moyen d'un foyer à grille o , dans lequel on brûle de la houille; ils ne sont pas disposés horizontalement, mais inclinés de façon que la charge vienne se répartir naturellement sur toute la longueur de l'appareil, ce que l'on facilite d'ailleurs au moyen de râtaux spéciaux.

La condensation des produits de la distillation a lieu d'abord dans les chambres en maçonnerie A et B et ensuite dans une caisse en bois D, dont le fond est refroidi par un courant d'eau. De cette caisse, les gaz et les vapeurs se rendent par le tube h dans une sorte de puits g faisant, grâce à une chute d'eau, l'office de trompe; ils remontent le long de ce puits, divisé à cet effet, en deux compartiments, pour s'engager ensuite dans un canal incliné en maçonnerie, aboutissant à une cheminée.

Dans un four à deux moufles, on traite en 24 heures 1 600 kilogr. de minerai menu ou en grains, qui est ajouté toutes les heures et demie par charges de 50 kilogr. dans chaque moufle, après avoir préalablement retiré une quantité correspondante de résidus; quand la teneur en mercure du minerai grenu est très élevée, on ajoute à chaque charge une certaine quantité de chaux. La consommation de combustible en 24 heures s'élève à 3,3 quintaux métriques de charbon menu et la perte en mercure ne dépasse pas 1 p. 100.

L'oxydation par l'air est si complète que le cinabre ne se transforme pas seulement en mercure métallique et en produits gazeux sulfurés, mais que le mercure lui-même est d'abord oxydé sous la forme d'un produit pulvérulent noirâtre très peu stable, qui ne tarde pas à se décomposer lui-même et à mettre le mercure en liberté.

Une grande partie du mercure se condense dans les chambres, d'où il est déversé extérieurement dans un bassin en pierre. Une autre partie du mercure très-divisé, emportée par le courant gazeux, se dépose parfois en gouttelettes extrêmement ténues sur les parois des condenseurs, qui sont lors du nettoyage balayées avec soin.]

Extraction du mercure par chauffage du cinabre avec de la chaux ou du fer à l'abri du contact de l'air.

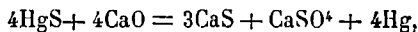
Ce mode d'extraction du mercure offre cet avantage que les vapeurs de mercure sont obtenues à l'état concentré et peuvent, par suite, être facilement condensées. Les frais d'établissement des fours et des appareils de condensation sont aussi moins élevés que lors de l'extraction du mercure par chauffage du cinabre au contact de l'air. Mais les résidus sont plus riches en mercure, ce qui diminue le rendement, qui, quel que soit le soin avec lequel l'opération est dirigée, n'est pas du tout meilleur qu'avec l'autre méthode de traitement. Comme il est nécessaire d'employer des fondants et de pulvériser préalablement les minerais et comme en outre la consommation de combustible est grande et que l'on ne peut passer dans les cornues en un temps donné qu'une faible quantité de minerai, les frais du traitement sont très-élevés. Les cornues devenant rapidement défectueuses, les frais de réparation sont également élevés. A tous ces inconvénients s'en ajoute encore un plus grand, l'incommodation des ouvriers par les vapeurs de mercure.

Le procédé ne convient pas en général pour les minerais pauvres. Pour les minerais riches, il n'est pas moins coûteux que le traitement en four à cuve et en four à réverbère, et en outre, pour des raisons hygiéniques, il n'est point à recommander pour ces minerais. Il ne devrait par suite être employé que lorsqu'on dispose de *petites* quantités de minerais ou de stupp *très riches*. Il doit être rejeté pour le traitement sur une grande échelle de minerais riches.

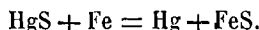
Les cornues dans lesquelles a lieu la décomposition du cinabre, avaient primitivement la forme de poires ou de cloches et elles étaient en argile ou en fonte. On n'employa plus tard que la fonte et on leur donna la forme des cornues en usage pour la préparation du gaz d'éclairage. Les récipients, qui autrefois étaient en argile dans quelques usines, sont actuellement également en fonte.

Comme fondant pour la décomposition du cinabre, on se sert presque exclusivement de chaux vive. Le fer et les battitures de fer n'ont été employés qu'exceptionnellement comme agents de décomposition.

La chaux, dont l'action sur le cinabre se fait sentir au rouge, décompose ce sulfure d'après l'équation :



tandis que le fer agit d'après l'équation :



Le procédé a été en usage en Californie, à Idria, dans le Palatinat rhénan et en Bohême, et actuellement il est encore employé à Littai, en Carniole, et au Monte Amiata, en Toscane. A cause de ses inconvénients, il a été abandonné en Californie¹ en l'année 1850 et à partir de cette époque il n'a plus trouvé emploi qu'en 1860. A Idria, il a été en usage pour la stupp et des minerais riches jusqu'en 1882. Dans le Palatinat rhénan (Moschellandsberg) et en Bohême (Horowitz), il a été abandonné par suite de l'épuisement des gisements de ces contrées.

A la *American Mine, près Pine Flat, en Californie*², on calcinait des minerais avec 2 p. 100 de mercure dans des cornues en fonte ayant la forme de cornues à gaz d'éclairage et de 2 m. 83 de longueur, 628 mm. de largeur, sur 471 mm. de hauteur ; les charges s'élevaient à 75 kilogr. En 12 heures, on passait 225 kilogr. de charge. Abstraction faite de l'action nuisible de ce travail sur les ouvriers, le traitement de minerais aussi pauvres dans des cornues ne peut être considéré que comme défectueux.

A *Landsberg, près Obermoschel, dans le Palatinat de Bavière*, on s'est servi primitivement de cornues en fer piriformes, de 1 m. de longueur et 45 cm. de largeur au niveau du renflement ; ces cornues étaient établies au nombre de 40 à 60 en deux séries superposées dans un fourneau de galère. Les récipients étaient des vases piriformes en argile de 40 cm. de longueur et 24 cm. de largeur au niveau de la partie renflée ; ils contenaient une certaine quantité d'eau. La charge se composait de 20 kilogr. de minerais riches, 20 kilogr. de minerais pauvres et 8 à 9 kilogr. de chaux vive. Le traitement d'une pareille charge durait 6 à 8 heures. Pour l'extraction de 1 kilogr. de mercure on consommait 80 à 120 kilogr. de minerai, suivant la teneur, et 20 à 30 kilogr. de houille.

En 1847, ces cornues furent remplacées par *Ure*, par des cornues ayant la forme

¹ Egleston, *loc. cit.*, p. 112.

² Egleston, *loc. cit.*, p. 811.

de celles en usage pour la fabrication du gaz d'éclairage. Des cornues, les vapeurs étaient conduites par des tubes en fer dans des caisses à moitié remplies d'eau, dans lesquelles se précipitait le mercure. Les tubes plongeaient dans l'eau de 5 cm. La charge de minerai dans une cornue s'élevait à 250 kilogr.; son traitement exigeait 3 heures.

A *Horzowitz, en Bohême* ¹, le minerai était chargé avec des battitures de fer et traité dans des fourneaux à cloche. La charge se composait 25 kilogr. de minerai et 12,5 kilogr. de battitures de fer; son traitement durait 36 heures.

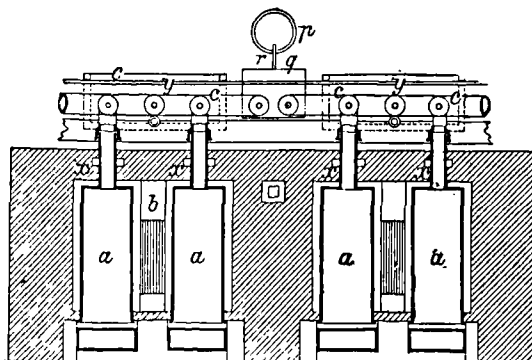


Fig. 273. — Four à mouffles d'Exeli (Idria) ; coupe horizontale.

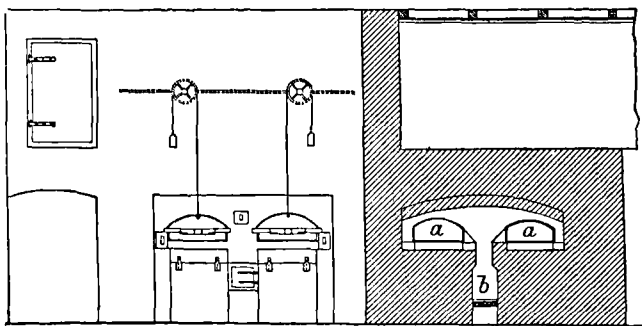


Fig. 274. — Four à mouffles d'Exeli ; vue de face et coupe verticale.

A *Idria, en Carniole*, on installa, en l'année 1869, un four à mouffles d'Exeli pour le traitement de minerais finement bocardés et de stupp. Ce four fonctionna jusqu'en 1882. Sa disposition est mise en évidence par les figures 273, 274, 275 et 276 ². Il contient deux couples de cornues *a, a*, de 2 m. 24 de longueur, 69 cm. de largeur et 34 cm. de hauteur. Ces cornues sont fermées à la partie postérieure par un couvercle en fonte revêtu d'argile réfractaire. *b* est le foyer à

¹ B. Kerl, *Metallurgie*, t. II, p. 811.

² *Idrianer Festschrift*, Mitter, *loc. cit.*

grille. Par le tube horizontal *t*, de 16 cm. de diamètre, les vapeurs passent dans les tubes condensateurs *c, c*, de 16 cm. de diamètre et 1 m. 57 de hauteur et munis de plaques mobiles pour le nettoyage ; ces tubes débouchent dans le tuyau

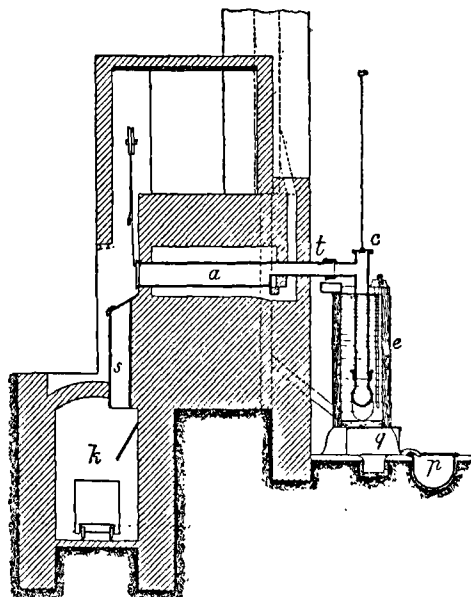


Fig. 275. — Four à moufles d'Exeli ; coupe transversale.

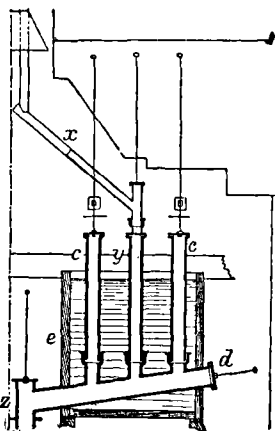


Fig. 276. — Four à moufles d'Exeli ; appareil de condensation.

collecteur incliné *a*, de 24 cm. de diamètre. Les tubes condensateurs et le tuyau collecteur se trouvent dans une caisse en bois *e*, remplie d'eau. Le mercure condensé coule par le tube incliné *a* dans le tube *z* et de ce dernier dans un bassin *q*, clos et rempli d'eau. De ce bassin le mercure passe par un siphon dans

la chaudière *p*. Les gaz non condensés se rendent par le tube (moyen) *y* et le tube incliné *x* dans les chambres à poussières et dans la cheminée. *s* est un canal par lequel les résidus de la distillation sont déversés directement des cornues dans l'espace *k* ou les wagonnets qui y ont été amenés.

On traitait dans ce four du minerai menu fin tenant jusqu'à 10 p. 100 de mercure et de la *stupp*. La matière était mélangée avec de la chaux (pour 1 partie de mercure contenu dans le minerai 1,5 partie de chaux vive) et ensuite moulée en briquettes au moyen d'une presse particulière. Les briquettes étaient dessé-

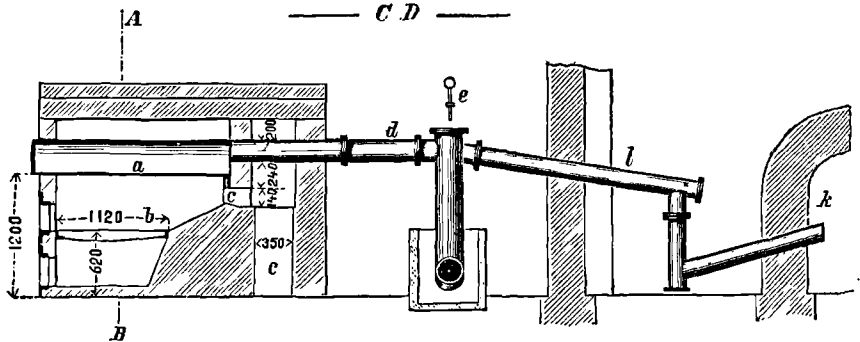


Fig. 277. — Four à cornues de Littai en Carniole ; coupe longitudinale suivant CD de la figure 278.

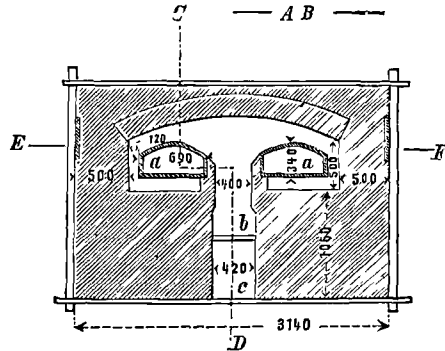


Fig. 278. — Four de Littai ; coupe transversale suivant AB de la figure 277.

chées et ensuite chargées au nombre de 108 (= 135 kilogr.) dans les cornues. La durée du traitement d'une charge était de 4 à 6 heures, suivant la teneur en mercure des minerais. En 24 heures, on consommait pour chaque four 1,8 m. cube de bois mélangé et 360 kilogr. de lignite.

A Littai, en Carniole, où le procédé est encore actuellement en usage, il y a un four qui ressemble beaucoup au four à moufles d'Idria. Sa disposition est mise en évidence par les figures 277, 278, 279 et 280 ¹. *a, a* sont les cornues en fonte ; *b* est la grille ; *d, d* sont les tubes conduisant les vapeurs dans les tubes con-

¹ Balling, *Metallhüttenkunde*, p. 502.

densateurs ou dans le tube incliné *g*. *f* est la caisse de réfrigération, *i* le tube par lequel les gaz non condensés passent dans le tube *l* et ensuite dans la chambre à poussières *k*.

Les minerais contiennent en moyenne 3 p. 100 de mercure. Ils sont broyés au moyen de cylindres à une grosseur de grain inférieure à 5 mm., puis mélangés avec 5 à 6 p. 100 de chaux vive et chargés dans les cornues. La charge d'une cornue est de 100 kilogr. La durée de l'opération est de 6 heures. En 24 heures, on traite 800 kilogr. de minerai. Pour 230 kilogr. de ce dernier, on consomme

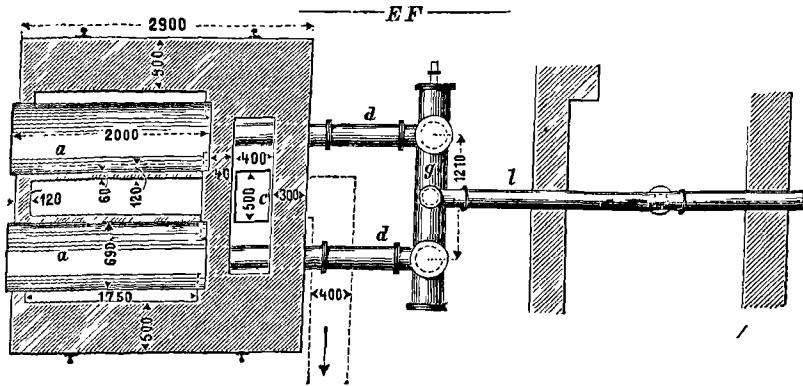


Fig. 279. — Four de Littai; coupe horizontale suivant EF de la figure 278.

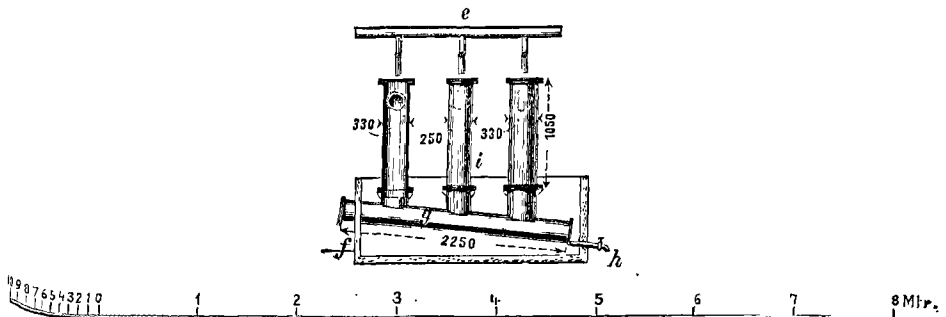


Fig. 280. — Four de Littai; tubes condensateurs.

170 kilogr. de combustible. Celui-ci se compose de $\frac{4}{5}$ de charbon menu fin et de $\frac{1}{5}$ de charbon menu à gros grains. La perte en mercure indiquée est de 5 à 6 p. 100.

Aux usines près de *Siele et Conacchino, au Monte-Amiata, en Toscane*¹, les minerais, enrichis par préparation mécanique jusqu'à 25 à 30 p. 100, sont calcinés dans des cornues avec de la chaux.

La disposition des fours imaginés par *Jacziusky* est mise en évidence par les figures 281, 282 et 283. *a, a* sont les cornues en fonte; elles sont établies dans

¹*Annales des Mines*, 1888, n° 4; *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1889, n° 10.

le four à une certaine distance au-dessus de la sole de ce dernier et elles sont enveloppées par les gaz du foyer suivant la direction des flèches. Afin que ces

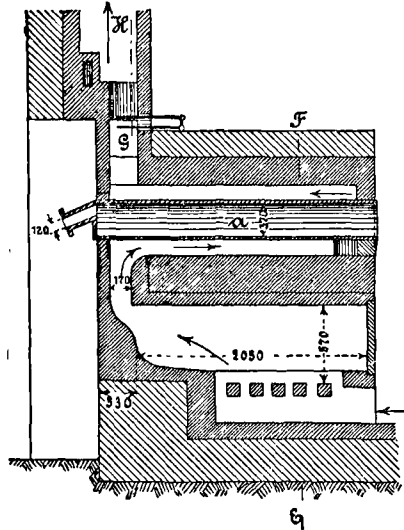


Fig. 281. — Four à cornues de Jaczinsky (Monte Amiata, Toscane); coupe longitudinale suivant ABCD de la figure 282.

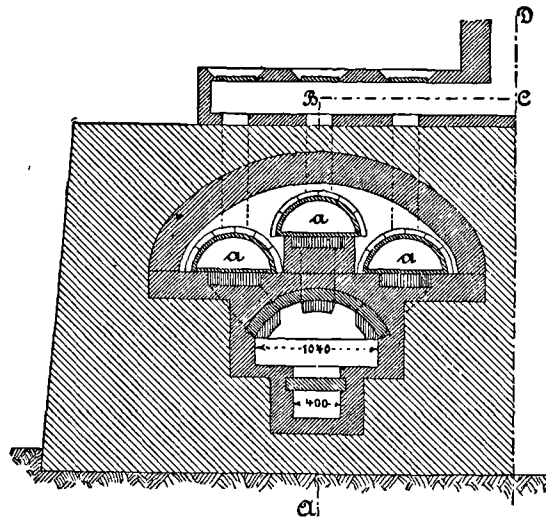


Fig. 282. — Four à cornues de Jaczinsky; coupe transversale suivant EFGH de la figure 281.

gaz se disséminent uniformément dans le laboratoire, on les fait passer, par trois canaux verticaux établis au-dessus de chaque cornue, dans le canal conduisant à la cheminée. Par le tube en fonte c, de 12 cm. de diamètre et refroidi par de

l'eau, les vapeurs de mercure sortant de la cornue se rendent dans une caisse en bois remplie d'eau *e* et arrivent à l'état liquide dans le récipient en fonte *f*, duquel le mercure s'écoule continuellement par le tube *g*. Les vapeurs non liquéfiées passent, par le tube *d*, dans des chambres de condensation, où de l'eau tombe en pluie, et ensuite dans la cheminée.

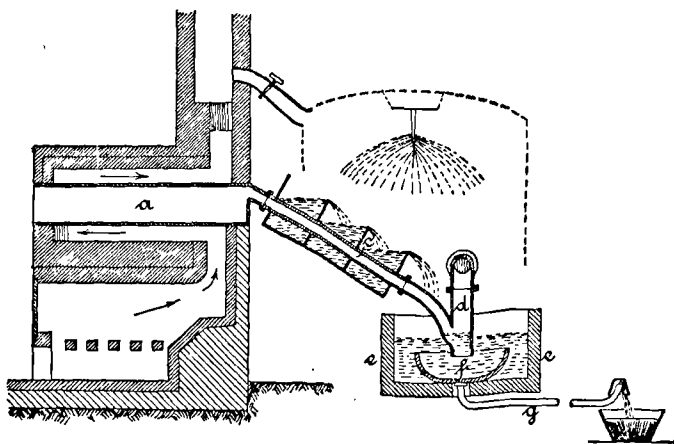


Fig. 283. — Four à cornues de Jaczinski avec ses appareils de condensation.

Les cornues sont chargées avec 200 à 250 kilogr. de minerai et 40 kilogr. de chaux. Avec des minerais pyriteux, on augmente la quantité de cette dernière. La température est poussée jusqu'au rouge clair. Le traitement de la charge en question dure 7 à 8 heures. Pour 1 tonne de minerai, on consomme 1 tonne de bois. La teneur en mercure des minerais étant de 30 p. 100, les frais de l'extraction de 1 kilogr. de mercure s'élèvent en totalité à 1 fr. 50.

Produits de l'extraction du mercure.

Les produits de l'extraction du mercure sont, outre le mercure, la stupp, l'eau acide et les résidus de la distillation.

La pureté du *mercure* est fréquemment altérée par la présence de corps étrangers mélangés mécaniquement. Pour le débarrasser de ces corps, on le filtre en le faisant passer sous pression à travers une poche en toile ou en cuir. Les grandes usines expédient le mercure dans des bouteilles en fer doux, dont le bouchon est vissé. Ces bouteilles pèsent 5,5 à 6,5 kilogr. En Europe, elles contiennent 34,5 kilogr. de mercure, en Californie 34,7 kilogr. Des petites usines, le métal est aussi expédié dans des sacs en cuir chamoisé doubles.

Stupp¹

La *stupp*, appelée en Amérique *soot* (suie), est comme on l'a déjà dit, la matière qui se dépose (souvent sous une très grande épaisseur) sur les parois des appareils de condensation ; elle est formée d'un mélange de mercure finement divisé,

¹ Du mot slave *stupa* — poussière.

de combinaisons du mercure, de noir de fumée, de produits de la distillation sèche des combustibles et des matières bitumineuses des minerais, ainsi que d'autres éléments minéraux. La teneur en mercure de la stupp s'élève jusqu'à 80 p. 100.

La composition de différentes sortes de stupps d'Idria et d'Almaden est mise en évidence par les analyses suivantes :

| | Idria | | Almaden |
|---|------------------------------------|-------|---------|
| | I | II | III |
| | D'après <i>Teuber</i> ¹ | | |
| Mercure | 3,12 | 14,59 | 0,92 |
| Sulfure de mercure | 27,33 | 1,83 | 3,40 |
| Sulfate de mercure (Hg ² SO ⁶) | 7,32 | 3,06 | 6,10 |
| Sulfate de fer (FeSO ⁴) | — | — | — |

Suivant *Oser* ², la stupp des chambres de condensation des fours à réverbère contenait :

| | |
|---|-------|
| Mercure éliminable par compression | 40,95 |
| Mercure non éliminable par compression et mercure sous forme saline | 9,15 |
| Acide sulfurique | 1,39 |
| Sulfure de mercure | 4,32 |
| Charbon | 3,31 |
| Éléments minéraux | 9,33 |
| Eau | 31,55 |

La composition de la stupp des condensateurs des fours à moufles de *Patara*, qui a été nommée par ce dernier *noir de mercure*, est donnée par l'analyse I, et celle du produit appelé *stupp de cheminée*, qui provient des canaux qui se trouvent derrière les chambres de condensation et conduisent à la cheminée, est mise en évidence par les analyses II (*Patara*) et III (*Teuber*) :

| | Noir de mercure | Stupp de cheminée | |
|--------------------------------------|-----------------|-------------------|-------|
| | I | II | III |
| Mercure | 56,30 | 6,42 | 3,12 |
| Sulfure de mercure | 0,70 | 2,20 | 31,10 |
| Sulfate de mercure | 18,99 | 13,07 | 10,80 |
| Protochlorure de mercure | 2,20 | 1,80 | — |
| Acide sulfurique | 1,10 | 4,80 | — |
| Magnésie | — | 1,10 | — |
| Chaux | 0,76 | 1,20 | — |
| Peroxyde de fer et alumine | traces | 0,80 | — |
| Sulfate de calcium | 1,04 | 6,30 | — |

¹ *Oesterr. Zeitschrift*, 1877, p. 123 ; *Dingler's Journal*, t. CCXXV, p. 214.

² *Das k. k. Quecksilbergwerk Idria*, Wien, 1881.

| | | | |
|---|-------|-------|-------|
| Ferrisulfate basique. | 3,24 | 0,40 | — |
| Noir de fumée et produits goudronneux. | 3,39 | 29,40 | 24,80 |
| Eau. | 4,60 | 26,50 | 10,30 |
| Résidu de minerai | 11,41 | 3,80 | — |
| Ferrosulfate | — | — | 6,02 |
| Sulfate de magnésium | — | — | 7,50 |
| Sulfate de sodium. | — | — | 1,24 |
| Sulfate d'ammonium | — | — | 0,54 |
| Silice | — | — | 2,20 |

La stupp de la chambre de condensation du four à cuve n° IX, qui avait été recueillie en l'année 1892, offrait la composition suivante ¹ :

| | | | |
|---|-------|------|------------------|
| Mercure métallique | 65,04 | avec | 65,04 Hg |
| Sulfure de mercure | 6,97 | » | 6,00 » |
| Sulfate de bioxyde de mercure basique. | 0,20 | » | 0,16 » |
| Sulfate de bioxyde de mercure | 0,12 | » | 0,08 » |
| Bichlorure de mercure | 0,08 | » | 0,06 » |
| Protochlorure de mercure | 0,05 | » | 0,04 » |
| | | | 71,38 p. 100 Hg. |
| Peroxyde de fer } Alumine } | 1,11 | | |
| Monosulfure de fer. | 0,94 | | |
| Chaux | 9,57 | | |
| Magnésie | 0,40 | | |
| Acide sulfurique. | 9,10 | | |
| Ammoniaque } Hydrocarbures } | 2,19 | | |
| Noir de fumée. | 1,98 | | |
| Silice. | 1,20 | | |

En l'année 1892, on a pris des échantillons de stupp dans les différentes voies qu'ont parcourues les gaz et les vapeurs du four jusqu'à la cheminée les conduisant dans l'atmosphère et on a déterminé leur teneur en humidité et en mercure.

Les résultats de ces analyses sont rassemblés dans le tableau suivant. Les 8 échantillons provenaient :

- Le n° 1 du canal des fours à cuve,
- Les n°s 2 et 3 des chambres de condensation des fours à cascades,
- Le n° 4 du canal situé derrière un des fours à cascades,
- Les n°s 5 et 6 du canal situé devant le ventilateur et
- Les n°s 7 et 8 de la cheminée centrale.

¹ Janda, *Oesterr. Zeitschrift*, 1894, p. 263.

| Numéros des échantillons | Humidité pour 100 | Mercure sous forme de | | | Teneur totale en mercure pour 100 |
|--------------------------------|-------------------------|-----------------------|---------|-------|---|
| | | Sels | Cinabre | Métal | |
| | | Pour cent | | | |
| 1 | 14,8 | 0,20 | 18,83 | 43,17 | 62,20 |
| 2 | — | 3,04 | 6,75 | 22,01 | 31,80 |
| 3 | 85,8 | traces | 4,00 | 18,00 | 22,00 |
| 4 | 40,2 | — | 6,40 | 21,80 | 28,20 |
| 5 | — | 0,16 | 9,68 | 3,76 | 13,60 |
| 6 | — | 0,75 | 9,24 | 4,16 | 14,15 |
| 7 | 35,0 | 0,69 | 13,75 | 0,86 | 15,30 |
| 8 | 65,9 | 0,16 | 9,35 | 3,49 | 13,00 |

D'après cela, le mercure se trouve dans les différents échantillons réparti sous forme de sels, de cinabre et de métal de la manière suivante :

| Numéros des échantillons | Mercure sous forme de | | |
|--------------------------------|------------------------------------|---------|-------|
| | Sels | Cinabre | Métal |
| | rapporté à 100 parties en poids Hg | | |
| 1 | 0,32 | 30,28 | 69,40 |
| 2 | 9,55 | 21,23 | 69,22 |
| 3 | traces | 18,18 | 81,81 |
| 4 | — | 22,69 | 77,30 |
| 5 | 1,17 | 71,18 | 27,65 |
| 6 | 5,30 | 65,30 | 29,40 |
| 7 | 4,51 | 89,87 | 5,62 |
| 8 | 1,23 | 71,92 | 26,84 |

La stupp d'Almaden ¹ offrait la composition suivante :

| | Stupp de tubes condens. en argile. P. 100 | Stupp de tubes condens. en fer. P. 100 |
|------------------------------------|--|---|
| Mercure à l'état de métal. | 66,0 | 44,0 |
| Protochlorure de mercure | 18,0 | 3,3 |
| Sulfure de mercure | 1,0 | 6,3 |
| Sulfate ferreux | — | 23,5 |

¹ *Jahrbuch der K. K. Montanlehraustalten*, Wien, 1879, p. 81.

| | | |
|--------------------------------|-----|------|
| Sulfate d'aluminium. | — | |
| Sulfate de potassium | — | 14,5 |
| Sulfate d'ammonium. | 3,5 | — |
| Sulfate de calcium. | 1,0 | 0,9 |
| Charbon | 5,0 | 4,8 |
| Acide sulfurique | 2,5 | — |
| Eau | 2,5 | — |

La stupp est traitée pour mercure.

Traitement de la stupp pour mercure.

Pour extraire le mercure de la stupp, on commence par comprimer celle-ci de façon à en faire écouler une grande partie du mercure qu'elle renferme et ensuite on traite les résidus de cette opération avec des minerais ou seuls dans des fours de distillation.

La compression de la stupp a lieu par travail manuel ou mécaniquement. Afin de favoriser l'écoulement du mercure, on ajoute à la stupp de la chaux ou de la cendre. L'opération est effectuée de la manière la plus convenable dans des chaudières ou des cylindres munis d'agitateurs, qui en grand sont mis en mouvement par une force mécanique.

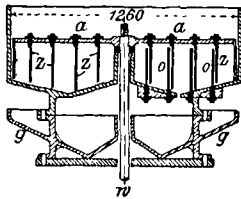


Fig. 284. — Presse à stupp d'Exeli; coupe verticale.

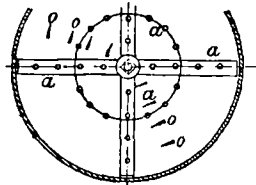


Fig. 285. — Presse à stupp d'Exeli; coupe horizontale.

A *Almaden*¹, la stupp est brassée à l'aide de râbles sur un plancher incliné, jusqu'à ce qu'il ne s'écoule plus de mercure. Les résidus sont moulés en briquettes et traités avec du minerai.

Ce mode, de traitement extrêmement nuisible à la santé, était aussi pratiqué autrefois à *Idria* et dans les usines de la Californie, mais il y a été abandonné depuis déjà longtemps.

Ainsi, par exemple, à la mine *Redington*, en Californie², la stupp était traitée de cette manière. Les résidus étaient calcinés avec de la chaux dans des cornues. A *New-Almaden*³, la stupp était d'abord traitée de la même façon ; dès qu'il ne s'écoulait plus de mercure, on ajoutait de la chaux et en continuant l'opération, on retirait encore une certaine quantité de mercure.

A *Idria*, on emploie maintenant les presses à stupp d'Exeli. La disposition de ces appareils est mise en évidence par les figures 284 et 285.⁴

¹ *Jahrbuch der K. K. Montanlehraustalten*, t. XXVII, p. 46.

² *Egleston, loc. cit.*, p. 850.

³ *Egleston, loc. cit.*, p. 334

Ce sont des cylindres en fer avec fond en forme de rigole. Le diamètre intérieur du cylindre est égal à 1260 mm., sa hauteur à 440 mm. Le cylindre est traversé dans son milieu par un arbre vertical w , à l'extrémité supérieure duquel sont adaptés quatre bras transversaux disposés en croix. Sur cette croix, qui se trouve à 290 mm. au-dessus du fond de l'appareil, sont vissés des couteaux z, z de 80 mm. de largeur et 8 à 10 mm. d'épaisseur ; 7 à 8 couteaux fixes o, o , de 8 à 10 mm. d'épaisseur et 80 mm. de largeur, sont aussi adaptés sur le fond lui-même, de façon que les couteaux mobiles z, z , pendant que la croix est en mouvement, viennent passer tout près d'eux et produisent ainsi une compression et un brassage de la stupp.

Dans le fond en forme de rigole de l'appareil, se trouvent 25 ouvertures, de chacune 10 mm. de diamètre, par lesquelles s'écoule le mercure séparé. Ces ouvertures se bouchent facilement et doivent pendant le travail être fréquemment désobstruées à l'aide d'un gros fil de fer. Il est nécessaire que les extrémités inférieures des couteaux mobiles rasant le fond de l'appareil et que, lorsque ceux-ci sont usés, ils soient immédiatement remplacés par des neufs, parce que sans cela il se forme sur le fond une croûte de stupp, qui bouche les ouvertures d'écoulement du mercure.

Lorsque la croix est mise en mouvement, le mercure est exprimé de la stupp mélangée de chaux et il se rassemble dans les points les plus bas du fond, d'où il s'écoule, par les ouvertures mentionnées, dans le vase collecteur gg , qui se trouve au-dessous de l'appareil. Les résidus sont recueillis dans une caisse également placée au-dessous de la presse.

Le poids de stupp qui doit être chargé dans un cylindre dépend de la teneur en mercure et en humidité de la matière ; il oscille entre 20 et 50 kilogr.

La quantité de chaux à mélanger à la stupp dépend également de la teneur en mercure et en humidité. Avec une stupp grasse, riche en mercure, elle doit être plus grande qu'avec une stupp pauvre ; elle oscille entre 17 et 30 p. 100 du poids de celle-ci. La chaux n'est pas ajoutée en une seule fois, mais par portions pendant le travail.

La vitesse de rotation de la croix, faible au début, est élevée graduellement de 12 à 40 tours par minute. Au bout de 20 minutes, les couteaux doivent déjà soulever la stupp du fond de l'appareil et l'entraîner dans leur mouvement de rotation. En général, la stupp est suffisamment comprimée lorsque les résidus forment de petits pelotons.

La durée de la compression dépend de la teneur en mercure de la stupp. Avec une matière grasse et riche, elle varie de 1 heure 40 minutes à 1 heure 36 minutes.

Sous l'influence de ce traitement, il se sépare 70 à 80 p. 100 de la teneur en mercure de la stupp. Pour retirer le reste du métal, qui s'élève encore en moyenne à 14-20 p. 100 du poids des résidus, on traite ces derniers avec des minerais. Un échantillon de résidus de stupp (provenant du four à cuve n° 8) pressée en décembre 1892 contenait ¹ :

| | |
|---|--------------|
| Mercure sous forme de combinaisons solubles dans HCl. | 0,17 p. 100 |
| Mercure sous forme de cinabre. | 2,96 » |
| Mercure métallique. | 14,98 » |
| | <hr/> |
| | 18,11 p. 100 |

¹ Janda, *loc. cit.*, p. 269.

A *New-Almaden*, en Californie ¹, la stupp fut traitée, de 1883 à 1887, pendant 3/4 d'heure par l'eau bouillante et la cendre de bois, avec lesquelles on l'agitait continuellement dans des chaudières hémisphériques en fonte de 914 mm. de diamètre. La quantité de cendre de bois ajoutée s'élevait à la moitié du volume de la stupp. Le mercure séparé était retiré par un tube-siphon adapté au fond de la chaudière. Les résidus étaient desséchés et traités avec les minerais dans les fours de distillation.

Aux *Manhattan works*, on employait également une chaudière en fonte. Au-dessus de la chaudière (de 20 gallons de capacité), se trouvait, dans un cadre en bois, un arbre vertical, à l'extrémité inférieure duquel était adapté un agitateur formé d'un cadre horizontal en bois, dans lequel étaient fixés des dents en fer. On ajoutait à la stupp de la cendre et de la chaux et on brassait la masse pendant 20 minutes; au bout de ce temps, le mercure éliminable de cette manière était séparé et la masse complètement sèche. Le mercure était ensuite évacué par un tube adapté au fond de la chaudière.

Les résidus étaient soumis à la distillation dans des cornues.

A *New-Almaden*, la stupp humide et diffluente ² est maintenant épaissie avec son volume de cendre de bois sur une surface rectangulaire asphaltée (de 6 m. de longueur et 2 m. 74 de largeur), excavée en forme de rigole et en même temps inclinée dans le sens de sa longueur. On obtient ainsi une pâte, qui, à l'aide de seaux, est chargée dans un appareil à compression, consistant en une chaudière en fonte de 1 m. 016 de diamètre supérieurement. Dans cette chaudière se trouve un arbre vertical muni de 4 bras agitateurs en forme de soc de charrue. La masse est brassée pendant 1 heure 1/2 (l'appareil agitateur faisant 40 tours par minute); au bout de ce temps, il ne s'écoule plus de mercure. Ce dernier sort par un tube-siphon adapté au fond de la chaudière. Par une ouverture de fond, fermée pendant le travail au moyen d'une soupape, on évacue les résidus dans une caisse placée au-dessous de la chaudière. De la teneur en mercure de la stupp, il reste dans les résidus environ 14 p. 100. Ces derniers sont soumis à la distillation.

Par la compression seule, il n'est pas possible d'éliminer tout le mercure de la stupp. Les résidus retiennent encore, suivant le mode de compression, jusqu'à 40 p. 100 de mercure. Ainsi, à *Idria* ³, les résidus contenaient, dans les années 1890, 1891 et 1892, 14,89 p. 100 de la production totale en mercure.

Pour extraire le mercure des résidus, il faut donc soumettre ceux-ci à un autre traitement, qui consiste à travailler cette matière de la même manière que les minerais dans les différents fours employés pour ces derniers, soit, comme cela a lieu ordinairement, qu'on la mélange avec les minerais, soit, ce qui est plus rare, qu'on la traite isolément.

A *Almaden*, les résidus de la stupp sont moulés en briquettes et traités avec les minerais.

A *Idria* ces résidus furent pendant un certain temps traités dans des fours à mouffles. Actuellement, on les traite avec les minerais dans des fours à cuve, des fours à flamme à cuve, et des fours à pelletage continu.

Lors du traitement en fours à mouffles, il se condensait dans le dernier tube

¹ Egleston, *loc. cit.*, p. 834.

² Egleston, *loc. cit.*, p. 862.

³ Mitter, *loc. cit.*

du condensateur un produit résinoïde, dit *graisse de stupp*, qui se composait principalement d'hydrocarbures, mélangés avec de très petites quantités de corps minéraux. 32 kilogr. de graisse de stupp ne contenaient, d'après *G. Goldschmidt* et *M. V. Schmidt*, que 150 grammes d'éléments minéraux. Ces derniers renfermaient 76,35 p. 100 de mercure, partie à l'état métallique, partie combiné au soufre, ainsi que du fer, du manganèse, de l'alumine, de la chaux et de la magnésie. Depuis que l'on a cessé, en l'année 1882, de se servir de fours à moufles, il ne s'est plus produit de graisse de stupp.

A Idria, les résidus destinés à être traités en fours à cuve sont d'abord mélangés avec de la poudre d'argile, puis pilonnés et moulés en morceaux. Ceux-ci sont traités avec de gros minerai pauvre. On ajoute au charbon une certaine quantité de coke (coke en cubes d'Ostrau). Une certaine quantité de résidus est aussi traitée dans les fours à cascade et dans les fours à pelletage continu, avec les sortes de minerais convenables pour les différents fours.

En Californie, les résidus sont traités partie seuls dans des cornues, partie avec des minerais dans les différents fours convenables pour ces derniers.

A New-Almaden, on a extrait de la stupp, en l'année 1888, 18 p. 100 de la production totale en mercure.

A Idria, on a dans ces derniers temps obtenu de la production totale en mercure (y compris 9 p. 100 de perte en métal) 56 p. 100 par compression de la stupp et 15 p. 100 par traitement des résidus de celle-ci.

Eaux acides des appareils condensateurs.

Ces eaux renferment de l'acide sulfurique et de l'acide sulfureux libres, des sulfates du fer, du mercure, du calcium, de l'ammonium, des hydrocarbures, dans quelques cas aussi de petites quantités d'acide chlorhydrique et de mercure pulvérulent.

D'après *Janda*¹, l'eau acide qui, à Idria, en 1892, s'était précipitée dans le condensateur du four à cuve n° X, offrait la composition suivante :

| | |
|--|-------------|
| Protoxyde de mercure. | 0,33 p. 100 |
| Protoxyde de fer. | 14,38 » |
| Chaux. | 0,50 » |
| Acide sulfurique | 11,01 » |
| Acide sulfureux | 1,97 » |
| Ammoniaque. | 0,61 » |
| Acide chlorhydrique | 0,06 » |
| Hydrocarbures condensables, etc. | 22,12 » |
| Eau et divers. | 48,12 » |

La densité de cette eau était égale à 1,65 à 15°.

Lorsque les eaux acides contiennent du mercure pulvérulent, comme c'est le cas, par exemple, à New-Almaden pour les eaux qui se sont précipitées dans les dernières chambres de condensation, on les filtre sur du charbon de bois (New-Almaden). L'eau s'écoule claire, tandis qu'il reste sur le filtre un schlamm noir. Le filtre est desséché et ensuite traité avec des minerais.

¹ *Oesterr. Zeitschrift*, 1894, p. 270.

Résidus de la distillation.

Lorsque l'opération a été bien conduite, les résidus de la distillation sont si pauvres en mercure qu'ils peuvent être rejetés.

Ainsi à Idria ¹, les résidus des fours à cuve ne contenaient en 1877 que 0,002 p. 100 de mercure; ceux des fours à réverbère en renfermaient, en 1877, 0,006 p. 100 et, en 1879, 0,0001 p. 100; en 1892 ils ne contenaient plus que des traces de mercure.

Dispositions générales d'une usine à mercure.

Comme *exemple de la disposition générale d'une usine à mercure avec nouveaux fours, appareils de condensation et ventilateur*, nous citerons l'usine d'Idria.

La teneur moyenne des minerais en mercure s'élève à 1/2-8/10 p. 100.

Tandis qu'autrefois on distinguait les minerais en minerais massifs, bons à traiter tels quels, menu fin, menu gros et minerai en grosses roches, on les divise actuellement en les sortes suivantes :

1. *Menu riche* avec 6 p. 100 environ de mercure. On le distingue, suivant la grosseur de grain, en menu gros de 4 à 8 mm. de grosseur de grain, et menu fin, au-dessous de 4 mm. de grosseur de grain. On divise maintenant ces deux sortes de menus, en menus avec plus de 10 p. 100 de mercure et en menu avec moins de 10 p. 100 Hg.

2. *Menu pauvre premier choix* avec 0,7 p. 100 de mercure et une grosseur de grain au-dessous de 20 mm.

3. *Menu pauvre second choix* avec 0,4 p. 100 de mercure et une grosseur de grain de 20 à 30 mm.

4. *Gros minerai pauvre* avec 0,3 p. 100 de mercure et 30 à 100 mm. de grosseur de grain.

Les différentes sortes de minerais offraient en 1881 la composition suivante ² :

| | Minerai massif. | Menu. | Minerai en grosses roches. |
|--|-----------------|--------|-------------------------------|
| | P. 100 | P. 100 | P. 100 |
| Sulfure de mercure | 0,62 | 1,25 | 8,58 |
| Protochlorure de mercure. . . . | traces | traces | 0,22 |
| Sulfate de mercure basique. . . . | — | — | traces |
| Carbonate de protoxyde de fer. . . | 0,76 | 3,17 | 4,27 |
| Carbonate de calcium. | 35,75 | 27,21 | 14,71 |
| Sulfate de calcium | 0,53 | 1,46 | 2,42 |
| Carbonate de magnésium | 27,17 | 20,33 | 4,20 |
| Sulfate de magnésium | 0,21 | 0,55 | 1,11 |
| Sulfure de fer (FeS ²) | 4,24 | 4,31 | 5,09 |
| Alumine. | 1,64 | 1,61 | 1,30 |
| Acide phosphorique. | — | — | traces |
| Silicate d'alumine. | 16,48 | 22,75 | 15,82 |
| Silicate de fer | — | traces | 20,18 |
| Acide silicique | 11,52 | 16,48 | 17,64 |
| Bitume | 1,08 | 1,63 | 3,97 |
| Eau et perte | — | — | 0,49 |

¹ *Idrianer Festschrift.*

² *Das K. K. Quecksilberwerk in Idria, Festschrift, Wien 1887.*

En 1892¹, les minerais d'Idria étaient composés comme il suit :

| | Menu riche | Menu pauvre | Gros min. pauvre |
|---|------------------|-------------|------------------|
| | P. 100 | P. 100 | P. 100 |
| Sulfure de mercure | 6,74 | 0,95 | 0,38 |
| Sulfure de fer (FeS ²) | 9,49 | 11,64 | 4,45 |
| Carbonate de fer | 2,52 | 6,66 | 4,76 |
| Carbonate de calcium | 26,18 | 27,13 | 34,86 |
| Carbonate de magnésium | 16,69 | 10,24 | 24,92 |
| Sulfate de calcium | 1,05 | 2,93 | 0,79 |
| Sulfate de magnésium | 0,44 | 0,74 | 0,32 |
| Phosphate de calcium (Ca ³ P ² O ⁷) | 0,75 | 0,61 | 0,32 |
| Alumine (amorphe) | 2,60 | 4,80 | 3,53 |
| Acide silicique | 30,04 | 31,77 | 23,82 |
| Bitume | 0,97 | 0,70 | 0,68 |
| Substance organique et eau de cristallisation | 2,53 | 2,03 | 1,17 |
| Chlore | traces évidentes | | |

Le traitement des minerais a lieu par chauffage de ceux-ci au contact de l'air dans les fours blindés à cascades, à pelletage continu et à cuve décrits précédemment. Le menu riche est traité dans des fours à cascades, le menu pauvre premier choix dans des fours à cascades et des fours à pelletage continu, le menu pauvre deuxième choix et le gros minerai pauvre dans des fours à cuve. L'usine possède 3 fours à cascades (fours à flamme à cuve), 8 fours à pelletage continu et 9 fours à cuve. Les résultats économiques obtenus, qui ont déjà été donnés isolément lors de la description détaillée des fours, ainsi que la production annuelle en mercure sont mis en évidence par le tableau synoptique suivant, dont les indications se rapportent à l'année 1892 :

| | Quantité passée par jour et par four | Main-d'œuvre | | | | Consommation de combustible par 10 tonnes de minerai | Stupp | Production en mercure |
|---|--------------------------------------|--------------------------|-----|------------------------|-----|--|-------|-----------------------|
| | | Par 10 tonnes de minerai | | Par 100 kg. de mercure | | | | |
| | | Fl. | Kr. | Fl. | Kr. | | | |
| Four à cuve (de Novak). Gros minerai pauvre et stupp | 12,15 | 6 | 68 | 21 | 5 | Charbon de bois 1,65 | 0,5 | 109,915 |
| Four à cascades n° 1. (Menus pauvres et riches et stupp) | 22,46 | 8 | 86 | 2 | 90 | Bois 3,61 | 3,3 | 204,272 |
| Four à cascades n°s 2 et 3. (Menu pauvre et stupp) | 26,75 | 6 | 98 | 9 | 56 | 3,02 | 1,3 | 117,754 |
| Fours à pelletage continu n°s 4 à 6. (Menu pauvre et stupp) | 4,6 | 10 | 74 | 14 | 88 | 4,20 | 1,9 | 71,257 |
| Fours à pelletage continu n°s 7 et 8. (Débris de vieux fours — Léopoldi — et stupp) | 6,85 | 11 | 92 | 59 | 72 | 4,43 | 2,0 | 8,659 |

¹ Janda, *Oesterr. Zeitschrift*, 1894, p. 267.

La température avec laquelle les gaz et les vapeurs sortent des différents fours¹, s'élève en moyenne pour les fours à pelletage continu à 341°, pour les fours à cascades à 353° et pour les fours à cuve à 226-233°.

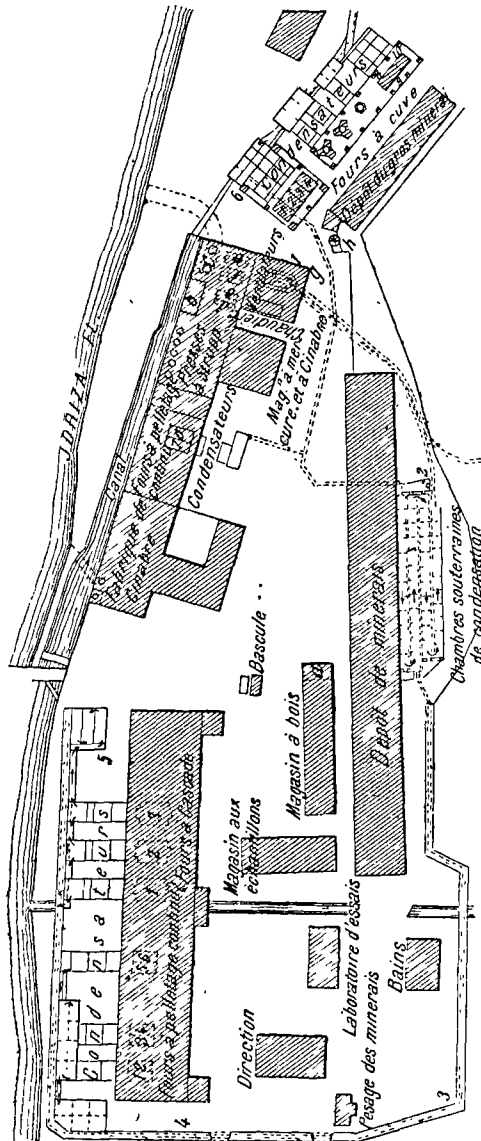


Fig. 286. — Plan de l'usine à mercure d'Idria.

La condensation du mercure a lieu dans des tubes de grès en W, communi-

¹ Janda, *Oesterr. Zeitschrift*, 1894, p. 298.

quant avec de petites chambres en maçonnerie. Celles-ci sont mises, au moyen de canaux, en communication avec des chambres souterraines communes à tous les fours, et dont la dernière communique par un canal avec les ventilateurs. Ces derniers refoulent les gaz aspirés dans un long canal conduisant à la cheminée.

La figure 286, qui représente le plan de l'usine, montre la relation des fours avec les condensateurs, la communication des appareils de condensation des différents groupes de fours avec les chambres souterraines (chambres centrales), ainsi que celle de ces dernières avec les ventilateurs.

Le tirage était autrefois produit par la cheminée seule ; il l'a ensuite été au moyen d'un four d'aérage communiquant avec la cheminée, et depuis quelque temps on emploie pour cela des ventilateurs. Ces derniers ont eu une influence particulièrement favorable sur la marche du travail et la santé des ouvriers, et en outre leur emploi a réduit les pertes en mercure.

Des deux ventilateurs, un seul fonctionne, l'autre n'étant mis en activité que si le premier est insuffisant ou s'il a besoin de réparations. Ces appareils furent d'abord construits en fonte, puis en tôle vernie et ensuite en laiton laminé. Mais actuellement toutes ces matières sont remplacées par d'autres. Le corps du ventilateur est maintenant en bronze de laiton, tandis que les ailettes sont en tôle de cuivre. Le diamètre de l'appareil s'élève à 2 m. 50. Le nombre des rotations par minute oscille entre 180 et 280. La dépression normale qu'il doit produire est égale à 18 mm. d'eau.

La capacité des différents appareils de condensation et des canaux de communication est indiquée dans le tableau suivant ¹ :

| | Chambres m. cubes. | Canaux m. cubes. | Ensemble m. cubes. |
|----------------------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|
| Fours à cuve | 955 | 186 | 1141 |
| Fours à cascades | 1017 | 57 | 1074 |
| Fours à pelletage continu 4 à 6. | 1420 | 20 | 1440 |
| Fours à pelletage continu 7 à 8. | 110 | 21 | 131 |

Il faut ajouter les espaces communs à tous les fours, soit :

| | Chambres m. cubes. | Canaux m. cubes. | Ensemble m. cubes. |
|---|-----------------------|---------------------|-----------------------|
| Chambres centrales souterraines. | 1792 | — | 1792 |
| Canal de communication des fours à pelletage continu et des fours à cascades. . . | — | 573 | 573 |
| Canal de communication entre les chambres centrales et le ventilateur. | — | 140 | 140 |
| Canal conduisant du ventilateur à la cheminée. | — | 526 | 526 |

La capacité totale des appareils de condensation s'élève, d'après cela, à 5294 m. cubes pour les chambres et à 1523 m. cubes pour les canaux, soit ensemble à 6817 m. cubes.

Les gaz et les vapeurs venant des fours à cuve pénètrent dans le condensateur

¹ Miller, *loc. cit.*

de ces derniers avec une température de 114° et en sortent avec 15° seulement. Les vapeurs et les gaz des fours à cascades arrivent dans leurs condensateurs avec une température de 109 à 180° et ils le quittent avec 21-30°. Les vapeurs et les gaz des fours à pelletage continu entrent dans leur condensateur avec 174° et en sortent avec 25°.

Du mercure extrait, on retira suivant *Mitter*, d'après la moyenne des années 1890, 1891 et 1892 :

| | |
|---|--------------|
| Des condensateurs et de la presse à stupp | 74,64 p. 100 |
| Des résidus de la compression de la stupp | 14,89 » |
| De la stupp recueillie dans les canaux et les cham- bres plus éloignés | 5,22 p. 100 |
| Et il y eut une perte en mercure de | 8,25 » |

D'après les récentes indications qui nous ont été fournies par *Mitter*, directeur de l'usine d'Ildria, la production du mercure de cette usine se décompose comme il suit :

| | |
|--|-----------|
| 1. Mercure métallique retiré directement des conden- sateurs | 20 p. 100 |
| 2. Mercure obtenu par compression de la stupp . . . | 56 » |
| 3. Mercure résultant du traitement des résidus de la stupp, environ | 13 » |
| Perte en mercure, environ | 9 » |

Nikitorcka en Russie ¹.

Cette usine, qui a été mise en marche normale en 1886, traite des minerais de cinabre de la formation carbonifère.

Les minerais contiennent en moyenne 60 p. 100 de mercure. Ils sont concasés au moyen de broyeurs et tombent ensuite sur une toile sans fin, sur laquelle on élimine à la main environ 16 p. 100 de stérile. Le traitement des minerais en roche, jusqu'à la grosseur de deux poings, a lieu dans des fours à cuve renflés en forme de tonneau, de 5 m. de hauteur et 3 m. 50 de diamètre dans la partie la plus large. On ajoute de la houille aux minerais. Les appareils de condensation sont des tubes en fonte en forme de W, revêtus intérieurement avec du ciment. Le minerai menu et la poussière riche en mercure provenant de la préparation mécanique, ainsi que les résidus de compression de la stupp, sont traités dans des fours à cascades, réunis au nombre de quatre dans un même massif. La disposition de ces fours est analogue à celle des fours *Czermak* d'Ildria, décrits précédemment.

Les appareils de condensation sont également des tubes en fonte en forme de W, revêtus intérieurement de ciment.

La stupp est traitée avec de la chaux dans des tonneaux rotatifs, opération au moyen de laquelle on lui enlève la plus grande partie de son mercure.

Le rendement en mercure est de 0,563 p. 100, la perte en mercure indiquée de 12 p. 100. La production en mercure de l'année 1891 s'est élevée à 291 123 k. ²

¹ *Russ. Berg-Journal (Gorní Journal)*, 1891, n° 20.

² A. Ernst, *Die mineralischen Bodenschätze der Donetz-Gebietes*, Hannover 1893.

Extraction du mercure des cuivres gris.

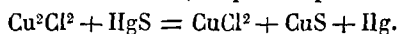
Le mercure est extrait des cuivres gris mercurifères comme produit accessoire lors du grillage de ces derniers. L'auteur a vu appliquer ce mode d'extraction du mercure à Stefanshütte, près Göllnitz, dans la Hongrie supérieure. Les minerais traités sont des cuivres gris antimoniaux avec 30 à 39 p. 100 de cuivre, 25 à 33 p. 100 d'antimoine, 0,10 à 0,12 p. 100 d'argent et 0,52 à 0,17 de mercure, la teneur moyenne en ce dernier métal étant de 1,63 p. 100. Ces minerais sont grillés dans des stalles circulaires de 7 m. de diamètre et 2 m. de hauteur, et recouvertes d'un toit. Ces stalles, qui sont munies à la base de carnaux de tirage pour l'entrée de l'air, contiennent 67 à 70 tonnes de minerais. Ceux-ci sont disposés en couches sur un lit de bois en bûches. Entre les minerais on place aussi des bûches de façon qu'il se produise des canaux, qui sont remplis de charbon et servent, après que le combustible est brûlé, de canaux pour le passage de l'air.

Pendant le grillage des minerais, le mercure est mis en liberté à l'état métallique et il se précipite dans les couches supérieures du minerai. Lorsque, par suite de la progression du grillage, ces couches se sont échauffées, on charge du minerai frais, dans lequel vient se condenser le mercure. Le grillage dure 3 à 4 semaines; lorsqu'il est achevé, on enlève les couches supérieures de minerai et on les lave dans des cuves sur des sébiles, afin d'en retirer le mercure. Le métal obtenu est distillé dans des cornues en fer et ensuite emballé dans des sacs en peau de mouton tannée. Les résidus du lavage et de la distillation sont traités pour cuivre et argent avec les autres minerais. Dans ce procédé des pertes en mercure sont impossibles à éviter, car il se volatilise une certaine quantité de ce métal, et en outre il s'en infiltre toujours dans les parois et la sole des stalles.

Extraction du mercure par voie humide.

L'extraction du mercure par voie humide a été proposée à plusieurs reprises, mais elle n'a point été adoptée définitivement et jusqu'à présent elle ne présente aucun avenir.

*Sieveking*¹ propose de traiter les minerais contenant du cinabre, dans des tonneaux rotatifs, avec une solution de protochlorure de cuivre dans le chlorure de sodium, en présence d'un alliage de cuivre et de zinc sous forme de grenaille. Le cinabre est alors décomposé, avec mise en liberté du mercure et formation de monosulfure et de bichlorure de cuivre, d'après l'équation :



Le mercure séparé passe dans l'alliage cuivre-zinc et peut être retiré de ce dernier par distillation.

Les sulfures alcalins contenant des alcalis caustiques (voy. p. 243) n'ont pas non plus donné des résultats favorables, et il en est de même pour le bichlorure de cuivre.

L'eau de brome, ainsi qu'une solution de brome dans l'acide chlorhydrique concentré, dont l'emploi a été proposé par *R. Wagner*², n'ont point été non plus l'objet d'applications en grand.

¹ *Oesterr. Zeitschrift*, 1876, n° 2; *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1876, p. 169.

² *Dingler's Journal*, t. CCXVIII, p. 254; *Chem. Centralblatt*, 1875, p. 711.

Le mercure peut être extrait de corps contenant du protochlorure de mercure au moyen de solutions d'hyposulfites.

Extraction du mercure par voie électrométallurgique.

L'extraction du mercure par voie électrométallurgique n'a pas encore jusqu'à présent été tentée. En présence de la simplicité de l'extraction du mercure par la voie sèche, il est douteux que la voie électrométallurgique — en admettant qu'elle soit applicable aux minerais pauvres — puisse, malgré les pertes qu'entraîne la voie sèche, être plus avantageuse que cette dernière. Toutefois il est à remarquer que le cinabre se dissout facilement dans les solutions des sulfures alcalins contenant des alcalis caustiques et que l'électrolyse des solutions de sulfure de mercure ainsi obtenues (ainsi que des solutions de bioxyde de mercure) n'offre aucune difficulté et n'exige pas une haute tension ¹. D'après *Brand* ², le cinabre dissous dans une solution de sel marin ou dans l'acide chlorhydrique étendu peut, à l'aide du courant électrique, être décomposé à l'anode sans difficulté ; le mercure vient alors se séparer à la cathode. La tension dans le bain s'élèverait à 1 volt.

Comme 266,5 ampères fournissent par heure 1 kilogr. de mercure et qu'une force de 1 cheval, en admettant 12 p. 100 de perte de force lors de la transformation du travail mécanique en électricité, ne donne pas 735 volts-coulombs, mais seulement 650 et comme en outre la perte de courant (par transformation en chaleur, en courants secondaires, etc.) s'élève à 25 p. 100, la force nécessaire pour l'extraction de 1 kilogr. de mercure par heure serait alors égale à :

$$\frac{1 \text{ volt} \times 266,5 \text{ ampères}}{650 \text{ volts-coulombs} \times 0,75} = 0,54 \text{ cheval-heure.}$$

Comme pour la production d'une force d'un cheval-heure 2 kilogr. de houille sont nécessaires, la consommation de charbon pour 1 kilogr. de mercure s'élèverait à 1,08 kilogr.

Avec les nouvelles machines à vapeur à haute tension, expansion et condensation, on peut admettre 9 p. 100 pour la perte de force résultant de la transformation du travail mécanique en énergie électrique et 6 p. 100 pour celle dans la dynamo, soit en tout 15 p. 100, et 10 p. 100 pour la perte de courant dans les conducteurs. La consommation de charbon ne s'élève aussi avec les meilleures machines à vapeur qu'à 1 - 1,5 kilogr. par cheval-heure.

Dans ces conditions, l'extraction du mercure par la voie qui vient d'être indiquée ne semble pas être sans avenir.

Extraction du mercure de produits métallurgiques.

Les principaux produits métallurgiques mercurifères sont la stupp et les amalgames obtenus lors de l'extraction de l'or et de l'argent.

¹ Voy. Borchers, *Traité d'électrometallurgie*, édition française par L. Gautier, p. 342. Paris 1896, Baudry et C^{ie}.

² Dammer, *Chem. Technologie*, t. II, p. 41.

L'extraction du mercure de la *stupp* a déjà été décrite précédemment (p. 327).

L'extraction du mercure des *amalgames d'argent* et des *amalgames d'or* a été l'objet de descriptions détaillées à propos de l'extraction de ces métaux par amalgamation (voy. t. I, p. 660 et 747).

On extrait aussi de petites quantités de mercure des *fumées de grillage des blendes mercurifères*, ainsi que du *schlamm* des chambres de plomb, dans lesquelles l'acide sulfureux provenant du grillage de ces blendes est traité pour acide sulfurique. Les blendes suédoises grillées à Oberhausen contiennent, d'après *Bellingrodt*¹, 0,2 p. 100 de mercure. Les fumées qui lors de leur grillage se déposent dans les chambres établies à côté des fours de grillage, contiennent 6 à 7 p. 100 de mercure ; le *schlamm* des chambres de plomb, dans lesquelles sont dirigés les gaz du grillage, en renferme 4 p. 100. Ces deux produits secondaires sont traités pour mercure. Le mode de traitement n'est pas indiqué, mais il est probable qu'il consiste en une distillation.

PRÉPARATION DU CINABRE ARTIFICIEL

Dans plusieurs usines, une partie du mercure extrait est traitée pour cinabre artificiel ; c'est ce qui a lieu, par exemple, à Idria, en Carniole. C'est pour cela que nous allons exposer ici brièvement ce qui est connu de la préparation de ce produit.

Le cinabre artificiel peut être préparé aussi bien par voie sèche que par voie humide. Par voie sèche, le soufre est combiné directement au mercure. Pour obtenir le cinabre par voie humide, on traite à une température convenable du mercure à l'état métallique ou une combinaison mercurielle et du soufre par une lessive de potasse ou de soude, par un polysulfure de potassium ou de sodium, par le sulfure d'ammonium, par l'hyposulfite de sodium. (Des procédés pour la préparation du cinabre par voie humide ont été indiqués, par exemple, par *Kirchhoff*, *Brunner*, *Firmenich*, *Liebig*, *Martens*, *Fleck*, *Gautier-Bouchard*, *Hausmann* et *Jean Maire*).

À Idria, le cinabre est préparé depuis déjà longtemps par voie sèche. Depuis 1880, il y est aussi préparé avec succès par voie humide. Mais on ne peut donner aucune indication sur ce dernier procédé, parce qu'il est tenu secret.

La préparation du cinabre par voie sèche est effectuée à Idria de la manière suivante : Du mercure et du soufre sont mélangés ensemble dans des tonneaux rotatifs, le mélange obtenu est chauffé dans des cornues en fer, afin d'achever la combinaison du soufre avec le mercure, de volatiliser le soufre en excès et finalement de sublimer le cinabre formé ; le cinabre obtenu est moulu et il est ensuite raffiné par ébullition avec une lessive de carbonate de potassium.

On nomme la première opération, le mélange du soufre avec le mercure, la *préparation du noir* ou l'*amalgamation*, la seconde opération, le chauffage du mélange dans des cornues, la *sublimation du noir* ou la *préparation du cinabre en morceaux*, la troisième opération, la *mouture du cinabre en morceaux* et enfin la dernière le *raffinage du cinabre*.

¹ *Chemiker-Zeitung*, 1886, n° 68.

La *préparation du noir* consiste à mélanger avec du mercure du soufre broyé, qui a été passé à travers un tamis à mailles de 19 mm. ; cette opération est effectuée dans de petits tonneaux rotatifs en bois d'ormeau placés horizontalement (et munis sur leur surface interne de côtes saillantes). A 84 parties de mercure on ajoute 16 parties de soufre. La charge d'un tonneau est de 26 kilogr. Les tonneaux font par minute 60 rotations, dont 30 à droite et 30 à gauche. Après 2 heures $\frac{3}{4}$ de rotation, la masse noire produite, dite le *noir brut*, est extraite des tonneaux et soumise à la deuxième opération, à la *sublimation*.

La *sublimation du noir* est effectuée dans des cornues en fonte piriformes, contenant chacune 52 kilogr. de noir. Six de ces cornues sont établies dans un four à réverbère à tirage naturel et chauffé au bois.

Dans la première période de cette opération, la combinaison du soufre avec le mercure est produite ou achevée. Les cornues sont, avant d'être chauffées, couvertes avec des chapiteaux en tôle, dont les cols tournés par en haut font saillie au-dessus de la voûte du four. On chauffe alors tout doucement. 15 minutes après que l'on a commencé à chauffer, la combinaison du soufre avec le mercure se produit en donnant lieu à une forte détonation et à la projection d'une flamme en dehors de la cornue. On remplace alors les chapiteaux en tôle par des chapiteaux en argile, après quoi on volatilise le soufre en excès pendant deux heures 20 minutes, en augmentant peu à peu le feu. Maintenant commence la sublimation. On adapte alors aux chapiteaux des allonges et des récipients qui sont également en argile et, en augmentant le feu, on sublime le cinabre. Ce dernier, appelé *cinabre en morceaux*, se dépose d'abord sur les parois plus froides des récipients et des allonges, et ensuite sur les chapiteaux. La sublimation dure environ 4 heures. Elle est terminée, lorsqu'on voit apparaître de temps en temps aux joints des chapiteaux et des cornues de petites flammes de soufre en combustion. Le récipient et le chapiteau sont alors enlevés et, après avoir retiré la plus grande partie du cinabre adhérent à leurs parois, on les casse ; le cinabre ainsi obtenu est le *cinabre dit en morceaux* ; les tessons sont dépouillés avec soin du cinabre qui y adhère encore ; ce dernier est ajouté à la sublimation suivante. De la totalité du cinabre en morceaux, 70 p. 100 sont retirés des chapiteaux, 25 p. 100 des allonges et 5 p. 100 des récipients.

Le cinabre en morceaux est *moulu* sous l'eau, afin d'éviter la production de poussières et d'obtenir une poudre avec un grain aussi uniforme que possible. Le moulin se compose d'une meule gisante en pierre et d'une meule tournante horizontale de même matière. La meule tournante se meut dans une enveloppe en bois et fait 40 tours par minute. Le cinabre pulvérisé, appelé *vermillon*, coule par une bonde dans une écuelle en terre placée au-dessous. Si le cinabre doit présenter des nuances claires, il faut le passer plusieurs fois dans le moulin (jusqu'à 5 fois). A chaque pulvérisation nouvelle, on diminue l'intervalle entre les meules. On prépare trois sortes de vermillons : le vermillon rouge clair, le vermillon rouge foncé et le vermillon chinois.

Pour donner au vermillon une plus belle couleur, on le soumet au *raffinage*.

Cette opération consiste à faire bouillir le vermillon dans des chaudières en fonte avec une lessive de carbonate de potassium à 10-13° B. La charge de chaque chaudière se compose de 100 kilogr. de vermillon et 22 à 23 kilogr. de lessive. La durée de l'ébullition est de 10 minutes. Au bout de ce temps, on laisse le vermillon se déposer et ensuite on le transvase dans des cuves. Avec la lessive

qui reste on traite encore deux autres charges. Le vermillon est lavé dans les cuves à plusieurs reprises avec de l'eau bouillante et ensuite dépouillé de l'eau en excès sur des filtres en toile, puis il est desséché à 62-87°. Le vermillon sec est écrasé à l'aide de rouleaux en bois à main, puis tamisé et livré au commerce emballé dans des peaux de mouton ou de petites caisses.

Comme on l'a déjà dit, le procédé de préparation du cinabre par voie humide est tenu secret.

MÉTALLURGIE DU BISMUTH

Propriétés physiques du bismuth.

Le bismuth a une couleur blanc rougeâtre caractéristique et il offre un grand éclat.

Il cristallise dans le système hexagonal, en rhomboèdres obtus (angle = $87^{\circ}40'$), qui présentent l'aspect de cubes.

Il a une cassure cristalline grossièrement lamelleuse.

Il possède une faible dureté (2 à 2,5) et il est si cassant qu'il peut être pulvérisé.

Le bismuth fondu se dilate en se solidifiant de 2,35 p. 100. D'après *Roberts*, le poids spécifique du bismuth solide est égal à 9,82, celui du bismuth liquide à 10,055.

Le bismuth fond à $268^{\circ},3$ d'après *Rudberg* et *Kiemsdijk*, à $270^{\circ},5$ d'après *Perron*. *Ledebur* a trouvé que le bismuth du commerce fondait à 260° . Suivant *Classen*, le bismuth pur obtenu par électrolyse fond à 264° .

A une haute température le bismuth fondu se volatilise. Son point d'ébullition n'est pas exactement déterminé. D'après *Carnelley*, il est entre 1090 et 1450° .

Le bismuth est le métal qui présente la conductibilité calorifique la plus faible ; celle-ci s'élève à 18, la conductibilité de l'argent pour la chaleur étant 1000.

La chaleur spécifique du bismuth, de 0 à 100° , est égale, d'après *Regnault*, à 0,0308.

La dilatation linéaire du bismuth sous l'influence de la chaleur s'élève, suivant *Calvert* et *Johnson*, de 0 à 100° , à 0,001341 (1/746) de la longueur à 0° .

La conductibilité du bismuth pour le courant électrique est, d'après *Matthiessen*, égale à 1,19 à $13^{\circ},8$, celle de l'argent étant 100 à 0° .

Le bismuth est de tous les corps celui qui possède le diamagnétisme le plus intense.

La pureté du bismuth du commerce est ordinairement altérée par des corps étrangers (argent, plomb, cuivre, arsenic, fer, nickel, cobalt, soufre, parfois aussi thallium et tellure), qui influent sur les propriétés physiques dont il vient d'être question.

Lorsque le bismuth dont la pureté est altérée par des éléments étrangers passe de l'état fondu à l'état solide, il se sépare de nombreux globules de bismuth ou, dans le cas de la présence de plomb et d'argent, de bismuth allié avec ces métaux.

Le bismuth pur ne donne pas lieu à ce phénomène, lequel est dû à ce que les combinaisons du bismuth avec les éléments étrangers, le plomb et l'argent exceptés, se dilatent lors de la solidification, et alors, par suite de son point d'ébullition peu élevé, le bismuth encore liquide (ou les alliages de ce dernier avec le plomb et l'argent) sort de la masse en voie de solidification. Ce phénomène doit être pris en considération lors de la prise d'échantillons du bismuth.

Propriétés chimiques du bismuth et de ses combinaisons ¹.

Le bismuth est inaltérable à l'air à la température ordinaire. Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il se recouvre peu de temps avant la fusion d'une couche noir gris d'oxyde de bismuth. Si l'on pousse le chauffage jusqu'au rouge, il se forme une pellicule d'oxyde de bismuth, qui offre une couleur jaune ou verte lorsque le métal est pur, et violette ou bleue lorsque celui-ci est impur. Au rouge clair, le bismuth brûle avec une flamme bleuâtre en se transformant en oxyde, qui apparaît sous la forme d'une fumée jaune.

A la température ordinaire, l'eau sans air n'agit pas sur le bismuth. L'eau aérée l'attaque au contraire peu à peu, en le transformant en un carbonate basique.

La vapeur d'eau est décomposée lentement par le bismuth, mais seulement au rouge blanc.

Le bismuth se combine directement avec le chlore, le brome et l'iode.

L'acide azotique et l'eau régale dissolvent le bismuth avec facilité.

L'acide sulfurique étendu, ainsi que l'acide sulfurique concentré froid n'attaquent pas le bismuth. Mais celui-ci est dissous par l'acide sulfurique concentré bouillant, avec dégagement d'acide sulfureux et formation de sulfate de bismuth. L'acide chlorhydrique étendu n'attaque pas le bismuth ; le même acide concentré et bouillant ne le dissout que difficilement.

Des dissolutions de ses sels, le bismuth est précipité à l'état métallique par les métaux alcalins et alcalino-terreux, le zinc, le manganèse, le fer, le nickel, le cadmium, l'étain, le cuivre et le plomb.

Combinaisons oxygénées du bismuth.

Le bismuth forme avec l'oxygène 4 combinaisons : l'oxyde de bismuth (Bi^2O^3), l'oxyde de bismuth (Bi^2O^3), le bismuthate bismutheux ou tétroxyde de bismuth (Bi^2O^4) et l'anhydride bismuthique (Bi^2O^5).

L'oxyde de bismuth ou bioxyde de bismuth (Bi^2O^3) est obtenu sous forme d'un précipité brun volumineux, lorsqu'on verse un mélange de solutions de trichlorure de bismuth et de protochlorure d'étain dans une lessive de potasse étendue.

Desséché et chauffé au contact de l'air, il brûle en se transformant en oxyde de bismuth.

Par voie sèche, on obtient l'oxyde de bismuth sous forme d'une poudre gris noir en chauffant du bismuth métallique au contact de l'air aux environs de son point de fusion. A l'air humide, il se suroxyde et si on le chauffe au contact de l'air, il se transforme en oxyde de bismuth jaune.

¹ Il ne sera question ici que des propriétés importantes à connaître pour l'extraction du bismuth.

L'oxyde de bismuth ou trioxyde de bismuth, Bi^2O^3 , s'obtient par oxydation du bismuth au rouge, par chauffage de l'azotate ou du carbonate de bismuth, ainsi que par précipitation d'hydroxyde de bismuth d'une solution d'azotate de bismuth au moyen d'une lessive de potasse ou de soude et chauffage subséquent du liquide jusqu'à l'ébullition.

L'oxyde de bismuth est une poudre jaune soluble dans les acides azotique, chlorhydrique et sulfurique. Il fond au rouge en un liquide brun rouge, qui se solidifie en une masse cristalline jaune (appelée litharge de bismuth). La fusibilité est une propriété que l'oxyde de bismuth partage avec l'oxyde de plomb, la litharge. C'est pour cela que le bismuth peut aussi être séparé de l'argent par coupellation absolument comme le plomb. Comme le bismuth s'oxyde beaucoup plus difficilement que le plomb, ce dernier de son côté peut être partiellement séparé du bismuth. L'oxyde de bismuth peut au contraire être réduit à l'état métallique beaucoup plus facilement que l'oxyde de plomb. La réduction de l'oxyde de bismuth en bismuth a lieu en grand au moyen de charbon. L'oxyde de bismuth offre dans ses propriétés chimiques une grande analogie avec les oxydes correspondants de l'antimoine. Il a pour les acides une affinité relativement faible, parce que ses sels sont décomposés par de grandes quantités d'eau, avec séparation de sels basiques.

Le *bismuthate bismuthéux* ou *tétroxyde de bismuth* (Bi^2O^4) correspond au tétroxyde d'antimoine et il peut être considéré comme un sel de l'acide bismuthique, comme $\text{BiO} \cdot \text{BiO}^3$.

On l'obtient en fondant de l'oxyde de bismuth avec de la potasse caustique au contact de l'air, en calcinant de l'oxyde de bismuth, de la potasse caustique et du chlorate de potassium dans un creuset d'argent, ainsi qu'en traitant par la potasse caustique et le chlore de l'oxyde de bismuth en suspension dans l'eau, jusqu'à ce que la masse ait pris une couleur rouge jaune. Si l'on continue à faire passer le courant de chlore dans le liquide, il se forme des combinaisons du bismuthate alcalin avec de l'acide bismuthique. Par digestion de ces combinaisons avec l'acide azotique étendu et lavage, on peut séparer l'acide bismuthique, HBiO^3 .

On obtient l'*anhydride bismuthique*, Bi^2O^5 , en chauffant à 130° l'acide bismuthique, HBiO^3 . Si l'on chauffe plus fortement, l'anhydride bismuthique abandonne de l'oxygène. L'anhydride est décomposé par les acides sulfurique et chlorhydrique avec mise en liberté d'oxygène ou de chlore.

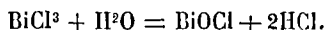
Combinaisons chlorées du bismuth.

Le chlore forme avec le bismuth deux combinaisons, le bichlorure de bismuth, Bi^2Cl^4 ou BiCl^2 , et le trichlorure de bismuth, BiCl^3 .

On obtient le *bichlorure de bismuth*, Bi^2Cl^4 , en chauffant du bismuth pulvérisé avec du protochlorure de mercure ou en fondant ensemble du trichlorure de bismuth et du bismuth. Il se présente sous forme d'une masse noire, qui attire l'humidité de l'air et est décomposée par l'eau et les acides minéraux étendus. Chauffé fortement, le bichlorure de bismuth se dédouble en trichlorure de bismuth volatil et bismuth.

On obtient le *trichlorure de bismuth*, BiCl^3 , en chauffant le bismuth dans le chlore gazeux, en chauffant du bismuth en poudre avec du bichlorure de mercure et en dissolvant de l'oxyde de bismuth dans l'acide chlorhydrique. Le trichlorure de bismuth est une masse blanche, déliquescente à l'air, qui se volati-

lise à 427-439°. Il est décomposé par l'eau. Lorsqu'on emploie une quantité d'eau suffisante, tout le bismuth est précipité sous forme d'oxychlorure, d'après l'équation :



L'*oxychlorure de bismuth* est une poudre d'un blanc brillant, qui était autrefois employée comme blanc de fard. De ces combinaisons chlorées, le bismuth est précipité à l'état métallique par une série de métaux (métaux alcalins et alcalino-terreux, zinc, manganèse, fer, nickel, cadmium, étain, cuivre, plomb).

Oxysels du bismuth.

Parmi les oxysels du bismuth, le sulfate et l'azotate de bismuth sont les plus importants.

Il existe plusieurs combinaisons du bismuth avec l'*acide sulfurique*. On les prépare en dissolvant de l'oxyde de bismuth dans l'acide sulfurique. De quelques-unes de ces combinaisons, l'eau sépare du sulfate de bismuth basique. Le sulfate de bismuth ne peut être décomposé qu'incomplètement par chauffage en oxyde et acide sulfurique ou acide sulfureux et oxygène.

On obtient l'*azotate de bismuth*, $\text{Bi}(\text{AzO}_3)_3$, en dissolvant du bismuth dans l'acide azotique. Ce sel forme des cristaux incolores avec 5 molécules d'eau de cristallisation. De sa dissolution, l'eau précipite de l'azotate de bismuth basique, tandis que des sels acides restent en dissolution. L'azotate de bismuth basique est employé comme médicament et comme fard.

Des dissolutions de ces oxysels, le bismuth est précipité à l'état métallique par les métaux cités précédemment.

Combinaisons sulfurées du bismuth.

Le soufre forme avec le bismuth deux combinaisons, le bisulfure de bismuth (Bi_2S_2) et le trisulfure de bismuth (Bi_2S_3).

On obtient le *bisulfure*, Bi_2S_2 , combiné avec de l'eau, en traitant, à l'abri du contact de l'air, une solution d'oxyde de bismuth par l'hydrogène sulfuré. Dans ce cas, le bisulfure se présente sous la forme d'une poudre noire, offrant la composition $\text{Bi}_2\text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. On peut aussi préparer le bisulfure de bismuth par voie sèche en fondant ensemble du soufre et du bismuth dans la proportion des poids atomiques. A une haute température, ce composé se dédouble en trisulfure de bismuth et bismuth métallique.

Le *trisulfure*, Bi_2S_3 , qui se rencontre dans la nature à l'état de bismuthine (bismuth sulfuré), s'obtient sous la forme d'une masse lamelleuse en fondant du bismuth avec un excès de soufre. Par voie humide, on l'obtient sous forme d'un précipité brun noir en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans des solutions de sels d'oxyde de bismuth. Il est soluble dans l'acide chlorhydrique concentré bouillant et l'acide azotique. Si l'on fait passer de la vapeur d'eau sur du sulfure de bismuth chauffé au rouge, on obtient, d'après *Regnault*, de l'hydrogène sulfuré, de l'oxyde de bismuth et une petite quantité de bismuth. Lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sur du sulfure de bismuth chauffé au rouge, il se forme de l'hydrogène sulfuré et il se sépare du bismuth métallique. Si l'on chauffe le sulfure de bismuth au contact de l'air, il se transforme, avec dégagement d'acide sulfureux, en oxyde et sulfate de bismuth. Le sulfate de bismuth n'est

qu'incomplètement décomposé par une élévation de la température. C'est pour cela qu'on obtient toujours comme produit du grillage oxydant du sulfure de bismuth un mélange d'oxyde et de sulfate de bismuth.

Le sulfure de bismuth fond en toutes proportions avec le bismuth métallique. A de très hautes températures, le soufre pourrait être volatilisé presque complètement.

Les combinaisons du bismuth avec le *phosphore* et l'*arsenic* se décomposent lorsqu'on les chauffe. Le phosphure de bismuth se dédouble complètement en phosphore et bismuth. De l'arséniure de bismuth, on ne peut éliminer que difficilement les dernières portions d'arsenic.

Alliages du bismuth.

Le bismuth s'allie avec une série de métaux et rend les alliages ainsi produits facilement fusibles. Les alliages, qui, à cause de leur point de fusion peu élevé, trouvent emploi dans l'industrie, sont les alliages de *Newton*, de *Rose*, de *Lichtenberg*, de *Wood* et de *Lipowitz*. La composition et le point de fusion de ces alliages sont indiqués dans le tableau suivant :

| Alliage de : | Composition | | | | Point de fusion |
|----------------------|-------------|----|----|----|---------------------|
| | Bi | Pb | Sn | Cd | |
| Newton | 2 | 5 | 3 | — | 94 ^o ,5 |
| Rose | 2 | 1 | 1 | — | 93 ^o ,75 |
| Lichtenberg. | 5 | 3 | 2 | — | 91 ^o ,6 |
| Wood | 4 | 2 | 1 | 1 | 71 ^o |
| Lipowitz | 15 | 8 | 4 | 3 | 60 ^o |

Ces alliages sont employés comme soudure tendre (*Lipowitz*), pour le plombage des dents, pour le clichage des gravures sur bois et des monnaies, ainsi que pour la confection des soupapes de sûreté pour les chaudières à vapeur.

Le zinc n'absorbe que 2,4 p. 100 de bismuth, tandis que le bismuth absorbe jusqu'à 14,3 p. 100 de zinc. L'antimoine s'allie avec le bismuth en toutes proportions.

Si l'on chauffe au rouge au contact de l'air un alliage de plomb et de bismuth, le plomb s'oxyde d'abord et le bismuth seulement après l'élimination du plomb. On est donc à même, à cause de la fusibilité de l'oxyde de plomb, de séparer le plomb d'avec le bismuth par une fusion oxydante de l'alliage en question. Si l'on traite par le procédé *Pattinson* (voy. t. I, p. 462) un alliage de plomb et de bismuth, ce dernier métal peut être rassemblé dans un alliage de plomb et de bismuth riche en bismuth, tandis que la masse principale du plomb est obtenue exempte de bismuth¹.

Si l'on chauffe au rouge au contact de l'air un alliage de plomb, de bismuth et d'argent ou de plomb, de bismuth et d'or, le plomb s'oxyde d'abord, puis le bismuth. Une faible portion de ce dernier reste avec l'argent ou l'or.

Si l'on soumet au pattinsonnage un alliage de plomb, de bismuth et d'argent, le bismuth accompagne l'argent dans le plomb riche.

Des alliages d'or et de bismuth, dans lesquels l'or ne se trouve qu'en faible

¹ Matthey, *Proc. Royal Society*, t. XIII, p. 89.

quantité, le métal précieux peut être éliminé par le zinc¹. Une petite quantité du bismuth passe alors dans l'alliage de zinc et d'or.

Minerais de bismuth.

Le minerai qui fournit la plus grande quantité de bismuth est le *bismuth natif*. Il se rencontre en Europe dans l'Erzgebirge de Saxe (Schneeberg, Johangeorgenstadt, Schwarzenberg, Altenberg, Zinnwald), en Bohême (Joachimsthal), en Carinthie (Lölling), en Styrie, dans le pays de Salzbourg, dans le Banat (Cziklova), en Suède (Fahlun), en Norvège (Bleka), en Angleterre (Redruth dans les Cornouailles et Carrick Fell dans le Cumberland) et en Ecosse (Alva dans le Stirlingshire). En dehors de l'Europe, il se trouve aux Etats-Unis de l'Amérique du Nord (Utah), au Pérou, au Chili (San Antonio del Potrero Grande), en Australie (Queensland, Nouvelle Galles du Sud) et surtout en Bolivie (Illimani, *Tasna*, *Chorolque*, Oruro, Guaina, Potosi, Sorata).

Le *bismuth oxydé* (*Wismuthocker*), Bi^2O^3 , avec 89,7 p. 100 de bismuth et dont la pureté est ordinairement altérée par du fer, du cuivre et de l'arsenic, se rencontre en Bohême, en Sibérie, dans les Cornouailles (Sainte-Agnès), en France (Meymac, dans la Corrèze) et en Bolivie. Ce minéral est fréquemment mélangé avec du carbonate et de l'hydroxyde de bismuth. Le *carbonate* de bismuth ou *hydrocarbonate* de ce métal se trouve à l'état isolé dans les Cornouailles, en France (Meymac), en Bolivie, aux Etats-Unis de l'Amérique du Nord (Arizona) et en Australie (Queensland).

Le *bismuth sulfuré* ou *bismuthine*, Bi^2S^3 , avec 81,25 p. 100 de bismuth se trouve dans le Cumberland, les Cornouailles, la Saxe, la Suède, la Bolivie, les Etats-Unis de l'Amérique du Nord (Colorado) et l'Australie (Queensland).

Les autres minerais contenant du bismuth sont sans importance pour l'extraction de ce métal. Tels sont : le bismuth sulfuré cuprifère (wittichenite), le bismuth sulfuré argentifère, le cobalt sulfuré bismuthifère, le nickel sulfuré bismuthifère, le bismuth silicaté (eulytine), le bismuth telluré (tétradymite), le bismuth sélénié, le bismuth sulfuré telluré, la patrinite (Nadelerz).

Produits métallurgiques bismuthifères.

Le bismuth contenu en petites quantités dans les minerais les plus différents se concentre dans certains produits métallurgiques, qui parfois constituent également une matière pour l'extraction du bismuth. Ces produits sont : le plomb d'œuvre, la litharge, les fonds de coupelle, les cendres de têt, les speiss de nickel et de cobalt.

EXTRACTION DU BISMUTH

L'extraction du bismuth a lieu par voie sèche, ainsi que par voie humide. La voie électrométallurgique a été proposée pour l'extraction du bismuth d'alliages de bismuth et de plomb, mais jusqu'à présent elle n'a pas encore été adoptée définitivement. La majeure partie du bismuth est actuellement extraite par *voie sèche* dans les fabriques de couleurs bleues d'Oberschlema et de Pfannenstiel

¹ Matthey, *loc. cit.*

(Saxe royale), qui traitent principalement des minerais de Schneeberg et d'Autriche-Hongrie, et dans les usines de *Johnson, Matthey et C^o*, à Londres, qui emploient surtout des minerais de l'Australie et de l'Amérique du Sud.

On emploiera toujours la voie sèche pour les minerais avec une teneur élevée en bismuth et pour ceux qui contiennent le bismuth à l'état natif.

On emploie la voie sèche pour l'extraction du bismuth d'une série de produits métallurgiques bismuthifères, de minerais de bismuth oxydés pauvres, ainsi que pour l'extraction ou l'élimination du bismuth de minerais, qui le renferment comme élément accessoire (minerais d'étain bismuthifères).

La pureté du bismuth obtenu par voie sèche et par voie humide est dans la plupart des cas altérée par une série d'éléments étrangers, qui s'opposent à son emploi pour certains usages, notamment pour la préparation de produits pharmaceutiques. C'est pour cela que le bismuth doit encore être soumis à un raffinage.

Extraction du bismuth par voie sèche.

L'extraction du bismuth de ses *minerais* est basée, suivant la composition de ces derniers, sur le point de fusion peu élevé du métal, sur la possibilité de la décomposition du sulfure de bismuth à l'aide du fer, sur la possibilité de la transformation du sulfure de bismuth au moyen d'un grillage oxydant en un mélange de sulfate et d'oxyde de bismuth, sur la réductibilité de l'oxyde de bismuth par le charbon, sur la difficile oxydabilité du bismuth au contact de l'air à une haute température.

Par suite de la température de fusion peu élevée du bismuth (270°), ce métal peut être séparé par une simple fusion des minéraux qui l'accompagnent et des autres éléments étrangers. Le procédé par fusion peut consister aussi bien en un ressuage du bismuth des minéraux qui l'accompagnent qu'en une fusion du bismuth avec fluidification ou scorification des éléments étrangers.

De l'*oxyde de bismuth*, on extrait le bismuth au moyen d'une fonte réductrice avec du charbon, accompagnée de la scorification des matières étrangères.

Du *sulfure de bismuth*, le métal peut être extrait aussi bien par un grillage oxydant et une fonte réductrice subséquente avec du charbon que par fusion avec du fer, opération dans laquelle il se forme du sulfure de fer et le bismuth se sépare.

Des *alliages avec le plomb*, le bismuth peut être extrait par une fusion oxydante de l'alliage (coupellation), jusqu'à élimination du plomb sous forme de litharge.

Des *alliages avec les métaux précieux*, le bismuth peut être extrait par fusion oxydante de ces alliages et réduction au moyen de charbon de l'oxyde de bismuth ainsi obtenu.

Nous avons, par suite, à distinguer :

1. L'extraction du bismuth de minerais.
2. L'extraction du bismuth de produits métallurgiques.

1. Extraction du bismuth de minerais par voie sèche.

Nous avons ici à distinguer :

- a. L'extraction du bismuth de minerais qui le contiennent à l'état natif.
- b. L'extraction du bismuth du bismuth sulfuré.

c. L'extraction du bismuth de minerais qui le contiennent à l'état oxydé ou de combinaison saline.

α. Extraction du bismuth de minerais qui le contiennent à l'état natif.

Des minerais qui contiennent le bismuth à l'état natif, ce métal peut être séparé aussi bien par un ressuage que par des procédés de fusion, dans lesquels les masses chauffées sont complètement liquéfiées.

Avec le procédé par ressuage ou liquation, on ne peut extraire qu'incomplètement le bismuth qui se trouve à l'état de métal, et en outre le bismuth contenu dans les combinaisons (sous forme d'oxyde, de sulfure, d'oxysel) qui accompagnent fréquemment le bismuth natif n'est pas extrait et reste dans les résidus.

Au contraire, les procédés par fusion proprement dits non seulement donnent (par suite de la fluidification de toute la masse chauffée) un rendement beaucoup meilleur, mais encore permettent, par la possibilité de l'addition aux minerais de corps désulfurants ou réducteurs, l'extraction simultanée du bismuth des combinaisons sulfurées, des oxydes et des oxysels qui dans les minerais accompagnent le bismuth natif.

On devra donc préférer à l'extraction du bismuth par liquation son extraction par des procédés de fusion complète, et effectivement les procédés de liquation, qui étaient autrefois fréquemment employés, sont actuellement partout remplacés par des procédés de fusion complète.

Extraction du bismuth par ressuage ou liquation.

L'extraction du bismuth par liquation était autrefois en usage dans la Saxe royale.

La liquation a lieu dans des tubes en fonte inclinés. Le bismuth s'écoule par l'extrémité inférieure de ces tubes, dès qu'il a atteint sa température de fusion, tandis que les éléments étrangers difficilement fusibles restent.

Les anciens fours de liquation ont été indiqués par *Plattner*¹ et plus tard *Günther* leur a donné une disposition plus convenable.

Le four de *Plattner* est représenté par la figure 287. *r* est la grille, *E* le laboratoire ; *f*, *f* sont des cheminées, *s*, *s* les tubes de liquation en fonte. Ceux-ci, au nombre de 14, sont inclinés et disposés en deux séries superposées ; ils ont 1 m. 26 de longueur, 25 à 30 cm. de hauteur et 15 à 20 cm. de largeur. Chaque tube contient 15 kilogr. de minerai. Ils sont chargés par l'extrémité supérieure, qui pendant le travail est fermée par un couvercle en tôle. Le bismuth ressué s'écoule des tubes, par l'ouverture *o* ménagée à l'extrémité inférieure de chaque tube, dans deux gouttières inclinées *a*, d'où le métal tombe dans un bassin mobile *b*, qui est chauffé. Sous le bec du bassin, on amène une chaudière portée par un wagonnet et dans laquelle on déverse le bismuth liquide rassemblé en *b*. Les résidus de la liquation sont extraits par l'extrémité postérieure des tubes et ils tombent dans une caisse avec fond perforé et remplie d'eau ; cette caisse est placée dans une seconde caisse, de laquelle on peut la retirer. On les fait tomber dans de l'eau, afin de les refroidir rapidement et qu'ils ne gênent pas le charge-

¹ *Plattner, Hüttenkunde*, p. 23.

ment des tubes avec du minerai frais, chargement qui a lieu immédiatement après l'extraction des résidus.

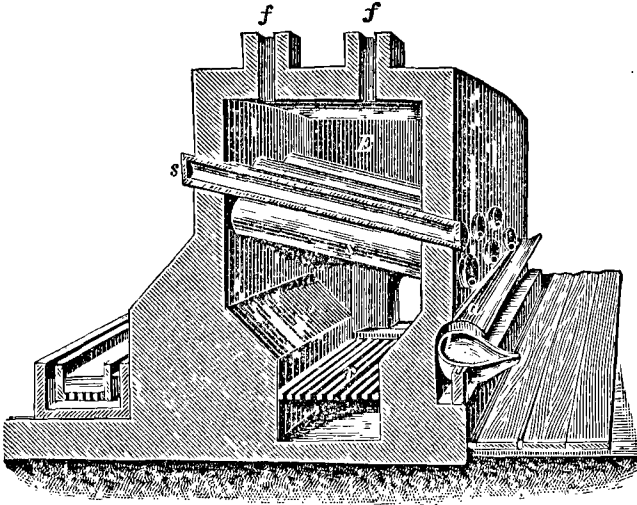


Fig. 287. — Extraction du bismuth par liqation ; four de Plattner (coupe verticale et transversale par le milieu).

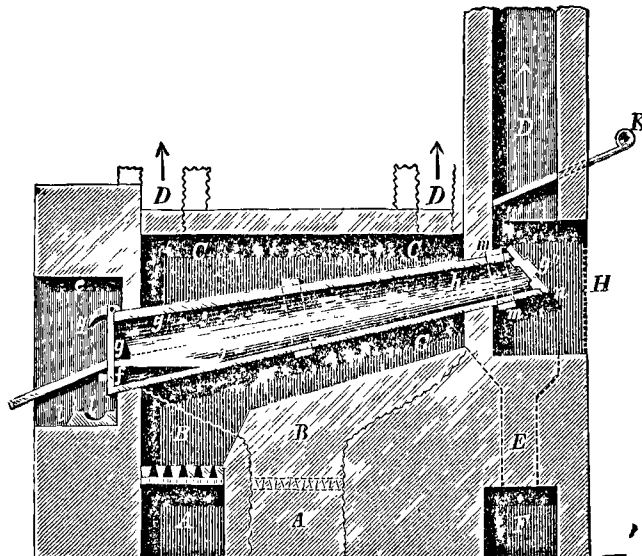


Fig. 288. — Extraction du bismuth par liqation ; four de Günther.

Dans un pareil four, on liquait à Schneeberg, en Saxe, des minerais de cobalt et de nickel bismuthifères avec une teneur en bismuth de 12 p. 100.

La charge d'un tube s'élevait à 10-14 kilogr. Son ressuage exigeait 15 à 20 minutes. La consommation de combustible pour un four était de 16,7 m. cubes de bois en bûches par 24 heures. Les résidus contenaient encore $\frac{1}{3}$ de la teneur en bismuth des minerais et ils étaient fondus pour un speiss bismuthifère, duquel on extrayait encore une partie du bismuth par ressuage sur des aires de liquation.

Le four de liquation modifié par *Günther* est représenté par la figure 288. Il permet d'extraire les résidus plus commodément que cela n'a lieu avec le four *Plattner*. Les tubes sont munis dans leur partie inférieure d'une grille *gg*, formée de 7 barreaux en fonte, sur laquelle repose le minerai. Le chargement des tubes a lieu par leur extrémité supérieure, après enlèvement du couvercle *n*. Le bismuth liquéfié par la chaleur produite dans le foyer à grille B passe entre les barreaux de la grille *gg* et arrive à l'ouverture *f*, par laquelle il s'écoule dans les moules à lingots en fer *l*, placés au-dessous de *f*. L'extraction des résidus a lieu par l'extrémité inférieure des tubes. Dans ce but, on soulève le couvercle mobile sur une charnière *q* et on attire les résidus sur la grille, puis sur une plaque de fer qui se trouve en avant de celle-ci.

Extraction du bismuth par fusion complète des minerais.

Pour extraire le bismuth par fusion complète des masses le contenant, on emploie ordinairement des fours à creusets. Les fours à cuve ne se sont pas montrés convenables, parce que le bismuth détruit rapidement leurs parois, qu'il pénètre dans leur maçonnerie par suite de sa grande fluidité et se scorifie en grande quantité.

L'auteur ignore si les fours à réverbère ont trouvé emploi pour l'extraction du bismuth de minerais contenant du bismuth natif.

Si les minerais renfermant du *bismuth natif* contiennent du cobalt et du nickel combinés à l'arsenic et au soufre, ainsi que du sulfure de bismuth, on fait précéder la fusion d'un grillage des minerais, afin d'éliminer le soufre et une partie de l'arsenic.

Lors de la fusion, on ajoute du fer pour décomposer le sulfure de bismuth resté inaltéré, du charbon pour réduire l'oxyde de bismuth, et du carbonate de potassium, du feldspath, de la chaux, du quartz ou des scories, suivant la nature des éléments terreux, pour scorifier ces derniers.

Dans les fabriques de couleurs bleues de la Saxe (Oberschlemma, près Schneeberg) les minerais de bismuth cobaltifères et nickelifères sont d'abord grillés, afin d'éliminer le soufre et l'arsenic, et ensuite fondus dans les creusets du four à smalt avec du charbon, du fer et des scories. On obtient, outre le bismuth, un speiss composé d'arsenic, de fer, de nickel et de cobalt, et une scorie.

Les masses fondues sont versées dans des chaudières en fer, où se séparent à la partie inférieure le bismuth, par dessus celui-ci le speiss et sur ce dernier la scorie. Lorsque le speiss et la scorie se sont solidifiés, on écoule le bismuth, qui par suite de son point de fusion peu élevé est resté liquide.

A Johachimsthal, en Bohême, on traitait autrefois des minerais de bismuth contenant du plomb, du nickel, du cobalt, de l'uranium, de l'argent, du fer, de l'arsenic, du soufre et des terres; ces minerais, qui contenaient en moyenne 10 p. 100 de bismuth, étaient d'abord pulvérisés et ensuite fondus, sous une couverture de carbonate de sodium (5 p. 100 du poids des minerais) dans des creu-

sets de Hesse, par charges de 50 kilogr., avec du carbonate de sodium (15 à 50 p. 100), de la chaux (5 p. 100), du spath fluor (5 p. 100) et de la tournure de fer (28 p. 100). La fusion avait lieu dans des fourneaux à vent chauffés au charbon de bois. La scorie qui se formait était enlevée de temps en temps, et remplacée par une quantité correspondante de nouvelle charge. On obtenait une scorie, du bismuth et un speiss. On fondait en 24 heures 100 à 150 kilogr. de minerai. Les creusets ne duraient que 3 ou 4 jours. Plus tard, on fit précéder la fusion d'un grillage oxydant, et dans ce but les minerais étaient traités pendant 4 à 6 heures, par quantités de 200 à 500 kilogr., dans des fours à réverbère chauffés avec du lignite. Lorsque la scorie avait été entièrement enlevée et qu'il ne restait plus dans le creuset que le bismuth et le speiss, on versait la masse dans des moules coniques en fer, au fond desquels se déposait le bismuth. Après la solidification, on séparait le bismuth du speiss et par liquation dans des tubes en fer on le débarrassait du speiss resté adhérent et des autres corps étrangers difficilement fusibles. Le bismuth contenait du plomb et il était séparé de ce dernier par coupellation. La scorie absorbait l'uranium et était traitée pour combinaisons de ce métal.

Depuis 1868, les minerais de Joachimsthal sont traités dans les usines de la Saxe.

b. Extraction du bismuth du bismuth sulfuré.

Le bismuth sulfuré se trouve ordinairement mélangé avec le bismuth natif. Il ne se rencontre que rarement en quantités assez grandes pour qu'il puisse être l'objet d'un traitement particulier pour bismuth. Ce traitement a lieu avec le bismuth sulfuré extrait en Bolivie.

S'il est mélangé au bismuth natif, les minerais en question sont fondus directement ou après grillage avec une certaine quantité de fer, comme cela a été expliqué à propos de l'extraction du bismuth de minerais contenant du bismuth natif (Schneeberg, Joachimsthal).

Les minerais ne renferment que du bismuth sulfuré peuvent être grillés et ensuite fondus avec du charbon ou bien être décomposés par le fer sans grillage préalable. Dans le premier cas, les réactions chimiques sont les mêmes que celles qui se passent dans l'extraction du plomb de la galène par grillage et réduction, dans le second il se produit les réactions du procédé d'extraction du plomb par précipitation. Il est à remarquer que lorsqu'on grille du sulfure de bismuth il se forme toujours une certaine quantité de sulfate de bismuth. Ce sel ne peut être qu'incomplètement décomposé par une élévation de la température, de sorte qu'il s'en trouve toujours une certaine quantité dans le mélange soumis à la fusion. Ce sulfate est réduit en sulfure de bismuth, qui passe dans la matte, ou avec cette dernière dans la scorie, s'il ne se forme que de très petites quantités de matte.

Si les minerais contiennent beaucoup de gangue, le bismuth sulfuré peut être séparé de celle-ci par une simple fusion sans addition de fer.

*Valenciennes*¹ a fait des recherches sur l'extraction du bismuth du bismuth sulfuré de Bolivie, qui est actuellement fondu en Angleterre. Les minerais, que l'on rencontre en grandes quantités en Bolivie, sont des mélanges de combinaisons sulfurées du bismuth, du cuivre, du fer, de l'antimoine et du plomb avec

¹ Note relative à la métallurgie du bismuth, in *Bulletin de la Société chimique*, t. XXI, 1874, p. 426.

de petites quantités de sulfure d'argent. Leur teneur en bismuth oscille entre 15 et 30 p. 100.

Le travail par grillage et réduction s'est montré la méthode la plus convenable pour leur traitement. Les minerais pulvérisés furent grillés pendant 24 heures dans un four à réverbère ; pendant ce temps, on projeta de temps en temps sur la masse un peu de charbon en poudre et on l'agita fréquemment à l'aide de râbles en fer. Le produit du grillage fut ensuite soumis à une fonte réductrice dans un four de fusion à réverbère où il avait été chargé avec 3 p. 100 de charbon et un fondant composé de chaux, de sel de soude et de spath fluor. Afin d'accélérer la réduction, on fondit au rouge avec une flamme réductrice pendant les deux premières heures et ensuite on éleva la température jusqu'au rouge blanc. On arrêta l'opération dès que les masses contenues dans le four furent parfaitement liquides.

Indépendamment de bismuth métallique, on obtient une matte bismuthifère et une scorie. Les masses fondues furent percées dans le point le plus bas de la sole et elles s'écoulèrent dans des moules en fer coniques placés devant le four ; dans ces moules, elles se séparèrent par ordre de densités. Au fond s'était rassemblé le bismuth métallique, au-dessous se trouvait la matte bismuthifère et sur celle-ci la scorie, consistant surtout en silicate de fer.

Le bismuth métallique contenait encore du plomb, de l'antimoine et du cuivre et il fut nécessaire de le soumettre à une purification avant de s'en servir pour les usages pharmaceutiques.

La matte de cuivre bismuthifère renfermait 5 à 8 p. 100 de bismuth. Elle fut pulvérisée, grillée et ensuite fondue de la même manière que le minerai grillé. On obtint du bismuth métallique et une matte de cuivre, qui retenait encore 2 à 3 p. 100 de bismuth. De cette matte, il ne fut plus possible d'extraire du bismuth par voie sèche, parce qu'on obtenait toujours un alliage de cuivre et de bismuth. L'extraction du bismuth de cette matte ne put être effectuée qu'à l'aide de la voie humide

*Valenciennes*¹ a employé à titre d'essai le travail par précipitation pour les minerais en question, desquels les gangues avaient été éliminées par une fusion préalable. Les minerais ainsi préparés ne contenaient que des sulfures du bismuth, du fer et du cuivre ; ils furent pulvérisés, puis mélangés avec 12 p. 100 de tournure de fer, 30 p. 100 de scories et une certaine quantité de sel de soude, et ensuite fondus au four à réverbère. Après un chauffage de quatre heures poussé jusqu'au rouge blanc, les masses étaient complètement liquides et elles furent écoulées dans des moules de forme conique. On obtint du bismuth métallique, une matte composée de sulfure de cuivre et de sulfure de fer et des scories. Le bismuth contenait moins de cuivre que le métal obtenu par grillage et réduction, mais il renfermait de l'antimoine. Le travail marchait bien et beaucoup plus rapidement qu'avec le procédé par grillage et réduction ; mais le sulfure de fer détruisant rapidement la sole du four à réverbère, le procédé dut être abandonné.

c. Extraction du bismuth de minerais qui le renferment à l'état d'oxyde ou d'oxysels.

Les minerais contenant du bismuth à l'état d'oxyde ou d'oxysels ne se rencontrent qu'exceptionnellement en quantités telles qu'ils puissent être traités isolé-

¹ *Loc. cit.*

ment pour bismuth. Ces combinaisons du bismuth sont en général mélangées au bismuth natif et sont traitées en même temps que ce dernier.

On mélange les minerais en question avec du charbon et on les soumet à une fonte réductrice dans des fours à creuset ou des fours à réverbère. Les fours à cuve ne peuvent pas être recommandés à cause des grandes pertes en bismuth qui s'y produisent par scorification et volatilisation.

On a découvert à Meymac (Corrèze) de grandes quantités d'un hydrocarbonate de bismuth ; mais ce minerai est traité par la voie humide.

Si les minerais contenant du bismuth natif renferment aussi du bismuth sous forme d'oxyde ou d'oxysels, on y ajoute, lors de la fusion, une quantité correspondante de charbon, afin de réduire l'oxyde de bismuth. L'acide carbonique et l'eau sont expulsés de ces combinaisons par l'action de la chaleur.

2. Extraction du bismuth par voie sèche de produits métallurgiques.

Actuellement, le bismuth des produits métallurgiques est le plus souvent extrait par voie humide. Relativement à l'extraction par voie sèche, nous avons à distinguer :

- a. L'extraction du bismuth de mattes.
- b. L'extraction du bismuth d'alliages.

a. Extraction du bismuth de mattes.

On extrait le bismuth des mattes d'après les principes du travail par grillage et réduction. La matte est pulvérisée, puis grillée dans des fours à réverbère jusqu'à transformation du sulfure de bismuth en oxyde et en sulfate et elle est ensuite fondue avec addition de charbon et de fondants appropriés dans des fours à réverbère ou à creusets. On obtient du bismuth métallique et, si la matte contient du cuivre, une matte de cuivre bismuthifère, ainsi qu'une scorie ferrugineuse. Comme on ne parvient pas en élevant la température à décomposer complètement le sulfate de bismuth produit pendant le grillage, il se reforme toujours lors de la réduction une certaine quantité de sulfure de bismuth, qui passe dans la matte. S'il ne se forme qu'une petite quantité de matte, celle-ci est absorbée par la scorie avec le sulfure de bismuth.

Le travail par précipitation pure n'est point à recommander pour les mattes, surtout lorsqu'elles ne contiennent que des quantités de bismuth relativement faibles.

La matte résultant du travail des minerais de Bolivie a été traitée, comme on l'a dit précédemment, d'après les principes du travail par grillage et réduction.

b. Extraction du bismuth d'alliages.

Les alliages desquels on peut extraire le bismuth par voie sèche, ou desquels il a été autrefois extrait, sont des alliages de plomb et de bismuth, ainsi que des alliages du bismuth avec le plomb et les métaux précieux.

Lorsqu'on soumet à la fonte oxydante un alliage de plomb et de bismuth, le plomb s'oxyde d'abord. L'oxydation du bismuth ne commence que lorsque le plomb a été en majeure partie éliminé. On peut donc conduire la coupellation

d'un alliage de plomb et de bismuth de façon à obtenir d'abord de la litharge, puis de la litharge bismuthifère et finalement (en interrompant l'oxydation en temps voulu) du bismuth métallique.

Un pareil procédé de coupellation, en vue de l'extraction du bismuth, était autrefois employé à Joachimsthal, en Bohême. On coupellait l'alliage de plomb et de bismuth par quantités de 200 à 250 kilogr. et on obtenait d'abord de la litharge sans bismuth, qui passait au traitement pour plomb, puis une litharge brune bismuthifère et enfin de l'oxyde de bismuth noir sans plomb, au moment de l'apparition duquel le bismuth métallique exempt de plomb était percé dans un bassin de coulée en fonte. — La litharge bismuthifère et les fonds de coupelle contenant également du bismuth étaient mélangés avec du quartz, du spath fluor et de la tournure de fer et ensuite fondus dans des creusets pour un alliage de plomb et de bismuth, qui était à son tour soumis à la coupellation d'après le procédé qui vient d'être décrit. L'oxyde de bismuth sans plomb était fondu pour bismuth, sous une couverture de sel marin, avec du quartz, de la chaux et de la tournure de fer.

Du plomb d'œuvre bismuthifère, on retire lors de la coupellation, dans la dernière partie de la période de la litharge, une litharge bismuthifère. Lors de la fonte réductrice de cette litharge, on obtient un alliage de bismuth et de plomb contenant encore de l'argent. En coupellant cet alliage, on obtient, outre de la litharge sans bismuth et de l'argent d'éclair, une litharge encore plus enrichie en bismuth. Celle-ci peut à son tour être réduite et l'alliage bismuth, argent et plomb peut être de nouveau coupellé. En réduisant l'oxyde de bismuth résultant de cette coupellation, on obtiendra un bismuth plombifère et argentifère. C'est pour cela que maintenant on traite par voie humide la litharge argentifère suffisamment enrichie en bismuth.

Extraction du bismuth par voie humide.

On extrait du bismuth à l'aide de la voie humide de minerais qui contiennent ce métal à l'état de carbonate ou d'oxyde et surtout de produits métallurgiques, dans lesquels le bismuth se trouve sous forme d'oxyde ou d'alliage.

Lorsque le bismuth est à l'état d'oxyde, il est ordinairement dissous par l'acide chlorhydrique (plus rarement par l'acide azotique, qui est beaucoup plus cher) ; lorsqu'il se trouve à l'état de métal ou d'alliage, on emploie pour sa dissolution de l'eau régale ou de l'acide sulfurique concentré bouillant.

Des dissolutions, le bismuth est précipité soit directement à l'état métallique, soit sous forme de sel basique. Sous forme de métal, on le précipite ordinairement au moyen du fer. On peut aussi le précipiter par le plomb, le zinc, l'étain, le manganèse, le nickel, le cadmium ou le cuivre. Sous forme de sel basique, on le précipite des solutions du chlorure de bismuth par dilution de celles-ci avec de l'eau, et il se sépare alors à l'état d'oxychlorure.

Du chlorure de bismuth basique (oxychlorure), le bismuth peut être extrait aussi bien par fusion avec de la chaux et du charbon de bois que par traitement du sel humide au moyen du fer (ou du zinc). L'addition de chaux, lors du traitement de l'oxychlorure par voie sèche, est nécessaire pour la combinaison du chlore. La chaux peut être employée à l'état caustique ou éteinte.

Le bismuth séparé à l'état métallique par voie humide est fondu dans des

creusets en graphite ou en fer, avec addition de fondants alcalins, si c'est nécessaire.

Extraction du bismuth de minerais par voie humide.

La voie humide a trouvé emploi pour le traitement de minerais de bismuth oxydés à Meymac, dans la Corrèze, et pour celui de minerais d'étain bismuthifères grillés à Altenberg, en Saxe.

Le minerai traité à Meymac¹ est un hydrocarbonate de bismuth dans une gangue de quartz. Il contient une petite quantité d'arsenic, d'antimoine, de plomb, de fer et de chaux. Le minerai pulvérisé est soumis à trois traitements successifs par l'acide chlorhydrique, les masses étant chauffées légèrement et agitées sans interruption. On fait agir l'acide chlorhydrique frais sur le minerai à peu près épuré et l'acide chlorhydrique presque saturé sur le minerai frais, et l'on obtient ainsi, en épuisant complètement le minerai en bismuth, des solutions saturées.

De la solution, on précipite le bismuth au moyen de baguettes de fer, sous la forme d'une poudre noire. Immédiatement après la précipitation, il est séparé du liquide, lavé à l'eau pure, comprimé dans des sacs en toile, desséché et finalement fondu dans des creusets de graphite sous une couverture de charbon, après quoi il est coulé dans des moules en fonte.

A Altenberg, en Saxe, on élimine des minerais d'étain bismuthifères grillés l'oxyde de bismuth formé pendant le grillage au moyen d'un traitement par l'acide chlorhydrique. De la solution ainsi obtenue, on précipite du chlorure de bismuth basique par addition d'eau. Ce chlorure est traité pour bismuth métallique, d'après un procédé qui n'est point indiqué dans les ouvrages ou les journaux techniques.

Extraction du bismuth par voie humide de produits métallurgiques.

Parmi les produits métallurgiques, les oxydes de bismuth impurs, ainsi que les litharges et les fonds de coupelles bismuthifères, que l'on obtient lors de la coupellation d'alliages de plomb, de bismuth et d'argent, fournissent la matière principale pour l'extraction du bismuth par voie humide.

On a aussi essayé de traiter directement par voie humide des alliages de plomb, de bismuth et d'argent.

Lorsqu'on couplelle du plomb d'œuvre bismuthifère, on obtient d'abord une litharge sans bismuth. Plus tard, le bismuth s'oxyde également et passe dans la litharge. Les dernières portions de la litharge produite sont riches en bismuth. Une petite quantité du bismuth reste avec l'argent. En fondant avec du charbon dans des fours à cuve les dernières litharges bismuthifères et en même temps argentifères, on peut concentrer le bismuth dans le plomb d'œuvre ainsi produit et obtenir par coupellation de ce dernier une litharge encore plus enrichie en bismuth.

Avec du plomb pas trop pauvre en argent, on peut aussi obtenir facilement une litharge riche en bismuth en ne poussant pas la coupellation jusqu'à l'éclair de l'argent, mais en l'interrompant lorsque la teneur en argent du plomb d'œuvre

¹ A. Carnot, *Découverte d'un gisement de bismuth en France*, in *Bulletin de la Société chimique*, 1874.

s'est enrichie jusqu'à environ 80 p. 100. (Coupellation jusqu'à l'éclair noir, voy. t. I, p. 537.)

Dans ce cas, le bismuth se concentre dans l'alliage de plomb et d'argent obtenu et, lors de la coupellation de ce dernier ou du raffinage subséquent de l'argent d'éclair dans un petit four de coupellation, il passe dans la litharge et partiellement aussi dans la coupelle. La litharge et la coupelle sont alors assez riches en bismuth, pour qu'on puisse en extraire directement le bismuth par la voie humide.

A *Freiberg*, en Saxe, on décompose, à l'aide du procédé *Pattinson*, du plomb argentifère, contenant de faibles quantités de bismuth, en plomb bismuthifère riche en argent (2 p. 100) et en plomb sans bismuth pauvre en argent (0,10 p. 100), que l'on soumet à la désargentation par le zinc.

Le plomb bismuthifère est enrichi au four allemand de coupellation jusqu'à une teneur en argent de 80 p. 100 et il est ensuite traité pour argent fin par quantités de 0,90 à 1,20 tonne dans un four à raffiner l'argent, qui est un petit four à réverbère avec sole en marne. Le plomb et le bismuth sont ainsi oxydés. Une partie des oxydes est absorbée par la sole ou la coupelle en marne, l'autre s'écoulant du four sous forme de litharge.

La litharge et la coupelle, qui renferment entre 5 et 20 p. 100 de bismuth, sont finement bocardées et ensuite traitées par l'acide chlorhydrique dans des vases en grès de 78 cm. de hauteur et 90 cm. de diamètre. La charge d'un vase s'élève à 50 kilogr. de matière bismuthifère. On ajoute à celle-ci 65 à 70 kilogr. d'acide chlorhydrique et 10 kilogr. d'eau et on favorise l'action de l'acide en chauffant doucement et agitant fréquemment les masses. Au bout de six heures, l'oxyde de bismuth est dissous avec une petite quantité d'oxyde de plomb. Le résidu se compose de chlorure de plomb et d'argent métallique. Maintenant, on ajoute encore de l'eau jusqu'à ce que le liquide se trouble, par suite de la séparation de chlorure de bismuth basique, on laisse ensuite le liquide se clarifier (pendant 7 heures) et, à l'aide de siphons en plomb, on le décante dans des cuves en bois (de 1^m,88 de hauteur et 1^m,57 de diamètre), dans lesquelles on le mélange avec une quantité d'eau suffisante pour que tout le bismuth se précipite à l'état de chlorure basique. Dès que le précipité s'est déposé, on fait écouler le liquide qui le surnage d'abord dans un bassin de clarification et ensuite dans un réservoir, où l'on précipite par le fer le cuivre qu'il renferme. Le précipité de chlorure de bismuth basique est lavé avec de l'eau dans une cuve en bois munie d'un filtre en toile, afin d'éliminer une partie du chlorure de plomb. Il est ensuite dissous dans l'acide chlorhydrique, afin de séparer une nouvelle quantité de chlorure de plomb. En étendant la solution avec de l'eau, on précipite de nouveau le bismuth à l'état d'oxychlorure. Ce dernier est encore traité par l'acide chlorhydrique, afin d'éliminer le reste du chlorure de plomb. De la solution obtenue, on reprécipite avec de l'eau de l'oxychlorure de bismuth. On sépare ce dernier par filtration, on le lave, on le dessèche et ensuite on le traite pour bismuth et scorie, en le fondant avec de la chaux et du charbon de bois ou avec du sel de soude, du verre et du charbon de bois, dans un creuset en fonte placé dans un fourneau à vent chauffé au coke. Le creuset, muni d'un pied, a intérieurement une hauteur de 500 mm. et un diamètre de 300 mm. à sa partie supérieure. On le charge avec 13 à 20 kilogr. de sel de bismuth, 16 p. 100 de chaux vive et 6 p. 100 de charbon de bois en poudre fine. Dès que les masses sont en fusion tranquille, on enlève la scorie et on verse le bismuth dans des moules. Ce dernier est encore

refondu. Il contient alors encore 0,3 à 0,4 p. 100 de plomb et 0,025 p. 100 d'argent.

Les résidus provenant du traitement par l'acide chlorhydrique de l'oxyde de bismuth de la coupelle, ainsi que des différents précipités d'oxychlorure de bismuth, sont lavés avec de l'eau contenant de l'acide chlorhydrique, puis desséchés et ensuite ajoutés lors de la fusion pour plomb d'œuvre de produits plombifères et argentifères ¹.

Dans l'usine de *Saint-Andreasberg* (Harz Supérieur), on prépare des litharges bismuthifères, qui sont vendues à Freiberg, où on les traite par voie humide.

A Francfort-sur-le-Mein (dans l'affinerie d'or et d'argent), on prépare du bismuth par voie humide avec des crasses bismuthifères provenant du raffinage de l'argent.

Mrazek et *de Luynes* ont proposé pour l'extraction du bismuth d'alliages par voie humide des procédés, dont le mode d'exécution n'est pas connu.

Mrazek ² propose l'acide sulfurique comme dissolvant du bismuth contenu dans des alliages de plomb et de bismuth argentifères. Les alliages en question, qui ont été obtenus avec des litharges bismuthifères par réductions et coupellations répétées et contiennent 50 à 60 p. 100 de bismuth, doivent être traités à l'état granulé par l'acide sulfurique concentré bouillant. Le bismuth et l'argent sont ainsi dissous, tandis que le plomb reste à l'état de sulfate dans le résidu. De la solution, on précipite d'abord l'argent par le chlorure de sodium et ensuite le bismuth par le fer. Si l'on n'a affaire qu'à des alliages de plomb et de bismuth, on précipite directement le bismuth par le fer après leur traitement par l'acide sulfurique concentré.

Le bismuth spongieux obtenu lors de la précipitation doit être comprimé, desséché et ensuite fondu.

Les procédés proposés par *de Luynes* ³ sont relatifs à l'extraction du bismuth d'alliages d'étain, de plomb et de bismuth.

Extraction du bismuth d'alliages d'étain, de plomb et de bismuth.

D'après l'un de ces procédés, les alliages doivent d'abord être traités par l'acide chlorhydrique froid, afin de séparer la majeure partie de l'étain. Le bismuth doit ensuite être dissous par traitement du résidu au moyen d'eau régale. De la solution, le bismuth doit être précipité par l'eau à l'état de chlorure basique. Ce dernier doit être fondu pour bismuth dans des creusets avec de la craie et du charbon, ou bien dissous dans l'acide chlorhydrique par traitement avec cet acide. De la solution on doit ensuite précipiter par le zinc du bismuth métallique, qui doit être comprimé, desséché et refondu.

D'après l'autre procédé de *de Luynes*, on doit employer comme dissolvant l'acide azotique. Cet acide dissout le bismuth et le plomb, tandis que l'étain est transformé en oxyde insoluble. De la solution, on doit précipiter d'abord le bismuth à l'état métallique au moyen de plomb et ensuite le plomb à l'état de carbonate au moyen de carbonate sodique.

¹ *Preuss. Zeitschrift*, t. XVIII, p. 493 ; *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1876, p. 79.

² *Oesterr. Zeitschrift*, 1874, nos 34 et 35.

³ *Dingler's Journal*, t. CLXVII, p. 289.

Extraction du bismuth d'alliages de plomb et de bismuth par voie électrométallurgique

Borchers a proposé d'extraire le bismuth à l'aide du courant électrique d'alliages de plomb bismuthifères et il a indiqué les appareils nécessaires pour cela. Il introduit le plomb bismuthifère ou les alliages de plomb et de bismuth ou de plomb, de bismuth et d'argent dans des chlorures alcalins fondus, à travers lesquels il fait passer le courant électrique. Le plomb se dissout dans les chlorures sous forme de chlorure de plomb et il est séparé à l'état métallique à la cathode ou sur le fond du compartiment de celle-ci, tandis que, avec des densités de courant convenables, le bismuth (ainsi que l'argent) reste indissous et se rassemble au fond du compartiment de l'anode.

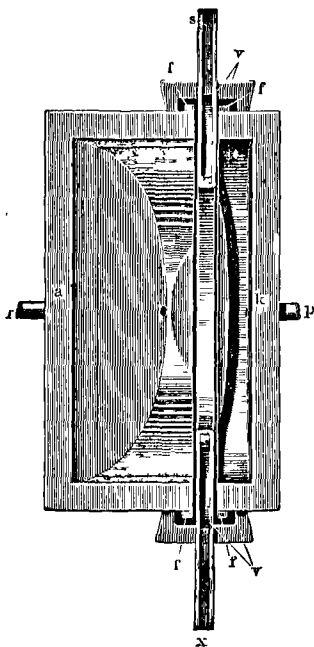


Fig. 289. — Appareil de Borchers pour l'extraction électrolytique du bismuth du plomb bismuthifère ; vue supérieure de l'appareil vide et découvert.

Bien que jusqu'à présent le procédé n'ait pas encore été adopté définitivement, la description de l'appareil et du mode de travail telle que l'a donnée *Borchers*¹ offre cependant quelque intérêt.

La disposition de l'appareil est mise en évidence par les figures 289, 290 et 291. La figure 289 est une vue supérieure de l'appareil vide et non couvert ; la figure 290 montre une coupe verticale et transversale et la figure 291 une demi-coupe

¹ *Traité d'électrometallurgie*, édition française par L. Gautier, p. 358. Paris 1896, Baudry et C^{ie}.

longitudinale et verticale et une vue extérieure de la moitié droite de l'appareil. Le vase de fusion ou à décomposition est en fonte. Il se compose de deux demi-cylindres *a* et *b* placés horizontalement et d'un cadre en fer creux *v*, ayant la forme d'un demi-anneau. Le demi-cylindre *a* représente le compartiment de l'anode. Il est fermé à gauche par une paroi frontale inclinée. Les parois du compartiment de l'anode sont pourvues intérieurement de saillies disposées en gradins. Le demi-cylindre *b* représente le compartiment de la cathode. A droite, il est également fermé par une paroi frontale inclinée. L'anneau *v* sépare le com-

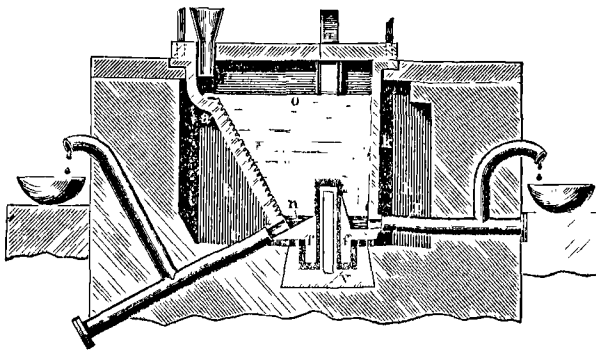


Fig. 290. — Appareil de Borchers pour l'extraction électrolytique du bismuth du plomb bismuthifère ; coupe transversale et verticale.

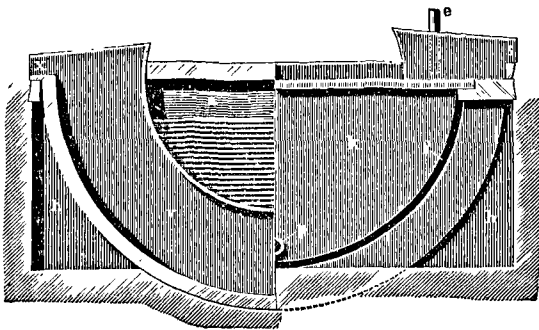


Fig. 291. — Appareil de Borchers pour l'extraction du bismuth du plomb bismuthifère ; coupe longitudinale et verticale et vue extérieure de la moitié droite de l'appareil.

partiment de l'anode de celui de la cathode. De l'eau circulant dans cet anneau pendant l'électrolyse refroidit ses parois, de façon que celles-ci se recouvrent extérieurement de chlorures alcalins solidifiés et qu'il se produise ainsi une couche isolante. Le compartiment de l'anode et celui de la cathode sont alors, par cet anneau, isolés l'un de l'autre électriquement. L'eau pénètre dans l'anneau par le tube *e* et sort en *X* ; mais si son passage à travers l'anneau venait à être empêché, elle peut jusqu'à ce qu'il soit rétabli s'échapper par *s*. Sur sa périphérie extérieure l'anneau en fer est munie de pièces saillantes creuses, qui donnent à sa section la forme d'un T renversé. La partie creuse de ces pièces, qui forment

deux rainures demi-circulaires, est remplie d'une matière isolante (argile sans charbon, sable, marne). Les rainures servent aussi à recevoir les collets f , f' des deux demi-cylindres déjà mentionnés et par conséquent pour assembler les différentes pièces du vase de fusion. Les tubes p et r servent pour régler le niveau des masses fondues et écouler les métaux séparés l'un de l'autre. Le bismuth s'écoule par le tube r débouchant dans la partie la plus basse du compartiment de l'anode, tandis que le plomb sort de la partie la plus basse du compartiment de la cathode par le tube p . Les gaz du foyer, qui doivent être sans suie, circulent dans les canaux h , h' entourant le vase de fusion et chauffent ce dernier.

Le travail est conduit de la manière suivante :

Lorsqu'on a établi le courant d'eau à travers l'anneau réfrigérant v , on commence à chauffer le vase de fusion et ensuite on verse dans les tubes p et r une quantité de plomb suffisante pour que le métal pénètre dans les deux compartiments du vase. On ajoute ensuite les chlorures alcalins mélangés dans la proportion de leurs poids moléculaires ($KCl + NaCl$). Comme ce mélange ne fond que très lentement, il ne faut l'ajouter que par portions dans le vase de fusion. C'est pour cela qu'il vaut mieux fondre le mélange dans une chaudière particulière et l'écouler ensuite en une seule fois dans le vase de fusion suffisamment réchauffé. Afin que le fer du vase à décomposition (surtout dans le compartiment de l'anode) ne soit pas rongé par la masse fondue, il est nécessaire de rendre celle-ci basique, en y dissolvant de la litharge ou mieux encore de l'oxychlorure de plomb. Mais ces combinaisons de plomb ne doivent être ajoutées que lorsque le vase a été rempli avec la masse fondue, parce que autrement du plomb peut se séparer sur les parties en fer du vase, pénétrer dans la matière isolante et produire des courts-circuits. Lorsque le vase à décomposition est rempli de masse fondue et que la surface extérieure de l'anneau réfrigérant et les parties en fer voisines de celui-ci se sont recouvertes de croûtes salines non conductrices et non réductibles, les combinaisons de plomb agissent très favorablement sur la marche de l'électrolyse, et pour cette raison il est convenable de remplacer le chlorure de potassium qui se volatilise par de l'oxychlorure de plomb.

Aussitôt après la première addition des combinaisons de plomb, on ajoute, par l'entonnoir de chargement, dans le compartiment de l'anode, l'alliage de plomb et de bismuth et l'on fait passer le courant à travers les masses fondues. L'alliage fondu coule sur les gradins du compartiment de l'anode a ; le plomb est alors dissous et ensuite précipité dans le compartiment de la cathode sur le fond duquel il se rassemble. Le bismuth et l'argent restent au contraire indissous, tant que la densité du courant ne dépasse pas 1000 ampères par mètre carré et ils se rassemblent sur le fond du compartiment de l'anode. Le plomb ainsi obtenu est très pur et on l'écoule de temps en temps par le tube p . Le bismuth brut contient 90 à 95 p. 100 de bismuth et il est évacué par le tube r . Les orifices supérieurs des tubes p et r doivent être placés de façon que le niveau de la masse saline fondue se trouve à peu près dans la ligne o et celle du plomb fondu dans la ligne n . Le bismuth contient du plomb et il peut en être débarrassé facilement par une fusion oxydante. Comme, pour obtenir une bonne séparation, il est nécessaire que la surface de l'alliage fondu soit renouvelée fréquemment, il faut faire passer celui-ci assez rapidement à travers le compartiment de l'anode. Une décomposition complète de l'alliage ne peut par suite être obtenue par un seul passage à travers l'appareil. Il faut donc em-

ployer plusieurs appareils disposés en gradins les uns au-dessous des autres ou bien faire passer l'alliage plusieurs fois à travers le même appareil.

Avec une densité de courant de 1000 ampères par mètre carré, la tension nécessaire s'élèverait à environ 0,5 volt. On pourrait par conséquent séparer de l'alliage environ 4,5 kilog. de plomb par cheval et par heure.

Comme on l'a dit, ce procédé, qui permettrait de travailler sans aucune perte de métal, n'a pas encore jusqu'à présent été adopté définitivement.

RAFFINAGE DU BISMUTH

Le bismuth préparé par voie sèche contient encore ordinairement de l'arsenic, du soufre, du fer, du nickel, du cobalt, du cuivre, de l'antimoine, ainsi que de l'argent et de l'or. Ainsi, des bismuths bruts du Pérou et de l'Australie¹ offraient la composition suivante :

| | Pérou | Australie |
|---------------------|--------|-----------|
| Bismuth | 93,372 | 94,103 |
| Antimoine | 4,570 | 2,621 |
| Arsenic. | — | 0,290 |
| Cuivre | 2,058 | 1,944 |
| Soufre | — | 0,430 |

La teneur en or et en argent de différents bismuths a été déterminée par *Smith*². Il a trouvé dans un échantillon de bismuth australien 0,011 p. 100 d'or et 0,3319 p. 100 d'argent, dans un échantillon de bismuth allemand 0,0003 p. 100 d'or et 0,0729 p. 100 d'argent, dans un échantillon de bismuth américain 0,0003 p. 100 d'or et 0,075 p. 100 d'argent.

Le bismuth impur ne convient pas pour un grand nombre d'usages et a par suite besoin d'être préalablement purifié. Le métal destiné aux préparations pharmaceutiques doit avoir une très grande pureté et doit avant tout être exempt d'arsenic et de tellure.

La purification du bismuth peut être effectuée aussi bien par voie sèche que par voie humide.

La voie sèche donne un métal moins pur que la voie humide et l'opération est longue et compliquée avec du bismuth dont la pureté est altérée par *une série d'éléments étrangers*, parce que ceux-ci ne peuvent pas être éliminés au moyen d'une seule opération, mais en exigent tout une série. Elle a l'avantage d'être beaucoup moins coûteuse que la voie humide, qui est également compliquée et seulement applicable dans des cas particuliers.

Purification du bismuth par voie sèche.

Ce mode d'épuration peut consister en un ressuage ou en une refonte du bismuth avec différents fondants.

Le *ressuage* ou *liquation du bismuth* est en usage dans la Saxe royale. L'opération est effectuée sur une aire de liquation, dont les plaques (en fonte) se touchent et forment ainsi une rigole inclinée vers l'extérieur. Le bismuth ressué est

¹ *The mineral Industry*, 1893, p. 72.

² *Journal of the Society of chemical Industry*, Avril 1893, p. 318.

coulé dans des moules en fer immédiatement avant sa solidification. Le sulfure de bismuth qui peut être présent se sépare alors à la surface de la masse coulée. Les résidus solides qui restent sur l'aire de liquation, les crasses, contiennent la majeure partie des impuretés du bismuth et elles sont traitées pour les métaux qu'elles renferment. Si le bismuth doit être traité pour préparations pharmaceutiques, le ressuage n'est pas toujours suffisant. Il faut alors lui faire subir une nouvelle purification par refonte ou par voie humide.

La purification du bismuth par refonte du métal dans des creusets avec des fondants est beaucoup plus complète que la purification par ressuage, mais elle ne suffit pas non plus dans tous les cas. Il faut alors la répéter jusqu'à ce que le bismuth soit pur. Les fondants dépendent de la nature des éléments à éliminer.

L'arsenic peut, d'après *Quesneville*, être éliminé par fusion du bismuth avec du salpêtre et du sel marin. Dans ce procédé, qui a pour but la formation d'arséniates alcalins, le fer et le plomb sont aussi éliminés.

Suivant *Werther*, l'arsenic peut être éliminé par fusion du bismuth avec du sel de soude (1/8) et du soufre (1/64).

Ces deux procédés donnent lieu à de grandes pertes en bismuth par scorification d'oxyde de bismuth.

D'après *Thürsch*, l'arsenic et principalement tout le fer peuvent être éliminés par fusion du bismuth avec du chlorate de potassium additionné de 2 à 5 p. 100 de sel de soude.

Pour éliminer l'arsenic d'après *Méhu*, on chauffe le bismuth au contact de l'air beaucoup au-dessus de son point de fusion dans un vase offrant une grande surface. La majeure partie de l'arsenic est ainsi éliminée sous forme d'acide arsénieux; le soufre qui peut être présent est transformé en acide sulfureux. Le résidu est fondu avec du sel de soude, du charbon, de la crème de tartre ou du savon pour un régule contenant des alcalis, et, en chauffant ce dernier au contact de l'air les dernières portions d'arsenic et de soufre se séparent avec les alcalis à la surface de la masse fondue. Dans ce procédé, le cuivre et le plomb restent avec le bismuth.

D'après *Johnson, Matthey et C^{ie}*, on chauffe pendant longtemps au contact de l'air le bismuth arsénifère, par quantités de 10 à 12 tonnes, à la température de 395°; tout l'arsenic est ainsi volatilisé sans perte de bismuth.

Tamm élimine l'arsenic en plongeant des lames minces de fer dans le bismuth fondu au rouge clair sous une couverture de borax. L'arsenic est de cette façon combiné au fer et complètement éliminé du bismuth sous forme d'arséniure de fer. Mais une petite quantité de fer est retenue par le bismuth.

*Johnson, Matthey et C^{ie}*¹ éliminent l'antimoine en perchant avec une tige de bois le bismuth fondu et chauffé jusqu'à la température d'oxydation de l'antimoine et éliminant l'abstrich produit, tant qu'il s'en forme à la surface du bain métallique. Ainsi, 350 kilogrammes du métal fondu, qui contenait 96,2 p. 100 de bismuth, 0,8 p. 100 d'antimoine, 0,4 p. 100 de fer, 2,1 p. 100 de plomb, 0,5 p. 100 de cuivre et une trace d'arsenic, furent traités comme il vient d'être dit pendant 4 heures à la température de 458°, et au bout de ce temps le bismuth ne contenait plus d'arsenic. L'abstrich renfermait 30 p. 100 d'antimoine (sous forme d'oxyde) et environ 10 p. 100 de bismuth.

¹ Matthey, *Chemical News*, 1896, t. LXIII, p. 67.

L'antimoine peut aussi être complètement éliminé par fusion du bismuth avec de l'oxyde de bismuth dans des creusets en argile. La quantité de l'oxyde de bismuth à ajouter doit être 2 1/2 à 3 fois plus grande que la quantité de l'antimoine à éliminer. L'oxyde de bismuth oxyde l'antimoine en le transformant en trioxyde et se réduisant lui-même en bismuth. L'oxyde d'antimoine se rassemble, avec une petite quantité d'oxyde de bismuth, à la surface du bain métallique, d'où il est enlevé.

*Borchers*¹ élimine l'antimoine et l'arsenic, après élimination préalable du plomb (par fusion du bismuth plombifère avec de la soude caustique, du chlorure de potassium, du chlorure de sodium et de l'oxychlorure de bismuth), en fondant le métal avec de la soude caustique et du salpêtre et évitant de surchauffer. Ce n'est que lorsque le bismuth renferme beaucoup d'antimoine qu'il fond avec du sel de soude et du soufre.

Le cuivre peut, d'après *Tamm*, être éliminé par fusion du bismuth avec du sulfocyanure de potassium. Dans ce but, on mélange 8 parties de cyanure de potassium avec 3 parties de fleurs de soufre et on répand le mélange sur le métal fondu.

Il se forme, avec dégagement de chaleur, du sulfocyanure de potassium qui brûle en partie en projetant des étincelles. Le cuivre se sépare à l'état de sulfure.

Le sulfure de bismuth qui a pu se former est réduit en bismuth. Dès que la réaction est achevée et que les masses sont en fusion tranquille, on laisse la scorie se solidifier et on décante le bismuth encore liquide. Avec le cuivre, il se sépare aussi une partie du plomb, de l'antimoine et de l'arsenic.

Le cuivre pourrait aussi être éliminé par fusion du bismuth avec du sulfure de bismuth², dans lequel cas le bismuth est séparé du sulfure de cuivre formé. Il serait plus facile d'éliminer le cuivre en incorporant du *sulfure de sodium* dans le bismuth fondu; ici également, le cuivre se sépare sous forme de sulfure.³

Si le bismuth contient des quantités de *plomb* inférieures à des fractions de 1 p. 100, on peut, d'après *Borchers*⁴, éliminer ce dernier métal de la manière suivante: Dans une chaudière en fer, on fond d'abord un mélange de chlorure de sodium et de chlorure de potassium, puis le bismuth plombifère et une quantité d'oxychlorure de bismuth correspondant à la teneur en plomb; le mélange est chauffé à la température de fusion pendant environ 3 heures et brassé avec soin. Dès qu'un essai du métal prélevé sur la masse se solidifie en formant d'épaisses lamelles, le raffinage est terminé. La scorie est, après la solidification du métal, éliminée par lixiviation avec de l'eau.

L'élimination du plomb par fusion du métal avec de la soude caustique et du salpêtre, qui est généralement recommandée, est considérée par *Borchers* comme peu convenable, parce qu'il se forme des plombates, qui étant, comme on le sait, des agents oxydants énergiques donnent lieu à de grandes pertes en bismuth. Mais si le bismuth dépouillé de plomb contient encore de l'arsenic et de l'antimoine, ces éléments doivent être éliminés par fusion du métal avec de la soude caustique et du salpêtre.

D'après *Phillips*⁵, le plomb pourrait être séparé assez complètement du bismuth

¹ *Traité d'électrometallurgie*, édition française par L. Gautier, p. 376.

² *Proc. Royal Society*, t. XLII, p. 89.

³ *Techn.-chem. Jahrbuch*, 1890-91.

⁴ *Traité d'électrometallurgie*, p. 375.

⁵ *Elements of Metallurgy*, p. 614, Londres 1891.

à l'aide du procédé *Pattinson* (voy. t. I, p. 461). Le plomb passe alors dans les cristaux.

Le soufre peut, d'après *Méhu*, être en grande partie éliminé par chauffage du bismuth au contact de l'air au-dessus de son point de fusion ; il est ainsi oxydé par l'oxygène de l'air et transformé en acide sulfureux. Le reste du soufre peut être éliminé par fusion de la masse contenant de l'oxyde de bismuth avec du sel de soude, du charbon et de la crème de tartre (ou du savon).

Suivant *Tamm*, le soufre peut être éliminé par fusion du bismuth avec du fer doux.

L'or peut être retiré du bismuth fondu à l'aide du zinc.

L'argent peut être également éliminé du bismuth fondu au moyen du zinc. Le dézingage du bismuth doit, suivant *Mrazek*, être effectué par l'air.

Si le bismuth contient en même temps du cuivre, de l'arsenic, de l'antimoine et du soufre, il faut d'abord, d'après *Tamm*, éliminer le cuivre, puis l'antimoine et finalement l'arsenic et le soufre.

Purification du bismuth par voie humide.

La purification du bismuth par voie humide est plus coûteuse que celle par la voie sèche, mais elle fournit un métal plus pur. On n'emploie la voie humide que lorsqu'on veut préparer de l'azotate de bismuth basique destiné aux usages pharmaceutiques ou un métal pour les laboratoires.

Le procédé de *Herapath* a pour but la préparation d'azotate de bismuth basique exempt d'arsenic. On dissout le bismuth dans l'acide azotique, puis on précipite de l'azotate basique en étendant la dissolution avec de l'eau ; on fait ensuite bouillir le précipité avec de la potasse ou de la soude caustiques, afin d'éliminer l'arsenic et le plomb, on lave, on dissout l'oxyde obtenu dans l'acide azotique et de la solution on précipite de nouveau par l'eau de l'azotate basique de bismuth.

Deschamps obtient de l'azotate de bismuth pur en procédant de la manière suivante : On dissout du bismuth dans l'acide azotique ; de l'étain et de l'oxyde d'étain restent dans le résidu ; on traite la solution par l'ammoniaque, qui précipite le bismuth, tandis que le cuivre et l'argent restent en dissolution ; on fait bouillir le précipité avec une lessive de potasse, dans laquelle se dissolvent le plomb et l'arsenic ; on dissout le précipité dans l'acide azotique et on précipite par l'eau l'azotate basique.

Schneider dissout le bismuth dans de l'acide azotique chaud (75 à 90°) ; tout l'arsenic se sépare alors sous forme d'arséniate de bismuth avec un peu d'azotate basique. (Si l'on emploie de l'acide azotique froid, il se forme de l'arsénite de bismuth, qui est difficilement soluble dans l'acide azotique, mais n'est pas tout à fait insoluble dans l'azotate de bismuth.) On sépare la solution obtenue d'avec le résidu au moyen d'un filtre d'amiante. On évapore le liquide clair. Il s'en sépare alors des cristaux d'azotate de bismuth, qui sont complètement exempts d'arsenic.

Hampe a indiqué un procédé pour la préparation du bismuth pur pour les laboratoires. On fond le bismuth avec un mélange de soufre et de carbonate de sodium et on obtient ainsi du sulfure de bismuth, qu'après avoir lavé convenablement on dissout dans l'acide azotique. De la solution, on précipite par l'eau de l'azotate basique, on redissout ce dernier dans l'acide azotique et, pour précipiter de l'oxyde de bismuth, on traite la solution par un excès d'ammoniaque. L'oxyde de bismuth précipité est desséché et réduit par l'hydrogène.

La composition du bismuth purifié du commerce est mise en évidence par les analyses suivantes, dues à *Schneider*¹ :

| | Bolivie | | Saxe | |
|---------------------|---------|--------|--------|--------|
| | I | II | III | IV |
| Bismuth | 99,053 | 99,069 | 99,390 | 99,830 |
| Argent | 0,083 | 0,621 | 0,188 | 0,075 |
| Plomb | — | — | — | traces |
| Cuivre | 0,258 | 0,156 | 0,090 | 0,040 |
| Fer | — | — | — | 0,026 |
| Antimoine | 0,559 | — | — | — |
| Arsenic | — | — | 0,225 | — |
| Or | — | traces | — | — |
| Tellure | — | 0,140 | — | — |
| Soufre | — | — | — | — |

De nouvelles analyses du bismuth des fabriques de couleurs bleues de la Saxe, effectuées par *Schneider* en 1890, ont donné les résultats suivants :

| | I | II |
|-------------------|--------|--------|
| Bismuth | 99,791 | 99,745 |
| Argent | 0,070 | 0,066 |
| Plomb | 0,084 | 0,108 |
| Cuivre | 0,027 | 0,019 |
| Fer | 0,017 | traces |
| Arsenic | — | 0,011 |
| Soufre | traces | 0,042 |

Le bismuth livré au commerce sous le nom *Bismuthum purissimum* offrait d'après *Schneider*² la composition suivante :

| | I | II | III |
|-------------------|--------|--------|--------|
| Bismuth | 99,922 | 99,849 | 99,992 |
| Argent | — | 0,047 | — |
| Plomb | — | 0,049 | 0,065 |
| Cuivre | 0,016 | 0,019 | 0,032 |
| Fer | traces | traces | traces |
| Arsenic | 0,025 | 0,024 | traces |

¹ *Journal für pract. Chemie*, t. XXIII, p. 75.

² *Journ. f. pract. Chem.*, nouv. série, t. XLIV, p. 23-48.

MÉTALLURGIE DE L'ÉTAIN

Propriétés physiques de l'étain.

L'étain a une couleur presque blanc d'argent, tirant un peu sur le bleuâtre, et un grand éclat. Ce dernier dépend principalement de la température, à laquelle l'étain a été coulé. Si l'étain a été surchauffé, il présente à sa surface les couleurs de l'arc en ciel ; si lors du coulage la température n'était pas suffisamment haute, il offre un aspect mat. De faibles quantités d'éléments étrangers (plomb, arsenic, antimoine, fer, bismuth) modifient également l'éclat de l'étain.

L'étain est dimorphe. Il cristallise, d'après *v. Foullon*¹, dans les formes des systèmes tétragonal et rhombique. (On obtient toujours l'étain tétragonal lors de la réduction de l'étain de la solution de son protochlorure et lors du refroidissement d'étain fondu à la température ordinaire moyenne des appartements. On obtient l'étain rhombique lorsque le métal se refroidit très lentement au-dessous de son point de fusion.) La structure de l'étain est nettement cristalline. Si l'on attaque la surface d'une lame de fer blanc ou d'une feuille d'étain avec de l'acide chlorhydrique contenant du chlore ou avec du bichlorure d'étain, on voit apparaître des dessins analogues à des cristaux de glace (moiré métallique). Si l'on courbe une baguette d'étain, on perçoit un bruit de grincement particulier, dit cri de l'étain. Ce phénomène est dû à la structure cristalline de l'étain, les différentes particules cristallines frottant l'une sur l'autre lorsqu'on courbe le métal.

Sous l'influence d'un froid intense (-20°) l'étain prend fréquemment une structure bacillaire ou prismatique. A une température encore plus basse (-40°), les baguettes ou les prismes se résolvent en grains gris friables. L'étain délité offre une couleur grise et il est qualifié de modification grise de l'étain. La véritable cause de cette modification moléculaire de l'étain n'est pas encore connue, puisque dans les conditions que l'on vient d'indiquer certaines sortes d'étain se délitent, tandis que d'autres ne présentent pas ce phénomène. Si dans de l'étain normal on incorpore par martelage une petite quantité d'étain gris, le premier se transforme au bout de peu de temps en la modification grise².

Le poids spécifique de l'étain coulé est 7,291, celui de l'étain laminé 7,299 et celui de l'étain précipité par le courant électrique 7,143 à 7,178. Le poids spéci-

¹ *Jahrbuch der K.K. geolog. Reichsanstalt*, 1884, p. 367.

² *Chemiker-Zeitung*, 1892, p. 1197, 1893, p. 1386.

lique de l'étain délité par le froid a été trouvé égal à 7,195 (*Rammelsberg*), tandis qu'il s'élevait après la fusion à 7,310.

L'étain est plus dur que le plomb, mais plus mou que l'or. Il est si malléable à la température ordinaire qu'il peut être transformé en feuilles minces par laminage et battage. La malléabilité diminue avec la température. A 200°, il est si cassant qu'il se brise sous le marteau et peut être pulvérisé. S'il est fondu à une température trop haute ou trop basse, il est également cassant. On peut augmenter la dureté et la ténacité de l'étain en y ajoutant 1 à 2 p. 100 de cuivre et de plomb.

L'étain est ductile, mais peu tenace. Il offre son maximum de ductilité aux environs de la température de 100°. Un fil de 2 mm. de diamètre se rompt avec une charge de 24 kilogr.

Le point de fusion de l'étain est entre 228 et 232°,7 (*Crighton* 228°, *Rudberg* 228°,5, *Kupffer* 232°, *Person* 232°,7).

Il entre en ébullition au rouge blanc (entre 1600 et 1800°) et brûle à l'air à cette température avec une flamme blanche en se transformant en bioxyde d'étain.

Sa dilatation linéaire sous l'influence de la chaleur est égale, d'après *Calvert* et *Johnson*, de 0 à 100°, à 0,002717, sa chaleur spécifique, entre 0 et 100°, à 0,0562 d'après *Regnault*, sa conductibilité calorifique, d'après *Wiedemann* et *Franz*, à 145-152, celle de l'argent étant 1000, sa conductibilité pour le courant électrique, à la température de 21°, à 11,45 d'après *Matthiessen*, à 14,01 d'après *Becquerel* (celle de l'argent étant 100).

La pureté de l'étain est ordinairement altérée par du fer, de l'arsenic, de l'antimoine, du plomb, du cuivre, du bismuth, du tungstène, du molybdène et du protoxyde d'étain. Parmi ces éléments, le fer, s'il est en grande quantité, rend l'étain dur et cassant. L'arsenic, l'antimoine et le bismuth, s'ils se trouvent dans l'étain dans la proportion de 0,5 p. 100, diminuent la ténacité de ce dernier. Le cuivre et le plomb (1 à 2 p. 100) rendent l'étain plus dur et plus tenace, mais moins malléable. Le tungstène et le molybdène rendent l'étain plus difficilement fusible. Le protoxyde d'étain diminue la ténacité de l'étain. Le soufre rend l'étain cassant.

Propriétés chimiques de l'étain et de ses combinaisons ¹.

L'étain n'est attaqué à la température ordinaire ni par l'air, ni par l'eau. A la température de fusion, il se forme sur l'étain liquide une pellicule blanc grisâtre, qui se compose d'un mélange de bioxyde d'étain et d'étain et qui par un chauffage prolongé se transforme en une poudre blanc jaunâtre de bioxyde d'étain, dite *cenôre* ou *potée d'étain*. La transformation complète en bioxyde d'étain est accélérée par l'élévation de la température jusqu'au rouge, ainsi que par la présence de plomb.

Au rouge, l'étain décompose la vapeur d'eau, en se transformant en bioxyde d'étain.

L'acide chlorhydrique convertit l'étain en une solution de protochlorure d'étain, avec dégagement d'hydrogène. L'acide chlorhydrique concentré chaud le dissout rapidement, l'acide froid et étendu ne le dissout au contraire que très lentement.

¹ Il ne sera question ici que des propriétés importantes à connaître pour l'extraction de l'étain.

L'acide sulfurique étendu froid n'attaque que très peu l'étain ; mais l'acide sulfurique chaud et concentré le transforme, avec dégagement d'acide sulfureux, en une solution de sulfate d'étain (sulfate de protoxyde d'étain).

L'acide azotique ordinaire (poids spécifique (1,30) transforme l'étain en hydrate d'acide métastannique blanc, qui est insoluble dans l'acide en excès. L'acide azotique fortement étendu dissout au contraire l'étain en le convertissant en azotate d'étain (azotate de protoxyde d'étain), avec formation simultanée d'un sel d'ammonium. L'acide azotique très concentré n'attaque pas l'étain.

L'eau régale dissout l'étain en le transformant en bichlorure. Si l'acide azotique est en excès, il se forme de l'hydrate d'acide métastannique.

Les lessives de potasse et de soude concentrées et chaudes dissolvent l'étain, en dégageant de l'hydrogène et formant du stannate de potassium ou de sodium.

Combinaisons oxygénées de l'étain.

On connaît deux combinaisons de l'étain avec l'oxygène, le protoxyde d'étain SnO , et le bioxyde d'étain ou acide stannique, SnO_2 . Le protoxyde d'étain a les propriétés d'une base, tandis que le bioxyde peut jouer aussi bien le rôle d'une base que celui d'un acide.

On obtient le *protoxyde d'étain* en traitant du protochlorure d'étain par des carbonates alcalins et faisant bouillir le précipité blanc d'hydrate de protoxyde avec de l'eau contenant de la potasse en quantité assez faible pour que l'hydrate de protoxyde ne puisse pas se dissoudre. Le protoxyde d'étain se présente en petits cristaux brillants noirs, qui ne s'altèrent pas à l'air à la température ordinaire, mais qui chauffés au contact de l'air brûlent en se transformant en acide stannique. En présence d'eau, l'hydrate de protoxyde d'étain se convertit peu à peu en hydrate de bioxyde.

L'*anhydride stannique*, SnO_2 , se rencontre dans la nature sous forme de cassitérite (étain oxydé). On peut le préparer par oxydation d'étain à l'air à une haute température, par calcination d'hydrate stannique ou d'oxalate de protoxyde d'étain.

L'anhydride stannique offre à l'état pur une couleur blanche ou jaune paille, qui à chaud devient passagèrement brune. Il est réduit en étain par chauffage au rouge avec du charbon.

Il n'est soluble dans aucun acide, mais il se dissout dans les alcalis hydratés.

On obtient l'*acide stannique*, H_2SnO_3 , sous la forme d'un précipité blanc volumineux, en traitant par l'ammoniaque une solution de bichlorure d'étain. Il se dissout dans les acides sulfurique et azotique en formant des sels de bioxyde d'étain, dans les solutions des alcalis en formant des stannates.

L'*acide métastannique*, $\text{H}^{10}\text{Sn}^5\text{O}^{13}$, est une modification de l'acide stannique, qui se distingue de ce dernier par son insolubilité dans les acides. On l'obtient sous forme d'une poudre blanche lors du traitement de l'étain par l'acide azotique. L'acide stannique ordinaire se transforme à la suite d'un long séjour sous l'eau en acide métastannique.

Combinaisons chlorées de l'étain.

Le chlore forme avec l'étain deux combinaisons, le protochlorure et le bichlorure d'étain.

On obtient le *protochlorure d'étain* ou chlorure stanneux, SnCl_2 , en traitant de l'étain par de l'acide chlorhydrique concentré bouillant. On prépare le *bichlorure d'étain* ou chlorure stannique, SnCl_4 , en dissolvant de l'étain dans l'eau régale, en faisant passer un courant de chlore dans une solution de protochlorure d'étain, ainsi qu'en chauffant de l'étain dans du gaz chlore sec.

Oxydes de l'étain.

Parmi les oxydes de l'étain, nous devons mentionner le sulfate et l'azotate. On prépare le *sulfate d'étain* en dissolvant de l'étain dans l'acide sulfurique concentré bouillant, l'*azotate d'étain* en traitant de l'étain par l'acide azotique étendu.

Combinaisons sulfurées de l'étain.

L'étain forme avec le soufre deux combinaisons, le protosulfure, SnS , et le bisulfure, SnS_2 .

On obtient le protosulfure d'étain en fondant ensemble de l'étain et du soufre ou bien en faisant agir de la vapeur de soufre sur de l'étain en poudre. Le protosulfure d'étain se présente sous l'aspect d'une masse feuilletée, gris de plomb et à éclat métallique. On l'obtient par voie humide, à l'état d'hydrosulfure d'étain de couleur brune, en précipitant par l'hydrogène sulfuré des sels de protoxyde d'étain ou du protochlorure d'étain.

On obtient le *bisulfure d'étain* sous la forme d'écaillés jaunes offrant l'éclat de l'or en chauffant de la limaille d'étain avec du soufre et du sel ammoniac. Il est connu sous le nom d'*or mussif*. On l'obtient à l'état d'hydrosulfure jaune en précipitant par l'hydrogène sulfuré des solutions de sels de bioxyde d'étain ou de bichlorure d'étain.

Phosphore et arséniure d'étain.

Le phosphore et l'arsenic se combinent directement ou indirectement avec l'étain en donnant des corps cassants de couleur blanc d'argent.

Alliages de l'étain.

L'étain s'allie avec la plupart des métaux dans des proportions extrêmement différentes ; parmi les alliages ainsi produits, un grand nombre sont employés, à cause de leurs propriétés particulières, pour la confection d'objets usuels. Nous citerons entre autres les alliages d'étain et de cuivre (bronze, métal des canons, métal des cloches), les alliages de plomb et d'étain (alliages pour poterie d'étain, étain en feuilles, soudure tendre), les alliages d'étain et d'antimoine, purs ou additionnés de plomb et de cuivre (métal pour coussinets, métal anglais), les alliages d'étain, de bismuth et de plomb (pour clichés, planches pour l'impression des indiennes, empreintes), les alliages d'étain et de zinc (employés pour l'argent en feuilles faux), les alliages d'étain et de mercure (employés pour le tain des glaces).

Minerais d'étain.

Le seul minerai qui soit employé pour l'extraction de l'étain est l'*étain oxydé* ou *cassitérite* (SnO_2), avec 78,6 p. 100 d'étain. On le rencontre en filons, en

stockwerks et en amas, ainsi que dans des gisements secondaires au milieu de dépôts de galets, dits mines d'alluvion. Le minerai qui se trouve dans les gisements primitifs est désigné sous le nom de minerai de montagne, celui qui se rencontre dans les dépôts de galets est appelé minerai d'alluvion (étain de lavage, sable d'étain, barille).

Les dépôts du minerai de montagne ne se trouvent que dans les chaînes de montagnes anciennes au milieu du granite, du gneiss, du schiste micacé, du greisen et du schiste argileux. La cassitérite est accompagnée des minéraux suivants : quartz, mica, spath fluor, apatite, feldspath, stéatite, tourmaline, chlorite, topaze, axinite, sulfures métalliques divers, pyrite arsénicale, fer oligiste, fer magnétique, bismuth natif, wolframite, molybdène sulfuré.

Les dépôts de minerais d'alluvion résultent de la destruction de dépôts de minerais de montagne et de la roche ambiante. C'est pourquoi ils se rencontrent toujours dans le voisinage des gisements primitifs, où ils remplissent ordinairement le lit d'anciens cours d'eau. Les minerais de ces gisements sont plus purs, parce qu'une partie des éléments nuisibles (sulfures métalliques, arsenic) a été détruite par les agents atmosphériques et entraînée par les eaux.

L'étain oxydé se rencontre en Angleterre, en Suède, en Russie (Pitkaranta en Finlande et Transbaikalie en Sibérie), en Saxe, en Bohême, en Espagne (Galice), en Portugal (Zamora), en France (Morbihan, Vauvey, Cléven, Montebas), aux États-Unis de l'Amérique du Nord (Californie, Dakota, Caroline du Nord, Virginie, Alabama), au Mexique, au Brésil, au Pérou, en Bolivie, au Chili, en Chine, à Malacca, à Sumatra, à Banca, à Billiton, à Carimon, dans la Birmanie, le Siam, l'Annam, l'Australie (Nouvelle Galles du Sud, Queensland, Australie occidentale, Tasmanie).

Les gisements les plus importants de l'étain oxydé, qui actuellement fournissent la matière première de l'extraction de l'étain, sont en Angleterre dans les Cornouailles et le Devonshire, dont les gisements sont exploités depuis le temps des Phéniciens. Les mines d'alluvion de ces contrées sont épuisées. Le minerai d'étain est actuellement extrait de filons et de ramifications de ces derniers dans la roche adjacente. En Saxe, nous devons mentionner Altenberg, Geyer et Zinnwald, où le minerai se trouve en stockwerks, et en Bohême Graupen et Schlaggenwald, où le minerai se rencontre dans des gisements analogues. La quantité du minerai extrait en Saxe et en Bohême est peu importante en comparaison de celle qui est retirée des mines de l'Angleterre, des Indes et de l'Australie. En France (Villeder et Piriac, en Bretagne, et Montebas dans la Creuse) et en Espagne (Galice), on ne rencontre que de petites quantités d'étain oxydé.

Les gisements de cassitérite extra-européens les plus importants se trouvent dans les îles de l'Archipel Indien (minerai d'alluvion) : Banca, Billiton, Sumatra, Carimon, presque île de Malacca (Perak), en Australie (minerai d'alluvion et minerai de montagne) : Tasmanie, Nouvelle Galles du Sud, Queensland. Le gisement le plus important de l'Australasie est celui du mont Bishop, en Tasmanie, où le minerai se trouve dans des alluvions, en filons et en stockwerks. Un stock d'aurite et de porphyre traverse le schiste silurien et le grès. Ces derniers sont crevassés aux points de contact avec le stock en question et remplis d'étain oxydé, de pyrite arsénicale et de pyrite de cuivre. Les sulfures métalliques augmentent avec la profondeur.

L'étain est aussi très répandu en Bolivie (Chorolque, Oruro, Potosi, Porco).

La majeure partie du minerai d'alluvion est retirée des gisements des Indes orientales mentionnés précédemment.

Le minerai d'alluvion avec structure fibreuse est désigné sous le nom d'*étain de bois*.

Indépendamment de l'étain oxydé, nous devons encore citer comme minéral contenant de l'étain l'*étain sulfuré* ou *étain pyriteux*, avec 25 à 28 p. 100 d'étain. C'est un mélange isomorphe de combinaisons sulfurées de zinc, d'étain, de fer et de cuivre. Il ne se rencontre, à l'état cristallisé, que dans les Cornouailles (Huel Rock Mine, près Sainte-Agnès) et à cause de sa rareté il n'est pas employé pour l'extraction de l'étain.

EXTRACTION DE L'ÉTAIN

On extrait toujours l'étain de la cassitérite à l'aide de la voie sèche. La voie humide est employée dans quelques cas accessoirement, afin de débarrasser l'étain oxydé de certains éléments nuisibles. Il a été proposé pour le traitement de la cassitérite par voie électrométallurgique différents procédés, qui toutefois ne semblent pas devoir être appliqués avec succès. On a aussi proposé pour l'extraction de l'étain des scories par cette voie des méthodes qui ne paraissent pas non plus devoir être adoptées définitivement.

Pour l'extraction de l'étain de déchets stannifères, surtout des déchets de fer blanc, on emploie aussi bien la voie humide que la voie électrométallurgique.

Dans la plupart des cas, l'étain extrait de la cassitérite renferme encore des éléments étrangers, dont il doit être débarrassé. Cette purification, le raffinage de l'étain, a lieu par voie sèche, mais elle peut aussi être effectuée par voie humide.

Nous avons donc à distinguer :

I. — L'extraction de l'étain par voie sèche, qui comprend :

1. L'extraction de l'étain de la cassitérite et des produits intermédiaires et des déchets obtenus lors du traitement de ce minerai.
2. Le raffinage de l'étain et le traitement des déchets du raffinage.
3. L'extraction de l'étain des crasses et autres déchets.

II. — L'extraction de l'étain par voie humide.

III. — L'extraction de l'étain par voie électrométallurgique.

I. Extraction de l'étain par voie sèche.

1. a. Extraction de l'étain de la cassitérite.

L'extraction de l'étain de la cassitérite est basée sur la réductibilité du bioxyde d'étain par le charbon et l'oxyde de carbone à haute température. Mais cette réduction n'a lieu qu'au rouge blanc. Si maintenant la cassitérite est accompagnée d'oxydes d'autres métaux lourds (peroxyde de fer), comme c'est ordinairement le cas pour le minerai de montagne, ces oxydes sont également réduits et alors une partie de leurs métaux passe dans l'étain qui est ainsi rendu impur, l'autre partie donnant lieu à la formation de cadmies et de loups de fer. En outre, le fer réduit sépare les métaux d'une série de sulfures et les fait passer dans l'étain. L'acide silicique, qui joue le rôle d'une base vis-à-vis du bioxyde d'étain, scorifie

ce dernier et forme avec lui une scorie très difficilement fusible. Le bioxyde d'étain joue vis-à-vis des bases monoxydées (terres alcalines, alcalis) difficilement réductibles le rôle d'un acide et forme également avec elles des scories. Par suite de ces circonstances : l'altération de la pureté de l'étain par des métaux lourds et la formation de cadmies et de loups de fer d'une part, la scorification du bioxyde d'étain par l'acide silicique, ainsi que par des bases monoxydées d'autre part, on est obligé, avant la réduction, qui peut être effectuée en fours à réverbère ou en fours à cuve, de dépouiller autant que possible le bioxyde d'étain de toutes les matières étrangères qui l'accompagnent, et c'est ce que l'on fait en soumettant le minerai à une préparation mécanique et à l'action d'agents chimiques (grillage, traitement par des acides).

La préparation préliminaire de la cassitérite joue par suite un rôle important dans l'extraction de l'étain. Mais comme il n'est pas possible de la dépouiller complètement des matières étrangères qui y sont mélangées, il est nécessaire de transformer ce qui reste de ces matières en une scorie convenable. Avec de l'oxyde d'étain tout à fait pur, il faut également former une scorie convenable, afin de préserver contre l'oxydation l'étain séparé de la cassitérite, lequel s'oxyde très facilement au contact de l'air. La production d'une scorie facilement fusible (de protoxyde de fer et de chaux) entraînerait, pour les raisons déjà mentionnées, la réduction de fer et la scorification de bioxyde d'étain par la chaux. C'est pour cela qu'on préfère ne produire qu'une quantité relativement faible d'une scorie difficilement fusible; mais alors on ne peut pas éviter que celle-ci ne renferme, mélangées mécaniquement, de grandes quantités d'étain. Elle doit par suite être refondue en vue de l'extraction de l'étain qu'elle contient, ce qui augmente la durée de l'opération de l'extraction de l'étain et occasionne une plus grande dépense de combustible.

Nous avons donc à distinguer, dans l'extraction de l'étain de la cassitérite :

1. L'élimination des éléments nuisibles qui accompagnent l'étain oxydé, et
2. La réduction de l'étain oxydé.

1. Élimination des éléments nuisibles de l'étain oxydé.

L'élimination de la majeure partie des éléments nuisibles de l'étain oxydé est rendue possible par le poids spécifique élevé de celui-ci, par son inaltérabilité à la température du grillage, ainsi que par son insolubilité dans les acides.

Grâce au poids spécifique élevé de l'étain oxydé, on peut en séparer par une préparation mécanique les terres, le quartz, les silicates, ainsi que la plupart des oxydes métalliques.

L'inaltérabilité de la cassitérite au rouge permet de désagréger par calcination, avant la préparation mécanique, les morceaux de minerais quartzeux durs et en outre d'éliminer au moyen d'un grillage oxydant le soufre, l'arsenic et l'antimoine des sulfures, arséniures et antimoniures mélangés avec le minerai. L'insolubilité du bioxyde d'étain dans les acides permet d'éliminer du minerai grillé, au moyen d'acides, le bismuth et le cuivre. Dans un petit nombre de cas, l'étain oxydé est mélangé avec des minerais de tungstène, la wolframite, $(\text{MnFe})\text{WO}_4$, la scheelite, CaWO_4 , ou la tungstite, WO_3 . Lorsqu'on fond de la cassitérite contenant ces éléments avec des fondants alcalins (sel de soude, sulfate de sodium), il se forme tout d'abord des tungstates alcalins et ensuite des stannates alcalins. En employant une quantité convenable du fondant, on peut éliminer le tungstène,

tandis qu'une faible partie seulement de l'étain est transformée en stannate. On a tenté d'éliminer de cette manière le tungstène de l'étain oxydé, mais le procédé a été plus tard abandonné, parce qu'il était trop coûteux, parce qu'on n'avait que des débouchés insuffisants pour les tungstates alcalins, parce qu'il se perdait de l'étain par suite de la formation de stannate de sodium, et aussi parce que dans les Cornouailles le tungstène avait disparu de la cassitérite. Comme les minerais de tungstène, à cause de leur poids spécifique élevé, ne peuvent pas être isolés de la cassitérite par préparation mécanique, on cherche dans la plupart des localités à les en séparer par triage à la main.

Avec les minerais d'alluvion, une préparation mécanique est dans la plupart des cas suffisante pour l'obtention d'étain oxydé pur. Mais avec le minerai de montagne, il faut employer, indépendamment de la préparation mécanique, des procédés de grillage et, dans nombre de cas, avoir aussi recours à des procédés de dissolution.

Si le minerai de montagne est mélangé avec une grande quantité de quartz ou de roches quartzieuses, on fait précéder la préparation mécanique d'un grillage désagréant, afin de rendre le quartz moins cohérent et plus facile à broyer (cassitérite d'Altenberg).

Au moyen de la préparation mécanique, à laquelle on soumet les minerais directement ou après un grillage désagréant préalable, le quartz, ainsi que les oxydes des métaux lourds sont en majeure partie éliminés, tandis que les sulfures et les arséniures métalliques et les combinaisons du tungstène restent presque entièrement avec l'étain oxydé.

Pour éliminer le soufre et l'arsenic, ainsi que pour transformer en oxydes les métaux combinés à ces éléments, les minerais sont soumis à un grillage oxydant, que l'on fait suivre d'un lavage, afin de séparer les oxydes métalliques produits par le grillage. Si les minerais contiennent de grandes quantités d'arsenic (Cornouailles), on les soumet, après le lavage, afin d'éliminer les dernières portions de cet élément, à un second grillage et ensuite à un nouveau lavage. Si les minerais renferment du cuivre et du bismuth, les oxydes de ces métaux qui se sont formés pendant le grillage sont extraits par des acides (acide sulfurique étendu ou acide chlorhydrique) avant le lavage ultérieur.

De l'étain oxydé contenant du tungstène, ce dernier était autrefois éliminé, avant le lavage, par fusion avec du carbonate de sodium ou du sel de Glauber.

En combinant habilement la préparation mécanique, le grillage et la lixiviation, on parvient à porter la teneur en étain des minerais de 1-2 p. 100 à 50-70 p. 100.

Grillage de l'étain oxydé.

Le minerai de montagne ayant subi la préparation mécanique et contenant encore des sulfures métalliques et des combinaisons arsénicales, surtout de la pyrite, du cuivre pyriteux et du mispickel, est soumis à un grillage oxydant dans des fours à réverbère, afin d'éliminer le soufre et l'arsenic sous la forme d'acide sulfureux et d'acide arsénieux et de transformer en oxydes les métaux avec lesquels ces éléments étaient combinés. L'acide arsénieux est recueilli dans des canaux et des chambres à fumées, tandis qu'on laisse dégager l'acide sulfureux.

Les minerais qui ont subi la préparation mécanique contiennent ordinairement déjà 25 à 30 p. 100 d'étain.

Comme de grandes quantités d'arsenic ne peuvent pas être éliminées par un

seul grillage, celui-ci doit être répété lorsqu'on a affaire à des minerais avec une teneur élevée en arsenic.

Les réactions chimiques qui se passent lors du grillage oxydant d'un mélange pulvérisé d'étain oxydé, de pyrite, de cuivre pyriteux, de pyrite arsénicale, de mispickel, de bismuth et de combinaisons de tungstène, mélange qui forme fréquemment la matière première de l'extraction de l'étain, sont les suivantes.

La pyrite est transformée, avec dégagement d'acide sulfureux, partie en peroxyde de fer, partie en sulfate de fer. Ce dernier, par suite de l'élévation de la température, est décomposé en peroxyde de fer et acide sulfurique ou acide sulfureux et oxygène. L'acide sulfurique agit comme oxydant sur les autres sulfures, ainsi que sur les arséniures. Le cuivre pyriteux est transformé en un mélange de bioxyde et de sulfate de cuivre. L'étain oxydé, sauf une petite portion qui est convertie en sulfate d'étain, reste inaltéré. Le bismuth est transformé en oxyde. L'arséniure de fer perd la majeure partie de son arsenic sous la forme d'acide arsénieux. Une petite quantité de ce dernier est convertie en acide arsénique et forme avec une partie du fer de l'arséniate de fer.

La pyrite arsénicale est, avec dégagement de soufre et d'acide arsénieux, transformée en un mélange de peroxyde de fer, de sulfate de fer et d'arséniate de fer. Les combinaisons du tungstène restent inaltérées. On cherche à transformer autant que possible en sulfate le cuivre contenu dans les minerais, afin de l'éliminer de la masse grillée par lixiviation avec de l'eau.

On obtient comme produit du grillage un mélange d'étain oxydé, d'oxydes du fer, du cuivre, du bismuth, de sulfates du cuivre et du fer, d'un peu de sulfate d'étain, d'arséniate de fer, de combinaisons du tungstène et de petites quantités de sulfures et d'arséniures métalliques non décomposés.

L'arséniate de fer n'est pas décomposé très facilement par la chaleur. C'est pour cela que l'on mélange parmi la masse à griller de la poudre de charbon ou des corps renfermant du carbone (sciure de bois, aiguilles de pin), afin de faciliter sa décomposition. L'arséniate de fer est ainsi transformé en peroxyde de fer, l'acide arsénique étant converti par le charbon, avec production d'acide carbonique, en acide arsénieux et sous-oxyde d'arsenic.

On emploie comme fours à réverbère de grillage aussi bien des fours à laboratoire fixe que des fours à laboratoire tout à fait ou partiellement mobile. Les fours de grillage à laboratoire tout à fait ou partiellement mobile conviennent dans les localités où la main-d'œuvre est chère, dans celles où les minerais renferment de grandes quantités de sulfures et d'arséniures métalliques et aussi lorsqu'on a à traiter de grandes quantités de minerai. C'est le cas, par exemple, en Angleterre (Cornouailles), où les fours à laboratoire fixe ont été en majeure partie remplacés par des fours de l'espèce en question.

Et dans ces derniers temps les fours à laboratoire partiellement mobile (fours *Brunton*) ont même cédé la place aux fours à laboratoire complètement mobile, qui fournissent un meilleur rendement (fours *Oceland*).

Fours à laboratoire fixe.

Ces fours ont une sole elliptique, rectangulaire ou carrée, avec une seule ouverture de travail sur le côté court opposé au foyer. La longueur de la sole oscille entre 2 m. 20 et 4 m. 57, la largeur (la plus grande largeur pour les soles elliptiques) entre 1 m. 54 et 3 m. 40; la hauteur de la voûte au-dessus de la sole

s'élève à 32-60 cm. La charge d'un four varie, suivant sa grandeur, de 500 à 1000 kilogr.

La disposition du four de grillage employé en Saxe est mise en évidence par les figures 292 et 293. Ses dimensions sont indiquées par les chiffres inscrits sur les figures (en pieds de 31 cm.).

Le minerai est desséché sur la voûte du four et ensuite déversé par l'ouverture *a* dans le laboratoire; *d* est la cheminée, *c* un canal pour l'entraînement de

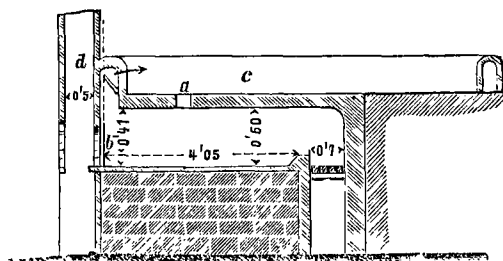


Fig. 292. — Four à laboratoire fixe pour le grillage de l'étain oxydé; coupe verticale et longitudinale. (Saxe.)

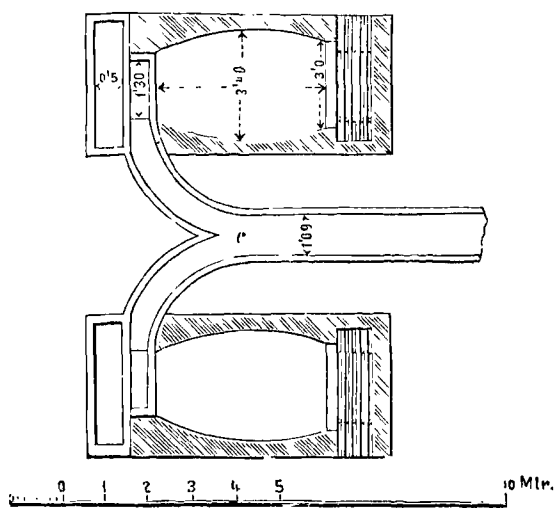


Fig. 293. — Four à laboratoire fixe pour le grillage de l'étain oxydé; coupe horizontale.

l'acide arsénieux dans les chambres de condensation. On peut, au moyen du registre *b*, interrompre la communication de la cheminée *d* avec le laboratoire; de même, on peut supprimer la communication entre le canal *c* et le laboratoire à l'aide d'un registre ou d'une soupape.

Lorsqu'on grille dans ce four des minerais contenant de l'arsenic, on commence par fermer l'ouverture de communication du laboratoire avec la cheminée. On chauffe ensuite fortement. Il se produit de grandes quantités d'acide arsénieux, qui, la cheminée étant fermée, sont forcées de passer dans les chambres de con-

densation. Lorsqu'il ne se dégage plus d'acide arsénieux, on mélange du charbon parmi la masse de minerai, afin de décomposer l'arséniate de fer qui s'est produit, on interrompt la communication entre le canal condensateur et le four et on retire le registre qui fermait l'ouverture du rampant. Les gaz passent alors dans la cheminée et se dégagent dans l'air.

Si les minerais ne contiennent que très-peu ou pas du tout d'arsenic, on fait passer les gaz du grillage et les gaz de la combustion seulement dans la cheminée. On chauffe d'abord faiblement les minerais de cette espèce et élève la température à mesure que diminue la teneur en soufre de la masse grillée.

Pendant le grillage, les masses doivent être convenablement râblées et retournées de temps en temps, afin de mettre continuellement en contact avec l'air les différentes parties dont elles se composent et d'empêcher leur agglomération.

La charge s'élève à 600-750 kilogr. La durée du grillage dépend de la teneur en arsenic des minerais et est de 6 à 8 heures avec des minerais sans arsenic, tandis qu'elle peut s'élever jusqu'à 24 heures avec des minerais contenant de l'arsenic. Pour le service du four 1 à 2 ouvriers sont nécessaires.

A *Tostedt* (Bruyères de Lüneburg), on emploie des fours avec deux portes de travail sur l'un des longs côtés. La charge est de 800 à 1000 kilogr. Suivant la teneur en soufre des minerais, on grille en 24 heures 800 à 2000 kilogr. de ces derniers avec une consommation de charbon de 800 kilogr.

Il faut pour le service de deux fours 1 homme dans la journée de 12 heures.

A *Par*, dans les Cornouailles, il y avait autrefois en activité des fours à sole elliptique de 2 m. 20 de longueur, 1 m. 57 de largeur et 42 cm. de hauteur de voûte dans le milieu du four. Le canal, long de plusieurs centaines de mètres, dans lequel était recueilli l'acide arsénieux, avait 2 m. de hauteur, 2 m. 50 de largeur et était muni de cloisons disposées en chicanes. A son extrémité se trouvait une haute cheminée. La charge s'élevait à 500-600 kilogr. ; elle restait 10 à 13 heures dans le four, où elle était chauffée au rouge faible et râblée toutes les 20 à 30 minutes. La consommation de combustible s'élevait à 100-150 kilogr.

Lorsque les minerais contenaient beaucoup d'arsenic, ils étaient lavés et ensuite soumis à un second grillage de 8 à 10 heures.

A *Treleighwood* (Cornouailles), la sole et le foyer étaient carrés, avec 2 m. 40 et 75 cm. de côté. On consommait pour le grillage de 1 tonne de minerai 150 kilogr. de charbon.

Fours avec laboratoire partiellement mobile.

Parmi les fours de cette espèce, nous devons mentionner le *four de grillage de Brunton*, qui est employé dans les Cornouailles.

La disposition de ce four est mise en évidence par les figures 294 et 295. *a* est la sole rotative, fixée à un arbre vertical. Elle se compose d'une charpente en fer, qui supporte une plaque de tôle, dont la surface supérieure est munie de nervures concentriques. Entre celles-ci est placée une couche de briques réfractaires. La sole présente la forme d'un cône plat, dont la surface a une inclinaison de 19 mm. par 0 m. 3048. Son diamètre oscille entre 2 m. 50 et 4 m. 25. (Dans le four représenté par les figures, le diamètre est égal à 4 m.) L'arbre vertical supportant la sole et sur lequel est calée une grande roue dentée est mis en rotation au moyen d'une roue hydraulique *A* et par la paire de roues *k* et l'engrenage

conique *i*. La sole fait par heure un tour et demi¹. La voûte du four se trouve à 28 cm. au-dessus de la sole. *e* est l'ouverture pour le chargement des minerais, lequel a lieu au moyen d'un appareil automatique. Au-dessus de la sole sont suspendus dans un cadre deux ou trois râbles immobiles *f*, avec dents inclinées

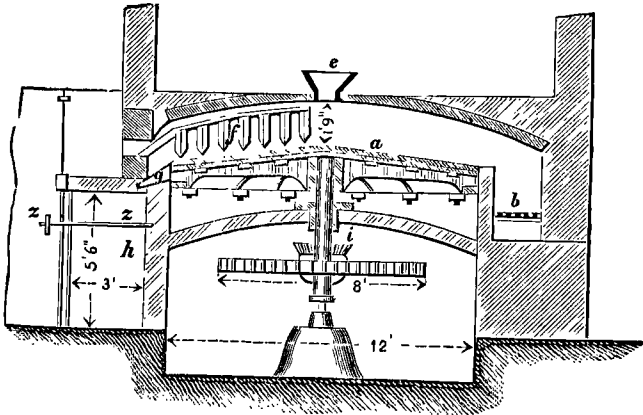


Fig. 294. — Four à sole rotative de Brunton pour le grillage de l'étain oxydé coupé verticale. (Cornouailles.)

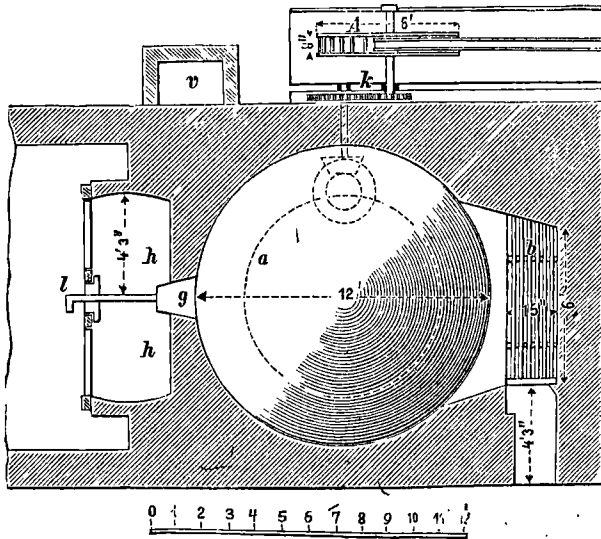


Fig. 295. — Four à sole rotative de Brunton; coupe horizontale.

de 8 cm. de longueur. Pendant la rotation de la sole, les minerais sont peu à peu poussés par les dents inclinées des râbles du milieu de la sole vers sa périphérie et ils arrivent finalement devant l'ouverture de déchargement, munie d'une gouttière mobile *g*, par laquelle ils sont déversés alternativement dans l'une des deux chambres *h*, *h*, suivant la position de la gouttière; celle-ci est, à

¹ Phillips, *Elements of Metallurgy*, p. 513, Londres 1891.

l'aide de la tige *l*, placée alternativement sur les chambres en question. Pendant qu'on vide celles-ci, on interrompt leur communication avec le four au moyen de registres.

Dans un pareil four, on grille en 24 heures 2 à 2,5 tonnes de minerai. La consommation de houille s'élève à 125 kilogr. par tonne de minerai grillé.

Le produit du grillage est concentré par lavage à 70 p. 100 d'étain oxydé. Lors du second grillage qui suit le lavage, on passe en 24 heures 3 tonnes de minerai.

Le four de *Brunton* a été dernièrement remplacé dans une série d'usines par le four rotatif d'*Hocking* et *Oxland*.

Fours à laboratoire mobile.

Parmi les fours de cette espèce, celui d'*Hocking* et *Oxland*, qui est employé dans les Cornouailles s'est montré particulièrement convenable pour le grillage des minerais d'étain riches en arsenic et en soufre. Les figures 296 et 297 représentent le dispositif qui est en usage dans les usines anglaises.

B est le cylindre rotatif de 9 à 12 m. de longueur et de 1 m. 20 à 1 m. 80 de diamètre intérieur. Il est en tôle et muni intérieurement d'un revêtement en briques réfractaires. Afin de soulever le minerai pendant la rotation du cylindre, il y a dans le revêtement quatre côtes saillantes longitudinales en briques réfractaires (voy. t. I, fig. 64, p. 73), entre lesquelles se trouve le minerai. L'inclinaison du cylindre dépend de la nature du minerai à griller. Pour les minerais qui se grillent rapidement, elle est plus grande que pour ceux dont le grillage est long. Le cylindre est muni de trois couronnes reposant sur des galets *c*. Son mouvement est produit par engrenage de la roue conique *Z*, dans la couronne dentée *D* adaptée sur la périphérie du cylindre. Il est le foyer à grille. L'air nécessaire pour l'oxydation pénètre à l'état chaud dans le cylindre par le canal *i* ménagé dans la voûte *A* du foyer. Le minerai est introduit à l'extrémité supérieure du cylindre par la trémie *h*, dans laquelle il est déversé par un alimentateur automatique. Lorsque le cylindre tourne, le minerai est soulevé par les côtes saillantes et il tombe dès qu'il a atteint son angle de tassement naturel. Il est ainsi mis en contacts répétés avec les gaz du foyer et l'air et est grillé. Arrivé à l'extrémité inférieure du cylindre incliné, il tombe par la fente *e* dans la chambre voûtée *F*, de laquelle il est retiré par la porte *f*. Le cylindre fait 3 à 8 tours par minute, suivant la nature des minerais. Les vapeurs et les gaz chauds sortent par l'extrémité supérieure du cylindre et se rendent dans un système de chambres à poussières *k, l, n, o, p*, etc., où se précipite l'acide arsénieux, et ensuite dans une cheminée. L'extraction des poussières précipitées a lieu par les ouvertures *m, m*, qui sont murées pendant le travail. Les chambres à poussières sont couvertes avec des plaques de fonte *g, g*, sur lesquelles sont desséchés les minerais à griller.

Le service du four exige un ouvrier et un aide (de 16 à 18 ans) pour la journée de 8 heures. La consommation de combustible est beaucoup moindre et le rendement beaucoup plus grand qu'avec le four *Brunton*. Suivant la teneur en soufre et en arsenic du minerai, on grille en 24 heures 20 à 25 tonnes de ce dernier, et cela avec une dépense en charbon de 50 kilogr. par tonne de minerai.

Traitement du minerai grillé.

Si les minerais grillés une fois contiennent du cuivre, on les traite d'abord par l'eau, afin d'en extraire le sulfate de cuivre produit par le grillage ; on ajoute

ensuite de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique étendu, afin de dissoudre le bioxyde de cuivre. Des dissolutions obtenues, le cuivre est précipité par le fer.

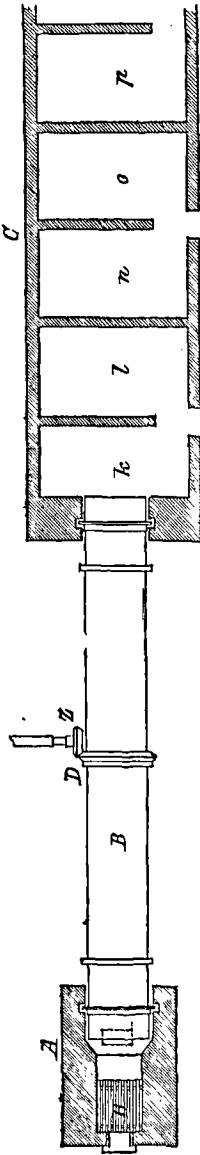


Fig. 286. — Four rotatif d'Hocking-Oxland pour le grillage de l'étain oxydé ; plan. (Cronouailles.)

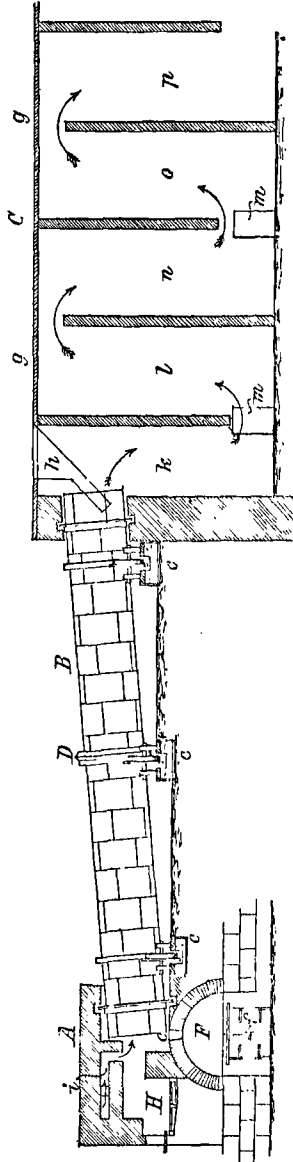


Fig. 297. — Four rotatif d'Hocking-Oxland ; coupe verticale et longitudinale.

Le peroxyde de fer et l'oxyde de bismuth sont aussi éliminés du minerai grillé par l'acide chlorhydrique.

En Saxe (Altenberg), où les minerais renferment du bismuth, la masse grillée

est brassée pendant plusieurs heures dans des cuves en bois avec de l'acide chlorhydrique. La solution de chlorure de bismuth ainsi obtenue est étendue avec de l'eau dans une seconde cuve en bois en vue de la précipitation de chlorure de bismuth basique et elle est ensuite dirigée dans une série de caisses où se dépose le chlorure basique. Celui-ci est séparé du liquide, desséché et ensuite fondu pour bismuth dans des creusets de graphite avec de la chaux et du charbon.

Élimination du tungstène des minerais grillés.

Le tungstène ne peut être isolé des minerais ni par préparation mécanique, ni par lixiviation avec des acides, ni par grillage. On a pendant longtemps éliminé ce métal, à la Drake Wall Mine, par fusion avec du sel de soude des minerais grillés et lavés. Ce procédé, indiqué par *Oxland*, consiste à transformer le tungstène en tungstate de sodium, sel qui peut être dissous au moyen de l'eau. L'opération est effectuée dans un four à réverbère, dont la sole est formée d'une cuvette en fonte.

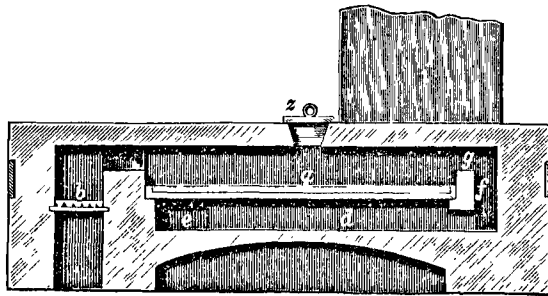


Fig. 298. — Four d'Oxland pour l'élimination du tungstène de l'étain oxydé grillé.

La disposition du four est représentée par la figure 298. *a* est la cuvette en fonte, dans laquelle la charge est introduite par l'ouverture *z* ménagée dans la voûte du four. *b* est le foyer à grille, *g* le rampant. La flamme passe d'abord au-dessus de la cuvette, puis au-dessous de celle-ci par le canal vertical *f* et finalement dans la cheminée par le canal *e*. La charge totale d'un four oscille entre 500 et 550 kilogr. Plus l'étain oxydé est gros, plus la charge peut être grande. On introduit d'abord le minerai dans le four et on n'ajoute le sel de soude que lorsque la masse a été portée au rouge. Le contenu de la cuvette est ensuite convenablement pelleté et chauffé jusqu'au rouge. L'addition du sel alcalin doit être mesurée de façon qu'il y en ait un peu plus que la quantité nécessaire pour la formation de tungstate de sodium.

Les matières ne doivent pas fondre en une seule masse, les grains d'étain oxydé doivent en séparer les différentes parties. La charge reste dans le four 2 heures 1/2 à 3 heures et elle est ensuite déversée par portions, par une ouverture dont la sole est munie, dans un espace voûté qui se trouve au-dessous de celle-ci. En 24 heures, on passe dans un four 3 à 4 tonnes de minerai, avec une dépense en houille de 308 kilogr. La masse encore chaude est introduite dans des cuves de lixiviation, où elle est traitée avec de l'eau. La solution obtenue est éva-

porée soit jusqu'à la densité de cristallisation, soit jusqu'à siccité; dans ce dernier cas, on obtient un sel avec 70 p. 100 de tungstate de sodium.

Le résidu de la lixiviation est lavé, afin d'en éliminer les oxydes du fer et du manganèse qui y sont restés, lesquels proviennent des combinaisons du tungstène.

Ce procédé, qui a été pendant longtemps en usage à la Drake Wale Mine, dans les Cornouailles, entraîne des pertes en étain par suite de la formation de stannates et il fournit des combinaisons de tungstène qui, n'ayant qu'un emploi restreint dans l'industrie, n'offrent que peu de valeur. C'est pour cela et à cause de la grande dépense qu'il occasionne qu'il n'est plus actuellement qu'exceptionnellement employé.

On s'est aussi servi, à la place du carbonate de sodium, du sel de Glauber, qui est moins cher. On ajoute alors du charbon pour décomposer l'acide sulfurique; avec une flamme réductrice, ce dernier est réduit en acide sulfureux qui se dégage. On donne ensuite une flamme oxydante, en présence de laquelle se forment, aux dépens du wolfram, du tungstate de sodium et des oxydes de fer et de manganèse. La charge s'élève à 450 kilogr. En 24 heures on traite quatre charges. Les masses encore rouges sont lessivées dans des citernes remplies d'eau. Les lessives et le résidu sont traités de la même manière que lorsqu'on emploie le sel de soude. Ce procédé, dont la mise en pratique exige beaucoup de soin, a été aussi abandonné pour les mêmes raisons que le procédé au sel de soude.

Michell a proposé, pour le cas où les minerais contiennent en même temps du cuivre, de soumettre ceux-ci à un grillage avec du sel marin, afin de transformer le tungstène en tungstate de sodium et le cuivre en bichlorure. L'arsenic, l'antimoine et le bismuth sont en même temps volatilisés sous forme de chlorures. De la solution de cuivre et de tungstène ainsi obtenue, on précipite le cuivre par le fer et ensuite le tungstène par le chlorure de calcium sous forme de tungstate de calcium. Ce procédé, qui a été employé pendant un certain temps en Bohême et dans les Cornouailles, est maintenant abandonné.

Actuellement, on cherche à séparer autant que possible, par klaufrage, les minerais de tungstène d'avec les minerais d'étain.

Le minerai, grillé une fois et ensuite lavé, est fondu pour étain, s'il est exempt de sulfures et d'arséniures métalliques ou s'il n'en renferme plus que de très faibles quantités. Si, au contraire, il contient encore beaucoup de sulfures et d'arséniures, comme c'est le cas dans quelques usines des Cornouailles, il est soumis à un nouveau grillage, afin d'éliminer les dernières portions de soufre et d'arsenic et à un nouveau lavage, afin d'éliminer le peroxyde de fer qui s'est formé pendant ce grillage. Le minerai ainsi traité est fondu pour étain. Le grillage et le lavage sont effectués dans les appareils qui ont servi pour le premier grillage et le premier lavage.

En Saxe, en Bohême et dans une série d'usines anglaises, le minerai n'est grillé qu'une seule fois et ensuite soumis à la préparation mécanique. Cette dernière opération est effectuée par lavage (dans les Cornouailles à l'aide de roundbuddles et de cuves à schlamm), et quelquefois, bien qu'exceptionnellement (Abertham, près Barring en Bohême), à l'aide de roues centrifuges.

2. Réduction de l'étain oxydé.

La réduction de l'étain oxydé a lieu par fusion réductrice du minerai avec du charbon. Si dans cette opération on ne doit pas employer d'agent de désagrèga-

tion et s'il n'y a pas de grandes quantités de corps à éliminer, il ne faut produire que la quantité de scorie nécessaire pour préserver l'étain réduit de l'oxydation par l'air. Il doit en être ainsi parce que le bioxyde d'étain peut jouer aussi bien le rôle d'un acide que celui d'une base et que, par suite de cela, il peut passer facilement dans la scorie. Le bioxyde d'étain passé dans la scorie peut, il est vrai, être réduit à l'état métallique par chauffage à la température convenable; mais la pureté de l'étain est altérée par les métaux résultant de la réduction simultanée des autres oxydes contenus dans la scorie, métaux parmi lesquels il faut surtout mentionner le fer, ainsi que le cuivre, dans le cas de la présence de ce dernier dans le minerai. En outre, des grains d'étain sont toujours enveloppés par la scorie. Il est donc indispensable, lors de la réduction de l'étain oxydé, de ne laisser se produire qu'aussi peu que possible de scorie, et il est par suite nécessaire, avant la fusion, de rendre les minerais aussi riches que possible en étain au moyen des opérations préliminaires dont il a été question précédemment (préparation mécanique, grillage, lixiviation). S'il reste des combinaisons de tungstène dans les minerais à fondre, le tungstène, lors de la fusion, passe en partie dans l'étain, tandis qu'une autre partie est scorifiée et rend la scorie difficilement fusible.

La réduction peut être effectuée aussi bien dans des fours à cuve que dans des fours à réverbère.

Les fours à cuve ne peuvent être employés que dans les localités où l'on peut se procurer du charbon de bois à un prix peu élevé. Le coke, à cause de sa grande teneur en cendre, qui doit être scorifiée, donnerait lieu à la formation d'une quantité de scorie relativement grande et ne peut pas par suite être employé.

Si le minerai est à l'état pulvérulent, comme l'exigent dans la plupart des cas les opérations de préparation préliminaire, il est nécessaire d'ajouter des agents de désagrégation, ordinairement des scories, ce qui augmente la quantité des scories et occasionne une scorification d'étain plus grande.

Par suite de l'intensité plus grande de la réduction dans les fours à cuve, l'étain obtenu dans ces derniers est plus impur que le métal qui est préparé dans des fours à réverbère.

Il est vrai que dans les fours à cuve on peut mieux éliminer les corps étrangers volatils que dans les fours à réverbère, mais aussi la perte en étain par volatilisation est plus grande que dans ces derniers fours.

Afin d'empêcher autant que possible la réduction d'oxydes métalliques étrangers et le passage dans l'étain des métaux correspondants, les fours à cuve ne doivent avoir qu'une hauteur relativement faible, ce qui réduit leur rendement. Pour les mêmes raisons, la température devant les tuyères doit être maintenue aussi basse que possible. Un accroissement du rendement des fours par l'emploi de vent chauffé est par suite exclu. A cause de sa facile oxydabilité, l'étain doit aussi être soustrait le plus rapidement possible à l'influence du vent de la soufflerie.

Les fours à réverbère n'ont pas besoin d'agents de désagrégation pour les minerais pulvérulents, ils permettent l'emploi de combustibles bruts solides, ainsi que du chauffage au gaz ou avec des combustibles liquides, ils ont un rendement plus grand que les fours à cuve et, les influences réductrices y étant moins intenses, ils donnent un étain plus pur que les fours à cuve.

Dans les fours à réverbère, du charbon réducteur doit être mélangé parmi

les minerais. Si l'agent réducteur (ordinairement de la houille maigre) est très pauvre en cendre, ils fournissent aussi une quantité de scorie moins grande que les fours à cuve. En outre, la perte en étain par volatilisation est beaucoup plus faible qu'avec ces derniers. Mais les fours à réverbère présentent un inconvénient : leur sole retient des quantités d'étain relativement grandes, qui ne peuvent être extraites qu'une fois la campagne terminée. Les scories sont aussi riches en étain.

On devra donc presque toujours effectuer la réduction des minerais d'étain dans des fours à réverbère.

On ne se servira de fours à cuve que dans les localités où l'on peut se procurer du charbon de bois à bas prix, la houille étant au contraire à un prix élevé, ainsi que lorsqu'on aura à fondre de petites quantités de minerais, et lorsque la majeure partie de ces derniers est en roche.

C'est pour cela qu'actuellement la presque totalité de l'étain est préparée dans des fours à cuve. Les fours à réverbère, qui étaient autrefois très répandus, ne se sont conservés que dans un très petit nombre de localités dans les conditions qui viennent d'être indiquées.

Réduction de l'étain oxydé en fours à réverbère.

La fonte de l'étain oxydé en fours à réverbère est pratiquée en Angleterre, en Australie, en France, en Californie et depuis quelque temps aussi dans une usine de l'Allemagne (Tostedt, près Hambourg).

Les fours à réverbère ont une sole elliptique en argile réfractaire, de 1 m. 40 à 3 m. 60 de longueur et 1 m. à 2 m. 40 de largeur (dans la partie la plus large).

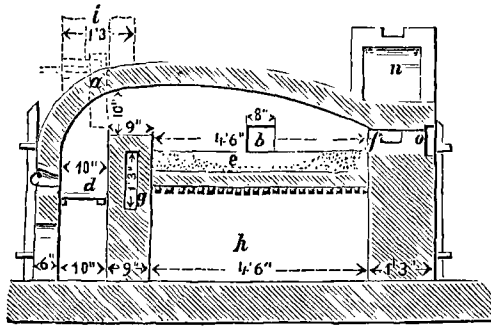


Fig. 299. — Petit four à réverbère pour la réduction de l'étain oxydé ; coupe verticale et longitudinale.

La longueur de sole qui actuellement est ordinairement usitée en Angleterre s'élève à 3 m. 657, la plus grande largeur étant de 2 m. 438. En France (Villeder), la longueur de la sole s'élève à 3 m. 35, sa plus grande largeur à 2 m. et la hauteur moyenne de la voûte au-dessus de la sole à 0 m. 325. Dans les petits fours, la longueur de la sole est de 1 m. 41, la plus grande largeur de 1 m. 02, la largeur au pont de chauffe de 0 m. 73 et la largeur au pont du rampant à 0 m. 37. Sur le côté court qui regarde le foyer et dans le milieu du côté long postérieur les

fours sont munis d'une ouverture de travail. Sur le côté antérieur se trouve un trou de coulée avec bassin de réception en avant.

La disposition d'un petit four avec sole de 1 m. 50 de longueur et de un peu plus de 1 m. de largeur est mise en évidence par les figures 299 et 300. (Les nombres inscrits sur les figures sont des pieds et des pouces anglais.) *e* est la sole, *b* l'ouverture pour l'introduction des minerais, *o* l'ouverture pour l'extraction des scories. La sole repose sur une grille formée de barreaux de fer, au-dessous de laquelle se trouve l'espace vide *h* pour le refroidissement de la sole. *d* est le foyer à grille, *c* la porte du foyer. *g* est le pont de chauffe muni d'un canal de réfrigération (par l'air); *f* est l'ouverture du rampant, *n* le canal du rampant, *m* la cheminée. *i* est une cheminée auxiliaire dans laquelle, pendant le chargement du four, on dirige, par l'ouverture *a* ménagée dans la voûte au-dessus de la grille, les gaz du foyer, afin d'éviter l'entraînement de minerai pulvérulent dans la cheminée principale. *k* est le canal de coulée, qui en dehors du four communique avec les deux bassins de réception *l*, *l*.

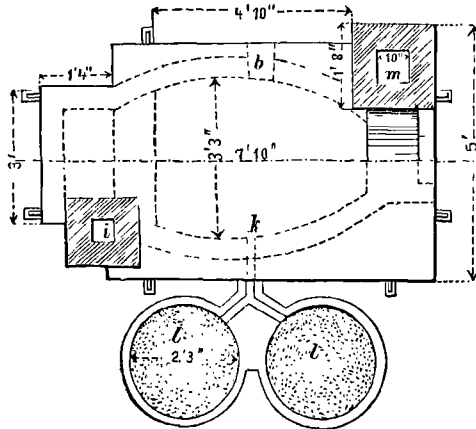


Fig. 300. — Petit four à réverbère pour la réduction de l'étain oxydé ; coupe horizontale.

La disposition d'un grand four avec sole longue de 3 m. 657 et large de 2 m. 438 est représentée par les figures 301 et 302. A est la sole, B l'ouverture de chargement, E l'ouverture de travail, C le foyer à grille, D la porte du foyer, G le bassin de coulée. Il est une chaudière en fonte, qui sert, lors de l'épuration de l'étain par liquation, pour recevoir l'étain liquaté et pour le perchage de ce dernier; elle est munie d'un foyer particulier. N est la cheminée communiquant avec le four par un canal de rampant incliné. Les bassins de coulée sont revêtus d'argile réfractaire.

La quantité de minerai chargée dans les fours oscille, suivant leur grandeur et la teneur du minerai en étain, entre 750 et 4000 kilogr. Avant le chargement, le minerai est mélangé avec 1/5 de son poids de houille maigre aussi pauvre en cendre que possible ou d'antracite; ce n'est que rarement qu'on y ajoute de très petites quantités de chaux ou de spath fluor pour la scorification des éléments des cendres. Le mélange est humecté, afin de l'empêcher de produire de la poussière lorsqu'on le charge, et il est ensuite introduit dans

le four par la porte de chargement, puis étendu sur la sole; cette dernière opération est pratiquée par le trou des scories. L'opération, qui en marche normale exige, suivant la grandeur du four, 6 à 12 heures pour le traitement d'une charge, est effectuée de la manière suivante :

Les portes étant fermées, on donne d'abord un feu de 5 à 8 heures, en l'augmentant graduellement. Au bout de ce temps, la masse fondue est convenable-

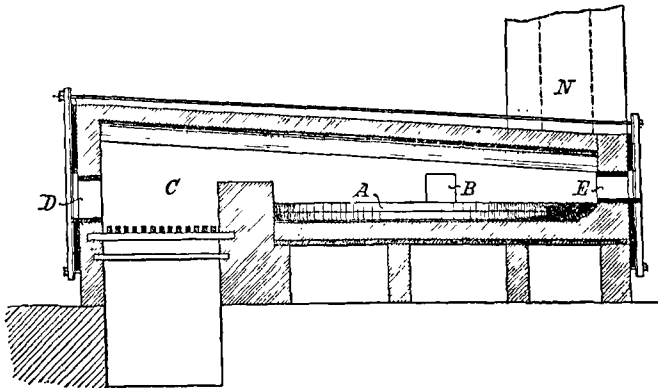


Fig. 301. — Grand four à réverbère pour la réduction de l'étain oxydé : coupe verticale et longitudinale.

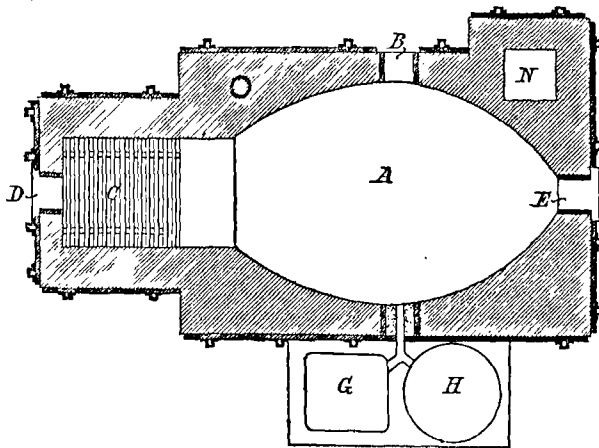


Fig. 302. — Grand four à réverbère pour la réduction de l'étain oxydé ; coupe horizontale.

ment brassée. Le brassage est pratiqué par le trou des scories, parce que, par suite de la position de ce dernier au-dessous de la cheminée, on empêche l'action oxydante de l'air pénétrant dans le four de se faire sentir sur l'étain. On donne ensuite pendant un certain temps (3/4 d'heure à 1 heure) un fort coup de feu et on brasse de nouveau. La réduction, ainsi que la séparation de l'étain d'avec la scorie sont maintenant achevées. On retire alors la scorie du bain métallique, après l'avoir épaissie avec de la poudre de charbon et ensuite on perce l'étain

avec le peu de scorie qui reste encore, ou bien on perce ensemble le métal et la scorie. Dans ce dernier cas, on laisse celle-ci se solidifier sur le métal dans le bassin de coulée et ensuite on l'enlève. L'étain est coulé dans des moules ou il est livré directement au raffinage à l'état liquide. Après la coulée de l'étain, il reste sur la sole une scorie spongieuse, qui contient de grandes quantités d'étain disséminé dans sa masse. On la retire par le trou des scories, après quoi on charge de nouveau le four. L'opération tout entière dure 6 à 12 heures, suivant l'importance de la charge et la nature du minerai et du combustible. On emploie dans les Cornouailles 7 heures pour le traitement d'une charge de 1 100 kilogr., en France 6 heures pour 1 500 kilogr., en Australie 12 heures pour 1 tonne. La consommation de combustible pour 100 parties de minerai avec 65 à 75 p. 100 d'étain s'élève à 66-120 kilogr. de houille et avec des minerais plus pauvres et de grands fours à 50 kilogr. Il faut pour le service du four 1 à 3 ouvriers dans la journée de 12 heures.

La perte en étain indiquée s'élève à 5-7 p. 100¹.

On obtient comme produit de la réduction de l'étain et des scories. L'étain, s'il provient de minerais très purs, est porté dans des chaudières à perçage en fonte ou dans des fours de raffinage particuliers et y est raffiné. S'il est impur, on le coule, avant le raffinage, sous forme de blocs et ensuite on le soumet à une liqation.

Les scories sont des silicates des différents oxydes métalliques contenus dans les minerais et du bioxyde d'étain. S'il y a du tungstène dans les minerais, elles renferment aussi de l'acide tungstique. Leur composition est très variable. Elles représentent dans un grand nombre de cas des mélanges de singulosilicates et de bisilicates. Indépendamment du bioxyde d'étain, elles contiennent aussi des grains d'étain mélangés mécaniquement.

Une scorie de Poullaouen (Finistère), provenant du traitement au four à réverbère de minerais de Piriac et de déchets ayant subi la préparation mécanique, offrait, d'après *Berthier*, la composition suivante :

| | |
|----------------------------------|------|
| Acide silicique | 40,0 |
| Bioxyde d'étain | 8,4 |
| Protoxyde de fer | 20,3 |
| Protoxyde de manganèse | 11,1 |
| Chaux | 3,6 |
| Magnésie | 1,0 |
| Alumine | 9,6 |

On distingue ordinairement trois sortes de scories de four à réverbère : 1° les scories pauvres en étain, qui sont rejetées ; 2° les scories riches en étain (5 p. 100 Sn) avec grains d'étain mélangés mécaniquement, desquelles on sépare par préparation mécanique les parties riches en étain, que l'on fond au four à réverbère pour étain de scories ; 3° les scories qui restent sur la sole du four à réverbère après la coulée ; ces scories, qui sont mélangées avec beaucoup d'étain métallique, sont ajoutées lors de la fonte de minerais d'étain ou du produit riche en étain provenant du lavage des scories.

Dans les *Cornouailles*, les minerais qui ont été enrichis de 2 à 65-70 p. 100 d'étain à l'aide des opérations préliminaires décrites précédemment et contiennent

¹ *Engin. and Mining Journal*, 1892, t. LIV, p. 3.

4 à 5 p. 100 de fer, sont mélangés avec 1/5 de leur poids d'anhracite et traités en 7 heures par charges de 1 100 à 1 200 kilogr. (dans de grands fours avec sole de 3 m. 657 de longueur et 2 m. 438 de largeur dans la partie la plus large). On n'ajoute que rarement un peu de spath fluor ou de chaux, et un peu de sel marin lorsqu'on a affaire à des minerais difficilement fusibles. On consomme pour 100 parties de schlich 110 à 120 kilogr. de houille (sans le charbon réducteur). De 100 parties de schlich, on retire 60 parties d'étain brut. La perte à la fonte est 6,5 p. 100.

En *Australie* (Sydney, Brisbane), on fond par charges de 1 tonne, avec du charbon australien, des minerais tenant 69 à 70 p. 100 d'étain. La durée du traitement d'une charge est de 12 heures. Les minerais du Mont Bishop sont enrichis par préparation mécanique à 47-48 p. 100 d'étain et fondus à Launceston, en Tasmanie, dans les petits fours à réverbère décrits précédemment. La perte en étain s'élève à 4,27 p. 100. Les blocs d'étain obtenus contiennent 99,85 p. 100 d'étain.

A la *Villeder* (Morbihan), où le four a une longueur de 3 m. 350 et une largeur maxima de 2 m., la charge se compose de 1 500 kilogr. de minerai et 300 kilogr. d'anhracite. Le traitement de cette charge dure 6 heures. En 24 heures, on traite 6 tonnes de minerai avec une dépense en combustible de 9 tonnes de houille (non compris l'anhracite servant à la réduction). Il faut pour le service du four un ouvrier.

A *San Jacinto* (Californie), on emploie comme combustible du pétrole brut. La fusion avec ce combustible revient, dans cette localité, à un prix moins élevé qu'avec de la houille¹.

A l'usine de *Tostedt* (Bruyères de Lüneburg, cercle de Haarburg), on fond (1895) dans des fours à réverbère cornwalliens, un petit et un très grand, des minerais de Bolivie, d'Espagne et d'Afrique avec une teneur en étain oscillant entre 40 et 74 p. 100 ; les minerais sont grillés avant la fusion.

Dans le petit four, on charge 1 500 à 1 800 kilogr. de minerai grillé et on en passe en 24 heures 3 600 kilogr., avec une consommation de combustible de 2 400 kilogr. Le service du four exige 2 hommes pour la journée de 12 heures.

Le grand four, servi par 3 hommes dans la journée de 12 heures, reçoit des charges de 3 000 à 4 000 kilogr. On passe en 24 heures 6 600 kilogr. de minerai, avec une consommation de combustible de 3 200 kilogr.

Les scories résultant de la fonte des minerais contiennent 20 à 25 p. 100 d'étain et elles sont fondues pour étain dans les mêmes fours à réverbère.

Dans le petit four, servi par 2 hommes, on passe en 24 heures 4 500 kilogr. de scories avec une consommation en houille de 2 200 kilogr. ; dans le grand four, qui est servi par 3 hommes, on passe dans le même temps 9 000 kilogr. de scories, en consommant 3 000 kilogr. de houille.

Les scories obtenues sont encore refondues 2 ou 3 fois dans des fours à cuve, en vue de l'extraction de l'étain qu'elles renferment.

Réduction de l'étain oxydé en fours à cuve.

L'extraction de l'étain en fours à cuve est pratiquée en Saxe, en Bohême, en Bolivie, à Banca et dans la presqu'île de Malacca.

Les fours à cuve ne peuvent avoir qu'une hauteur limitée, parce que autre-

¹ *Engin. and Mining Journal*, 1892, t. LIV, p. 3.

ment les oxydes métalliques étrangers sont réduits, et leurs métaux passent dans l'étain, et en outre il se forme des loupes de fer. On ne va pas au-delà de 3 m. de hauteur. Comme la réduction du protoxyde d'étain exige une haute température, les fours vont se rétrécissant vers la partie inférieure, où a lieu la fusion. La

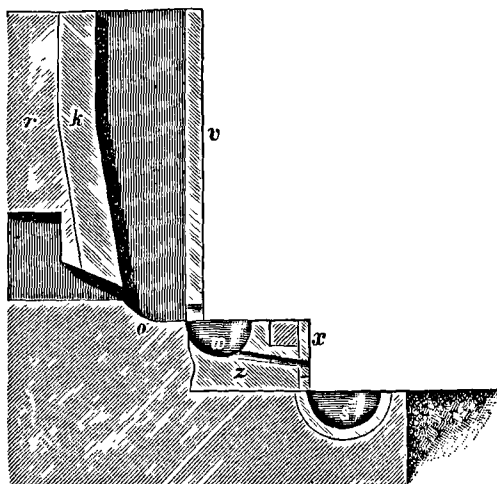


Fig. 303. — Four à cuve d'Altenberg (Saxe) pour la réduction de l'étain oxydé ; coupe verticale.

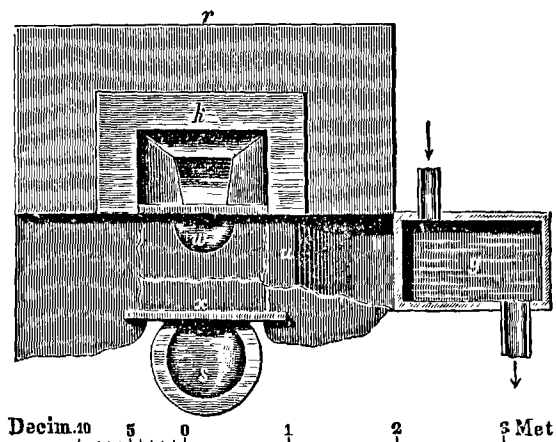


Fig. 304. — Four à cuve d'Altenberg ; coupe horizontale.

largeur du gueulard ne dépasse pas 1 mètre, celle du four varie de 60 à 70 cm.

Afin de soustraire l'étain réduit aussi rapidement que possible à l'action oxydante de l'air de la soufflerie et d'empêcher le dépôt de loupes de fer sur la sole du four, les fours sont à rigole et ordinairement avec œil ouvert. Afin de pouvoir recueillir l'étain volatilisé et le minerai entraîné mécaniquement par le courant

gazeux, les fours doivent être mis en communication avec des chambres à poussières.

La disposition du four d'*Altenberg*, en Saxe, est mise en évidence par les figures 303 et 304. *k* est la paroi de la cuve ; elle est en granite et haute de

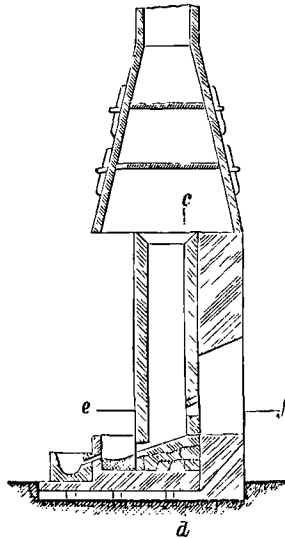


Fig. 305. — Four à cuve de Graupen (Bohême) pour la réduction de l'étain oxydé ; coupe verticale suivant *ab* de la figure 307.

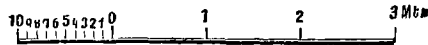
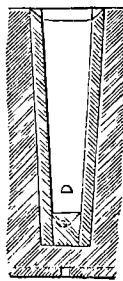


Fig. 306. — Four à cuve de Graupen ; coupe verticale suivant *cd* de la figure 305.

2 m. 83 ; elle est entourée de trois côtés par un muraillement *r* en granite ou en gneiss. *v* est la poitrine. La sole *o* est formée d'une plaque de granite inclinée de 26°, qui est recouverte d'une brasque avec peu de charbon. La section horizontale de la cuve, qui va se rétrécissant de haut en bas, est trapézoïde. Le vent

de la soufflerie est introduit par deux buses établies dans la paroi postérieure du four. Les masses fondues s'écoulent, par l'œil ouvert, dans l'avant-creuset en brasque *w*, établi en avant de la sole. Dans ce creuset, l'étain et la scorie se séparent l'un de l'autre. On laisse écouler la scorie, par la voie des scories et la plaque de fer inclinée *u* qui s'y rattache, dans le vase *g*. Celui-ci est rempli avec de l'eau, qui est maintenue par un courant continu à une température déter-

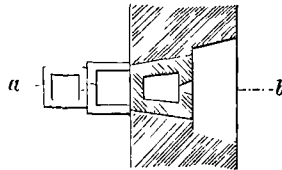


Fig. 307. — Four à cuve de Graupen ; coupe horizontale suivant *ef* de la figure 305.

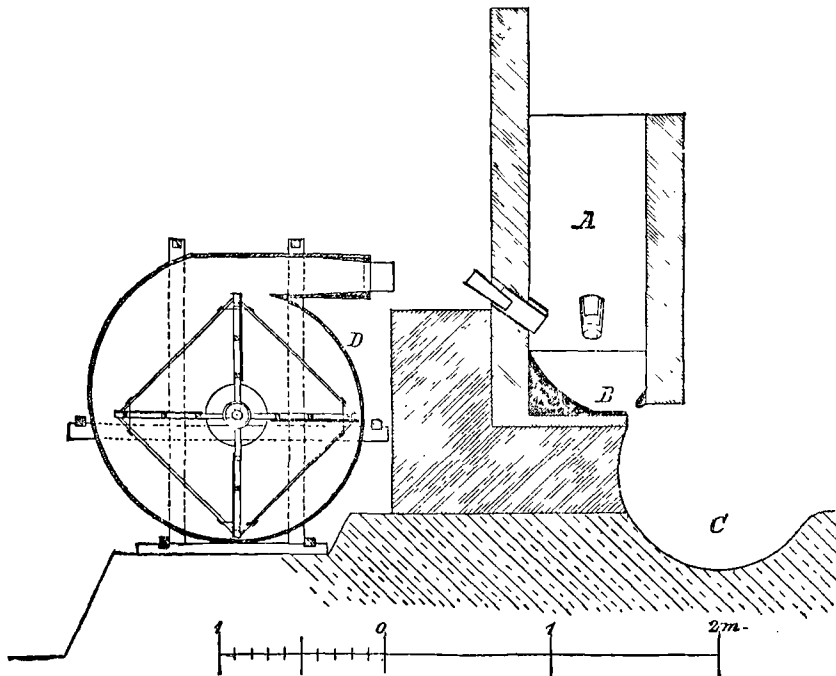


Fig. 308. — Four à cuve de Banca pour la réduction de l'étain oxydé ; coupe verticale.

minée. La scorie, qui contient de l'étain enfermé mécaniquement dans sa masse, est étonnée dans l'eau et sa pulvérisation est ainsi facilitée. De l'avant-creuset, l'étain est écoulé dans le bassin *s* par le canal *z*, qui a 9 cm. de diamètre jusqu'à la plaque de fer *x*, où il s'élargit à 12 cm. Le bassin *s* a 0 m. 50 de diamètre et 0 m. 40 de profondeur ; il est en fonte ou en granite avec revêtement d'argile. Au-dessus du four se trouve un système de chambres à poussières non représenté dans les figures.

La disposition du four de *Graupen*, en Bohême, est représentée par les figures 305, 306 et 307. Il travaille avec une tuyère, il est haut de 2 m. 70 et offre une section horizontale trapézoïde, qui par suite de la convergence des parois latérales va en se rétrécissant de haut en bas. Au gueulard, des deux côtés parallèles du trapèze, l'antérieur (poitrine) a 45 cm. de longueur et le postérieur 35 cm. Au plan des tuyères, le côté antérieur est long de 25 cm., tandis que la longueur du côté postérieur s'élève à 35 cm. La plaque de fond inclinée du four est en grès à grain fin (elle était autrefois en porphyre). La paroi de la cuve est en briques réfractaires.

A *Banca*, on emploie des fours à rigole à trois tuyères (fours de *Vlandeeren*), avec section horizontale carrée et de 2 m. 80 de hauteur. Le vent est fourni par des ventilateurs. La disposition de ce four est mise en évidence par les figures 308 et 309¹. A est la cuve ; B est l'œil ouvert du four ; C est le bassin de coulée ; E, E sont les tuyères ; D est le ventilateur. Ces fours ont remplacé avanta-

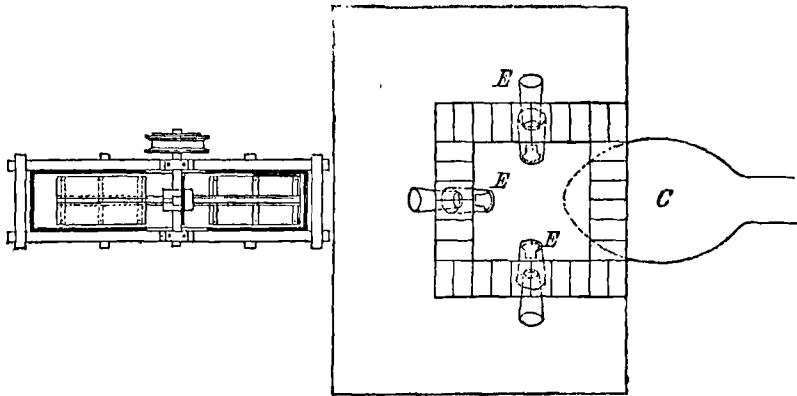


Fig. 309. — Four à cuve de Banca ; coupe horizontale.

geusement les anciens fours chinois. L'étain fondu est puisé dans les bassins de coulée et versé dans des moules en fer ; l'étain aigre (FeSn^2) qui reste est ressué et ensuite vendu.

Dans la presqu'île de *Malacca*, on emploie également encore des fours à cuve. Actuellement, ils sont cependant en majeure partie abandonnés, surtout les anciens fours conduits par des Chinois et construits avec des pieux en bois et de l'argile. Le minerai d'étain ayant subi la préparation mécanique est maintenant généralement fondu dans des fours à réverbère.

Les anciens *fours chinois* étaient faits avec de l'argile maintenue par des pieux en bois. Dans ce but, des pieux de 2 m. 50 de longueur étaient enfoncés dans la terre tout près les uns des autres, de façon à former un cône tronqué renversé de 2 m. de hauteur, 1 m. 50 de diamètre supérieur et 1 m. de diamètre inférieur. Les pieux étaient reliés ensemble au moyen de longues fibres végétales. Tout l'intérieur du cône était rempli avec de l'argile pilonnée, dans laquelle on creusait la cuve proprement dite. Celle-ci avait 1 m. 50 de hauteur, 45 cm. de dia-

¹ *Jaarboek van het Mijnwezen in Nederlandsch Oost-Indie*, 1872.

mètre supérieur et 25 cm. de diamètre inférieur. A 10 cm. au-dessus du fond se trouvait une ouverture pour l'introduction du vent de la soufflerie. La soufflerie

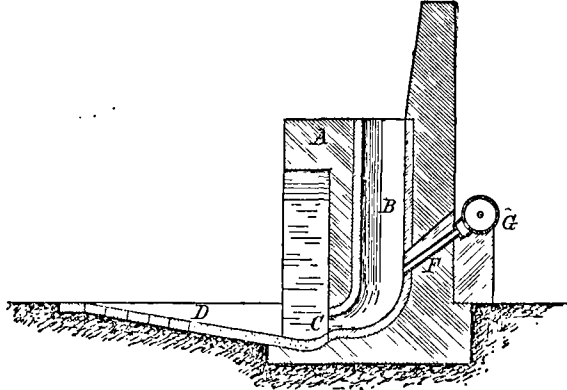


Fig. 310. — Four à cuve de Perak (Malacca) pour la réduction de l'étain oxydé ; coupe verticale.

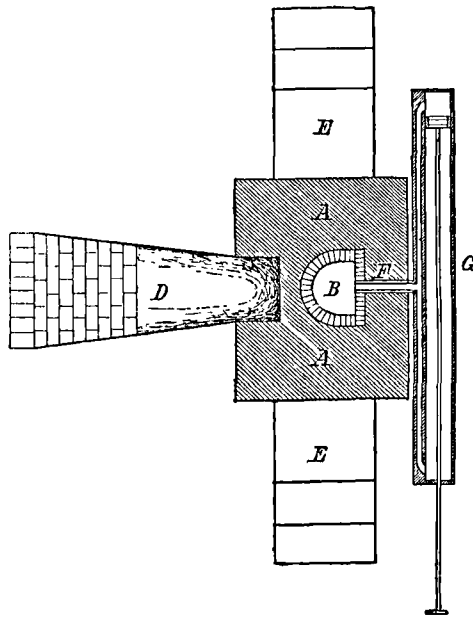


Fig. 311. — Four à cuve de Perak ; coupe horizontale.

primitive consistait en un tronç d'arbre creusé avec deux soupapes à clapet, dans lequel se trouvait un piston¹.

¹ Cramer, *Oesterr. Zeitschrift*, 1894, p. 543.

Les fours à cuve des grandes usines du district de *Peraĥ*, dans la presqu'île de Malacca, sont des fours à rigole à œil ouvert ; ils sont construits avec des briques et munis d'un muraillement. Leur hauteur, à partir du sol de l'usine, est égale à 2 m. La cuve intérieure a une section horizontale demi-circulaire de 0 m. 457 de diamètre supérieur, allant en se rétrécissant de haut en bas jusqu'à la dimension du diamètre de l'œil du four, c'est-à-dire jusqu'à 0 m. 152.

Le four n'a qu'une ouverture pour l'introduction du vent de la soufflerie, vent qui est produit d'une manière tout à fait primitive, comme pour les fours chinois dont il vient d'être question.

La disposition d'un pareil four est mise en évidence par les figures 310 et 311.

A est le muraillement, B la cuve, C l'œil du four, D l'avant-creuset, F la tuyère inclinée de 40 à 45°, G la soufflerie. E, E sont des escaliers conduisant au gueulard. Le piston de la soufflerie est mis en mouvement par trois ouvriers.

Les minerais ne sont mélangés qu'avec des scories du même travail et quelquefois aussi avec des déchets riches en étain (crasses). Les scories ajoutées sont destinées à servir d'agents de désagrégation et de fondants. Une addition de scories de fer basique comme fondants n'est pas convenable, parce qu'elles produiraient la scorification de bioxyde d'étain et qu'en outre du fer serait réduit, ce qui entraînerait la formation de loups de fer et le passage de fer dans l'étain.

Le bioxyde d'étain est réduit en étain par le carbone du charbon de bois, c'est-à-dire par l'oxyde de carbone qui s'en dégage. Les éléments étrangers de l'étain oxydé passent dans la scorie. Une partie des métaux séparés de ces éléments (fer, cuivre) passe dans l'étain. Si les minerais contiennent du tungstène, ce métal passe partie dans la scorie, partie dans l'étain. La présence du tungstène rend la scorie difficilement fusible. L'étain et la scorie coulent ensemble du four dans l'avant-creuset et s'y séparent suivant leurs poids spécifiques. Si l'étain renferme du fer, il se sépare souvent dans l'avant-creuset un alliage de fer et d'étain difficilement fusible (appelé en Allemagne *Härtlinge*). On enlève la scorie qui recouvre l'étain, ou bien on la laisse couler par la voie des scories (fréquemment dans un vase rempli d'eau). Ordinairement, on perce l'étain dans un bassin de coulée établi devant l'avant-creuset.

La quantité de scories ajoutées au minerai s'élève à 50 p. 100. La quantité de lit de fusion que l'on peut passer en un temps déterminé dépend de la grandeur du four et elle va jusqu'à 3 tonnes en 12 heures. Pour 1600 kilogr. de schlich tenant 50 à 60 p. 100 d'étain, on consomme environ 5,8 m. cubes de charbon de bois. Un ou deux ouvriers sont nécessaires pour le service d'un four. La perte en étain va jusqu'à 15 p. 100, dont 8 à 9 p. 100 résultent de la volatilisation d'étain.

On obtient comme produit du travail au four à cuve de l'étain brut, des scories et l'alliage de fer et d'étain mentionné précédemment.

L'étain brut n'est pas encore pur et doit par suite être raffiné.

La composition de l'étain brut obtenu au four à cuve à Schlaggenwald, en Bohême, est mise en évidence par l'analyse suivante, due à *Lill* :

| | |
|-------------------|---------|
| Etain | 97,339 |
| Fer | 0,684 |
| Cuivre | 2,276 |
| Arsenic | Traces. |
| Soufre | Traces. |

Les scories représentent des silicates des oxydes métalliques contenus dans les

minerais : protoxyde de fer, protoxyde de manganèse, alumine, ainsi que, mais en petite quantité, chaux et magnésie. Le bioxyde d'étain est combiné partie avec des bases, partie avec de l'acide silicique; une certaine quantité se trouve aussi, sous forme d'étain oxydé non décomposé, enfermé mécaniquement dans la scorie. Si les minerais renferment du tungstène, les scories contiennent aussi du tungstate de fer et du tungstate de manganèse. Relativement à leur degré de silicification, les scories représentent fréquemment des mélanges de singulosilicates et de bisilicates avec des quantités variables de stannates et de tungstates. Elles contiennent toujours de grandes quantités d'étain métallique disséminé à l'état de fines particules ou sous la forme de grenailles.

La composition de quelques scories de four cuve provenant de la fonte de minerais est donnée par les analyses suivantes :

| | I. | II. |
|----------------------------------|-------|------|
| Acide silicique | 20,05 | 16,0 |
| Bioxyde d'étain. | 25,12 | 32,0 |
| Acide tungstique. | — | 1,0 |
| Protoxyde de fer. | 30,15 | 41,0 |
| Protoxyde de manganèse | — | 1,7 |
| Chaux. | 1,10 | 3,7 |
| Magnésie | 1,23 | 1,7 |
| Alumine. | 5,00 | 2,4 |

I. Scories d'Altenberg, d'après *Lampadius*.

II. Scories d'Altenberg, d'après *Berthier*.

Pour extraire l'étain des scories, on soumet celles-ci à des fusions répétées avec du charbon, dans des fours à cuve. Lors de la première fonte, on obtient de l'étain (dit *étain de scorie*) et une scorie, qui contient encore de grandes quantités d'étain, surtout de l'étain métallique enfermé mécaniquement. Cette scorie est fondue de nouveau et fournit encore de l'étain de scorie et une seconde scorie, qui renferme encore de l'étain enfermé mécaniquement. Cette dernière scorie, ainsi que les scories riches en étain des fusions précédentes sont encore soumises à une préparation mécanique, en vue de l'obtention d'un produit enrichi en étain, qui est ajouté lors de la fonte de scories ou de minerais. En même temps que les scories, on traite les déchets stannifères résultant de la fonte et du raffinage, comme les épines de ressuage, les alliages de fer et d'étain, les crasses, les cadmies et les fumées. La fonte des scories a lieu soit dans les fours de fusion employés pour les minerais et alors elle suit ordinairement immédiatement la fonte de ces derniers, soit dans des fours à cuve particuliers plus bas, qui par suite de leur faible hauteur s'opposent à la réduction de protoxyde de fer.

Indépendamment des scories, il se produit fréquemment lors de la fonte de minerais ferrugineux et encore plus lors de celle des scories des alliages de fer et d'étain (*Härtlinge*) qui se déposent surtout dans l'avant-creuset. La formation de ces alliages, qui offrent une couleur blanche ou grise, sont très cassants et ont une structure cristalline, est due à la propriété que possèdent le fer et l'étain de se réunir ensemble par fusion en toutes proportions en masses extérieurement homogènes. On a trouvé de pareils alliages avec les formules Fe^4Sn (*Berthier*), $FeSn$ (*Deville et Caron*) et $FeSn^2$ (*Nallner*).

La composition de quelques-uns de ces alliages provenant d'Altenberg (Saxe) est mise en évidence par les analyses suivantes :

| | I. | II. | III. | IV. |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|
| Étain | 30,50 | 31,40 | 32,22 | 80,89 |
| Fer. | 61,50 | 62,60 | 64,14 | 17,16 |
| Tungstène. | 0,90 | 1,60 | 1,64 | — |
| Arsenic. | 1,45 | — | — | — |
| Cuivre | — | — | — | 0,99 |
| Charbon | 0,95 | — | — | 0,96 |
| Scorie | 3,51 | 2,40 | — | — |

¹ I, II et III, de la formule Fe^4Sn , ont été analysés par *Lampadius*, *Berzelius* et *Berthier*, IV, de la formule $FeSn^2$, par *Plattner*.

Ces alliages sont fondus avec les autres déchets de l'extraction de l'étain.

Exemples du procédé au four à cuve.

La roche contenant de l'étain oxydé extraite à *Altenberg* et à *Zinnwald*, en Saxe, est d'abord enrichie de 0,5 p. 100 à 50-60 p. 100 d'étain par préparation mécanique et grillage et, après avoir été mélangée avec 25 à 50 p. 100 de scories du même travail, 6 à 7 p. 100 de crasses de fours ayant subi la préparation mécanique, ainsi qu'avec des quantités variables de résidus de fusion lavés et d'alliages de fer et d'étain, elle est fondue avec du charbon de bois dans le four décrit précédemment. La fusion a lieu sans nez. L'étain et la scorie se rassemblent dans l'avant-creuset, duquel la scorie est dirigée dans un vase rempli d'eau, tandis que l'étain est percé toutes les 8 à 12 heures dans le bassin de coulée. Lorsque l'étain séjourne longtemps dans l'avant-creuset, il s'y sépare les alliages de fer et d'étain dont il a été question précédemment. En marche normale, l'étain s'écoulant du four doit offrir une couleur rouge, tandis que le charbon que l'on peut apercevoir par la tuyère doit présenter une couleur jaune. Si la température est trop élevée, le charbon qui se trouve devant la tuyère et l'étain qui s'écoule du four paraissent rouge-blanc. En 24 heures, on passe 1 600 kilogr. de schlich et 800 kilogr. de scories. Pour 100 kilogr. d'étain extrait, on consomme 5,6 à 6 mètres cubes de charbon de bois. La perte en étain s'élève à 12-15 p. 100, sur lesquels 8 à 9 se perdent par volatilisation. Les campagnes ne durent que 3 à 4 jours. La fusion des minerais est ordinairement suivie de la fonte dans le même four des scories et autres déchets riches en étain provenant de l'extraction de l'étain.

Les scories contiennent de l'étain oxydé inaltéré, ainsi que de l'étain métallique. On obtient dans cette opération de l'étain de scorie et des scories, dites de première fusion, qui contiennent encore de grandes quantités d'étain et sont soumises à une nouvelle fonte dans des fours à cuve (deuxième fusion des scories).

La fusion des minerais donne comme produit de l'étain brut, des scories et des alliages de fer et d'étain. L'étain brut est raffiné (perché ou liquaté). Les scories sont refondues en vue de l'extraction de l'étain qu'elles renferment; les alliages de fer et d'étain, préalablement grillés, sont ajoutés lors de la première fonte des scories.

Les minerais extraits à *Graupen*, en Bohême ¹, se rencontrent dans le gneiss et

¹ Balling, *Metallhüttenkunde*, p. 520.

leur teneur en étain est de 0,5 à 10 p. 100, en moyenne 2 p. 100. En les soumettant à la préparation mécanique, on obtient de l'étain oxydé, dit gros, avec 68 à 72 p. 100 d'étain et des schlichs avec 45 à 48 p. 100 d'étain. Ces sortes de minerais sont fondues avec des minerais d'étain de Bolivie. Ce n'est que lorsqu'on veut obtenir un étain d'une pureté particulière que l'étain oxydé gros est fondu seul. Des minerais bismuthifères, le bismuth est extrait après grillage de ceux-ci, au moyen de l'acide chlorhydrique.

La fusion des minerais a lieu dans le four décrit et représenté précédemment. On fond avec gueulard sombre et sans nez. Comme fondants, on ajoute des scories. Après avoir été percé dans le bassin de coulée, l'étain est écumé et ensuite moulé en barres. La scorie, qui coule avec l'étain dans l'avant-creuset, est enlevée de temps en temps et étonnée dans l'eau. Si la température monte trop haut dans le four, on ajoute des charges de charbon humide. On passe en 24 heures 1100 à 1200 kilogr. de minerai, avec 100 hectolitres de charbon de bois. Les scories contiennent 10 p. 100 d'étain.

On fait suivre la fusion d'une charge de minerai de la première fonte dans le même four des scories concassées à la grosseur d'un pois. Dans cette opération, on donne le vent plus fort que lors de la fusion du minerai et on porte à 7 cm. le diamètre de l'œil du four, qui était auparavant de 3,5 cm. A cause de la grande fluidité de la scorie de cette première fonte, on puise l'étain dans l'avant-creuset. Si l'on voulait le percer, la scorie fluide s'écoulerait en même temps et boucherait le trou de coulée. Les scories de la première fonte sont éteintes dans l'eau, broyées et chargées dans le même four, après la fusion des scories résultant du traitement des minerais. On obtient encore de l'étain et une scorie de seconde fusion, qui renferme encore de l'étain métallique disséminé dans sa masse. Cette scorie est bocardée et lavée. Les parties riches en étain ainsi obtenues sont ajoutées lors de la fusion de scories ou de minerais.

Les cadmies sont également bocardées et lavées.

A *Banca*, le minerai est d'abord soumis à une préparation mécanique et il est ensuite fondu dans le four à trois tuyères, de 2 m. 80 de hauteur, qui a été décrit précédemment. La fusion dure 12 à 16 heures. Elle est interrompue pendant le jour à cause de la grande chaleur.

En 12 à 16 heures, on traite 3000 à 4000 kilogr. de minerai, en consommant 1500 à 1900 kilogr. de charbon de bois. Voici les résultats du travail de quelques nuits de fusion ¹.

Première nuit. Four I. De 4 heures du soir à 7 heures 45 minutes du matin (15 heures 45 minutes), 4097 kilogr. de minerai (contenant 23,5 kilogr. d'humidité) furent fondus avec une dépense de 1930 kilogr. de charbon de bois. On obtint en étain 50,66 p. 100 du poids du minerai sec, soit 2063,9 kilogr. (66 blocs).

Four II. De 4 heures du soir à 8 heures du matin (16 heures), 4034,5 kilogr. de minerai (contenant 2,362 p. 100 d'humidité) furent fondus avec 1921 kilogr. de charbon et donnèrent 2210,5 kilogr. d'étain (72 blocs). Le rendement en étain s'éleva à 56,12 p. 100 du poids du minerai sec.

Deuxième nuit (du 2 au 3 novembre) :

Four I. De 5 heures 45 minutes du soir à 7 heures 45 minutes du matin (14 heures), 3057,55 kilogr. de minerai (contenant 1,058 p. 100 d'humidité) furent

¹ Neeb, in *Jaarboek van het Mijnwezen in Nederlandsch Oost-India*, 1878, 2^e partie, p. 29 à 99.

fondus avec une dépense de 1552 kilogr. de charbon de bois et donnèrent 1820,5 kilogr. d'étain (59 blocs). Le rendement en étain s'éleva à 60,10 p. 100 du poids du minerai sec.

Four II. De 5 heures 45 minutes du soir à 8 heures du matin (14 heures 1/4), 3025 kilogr. de minerai (contenant 1,058 p. 100 d'humidité) furent fondus avec une dépense de 1552,3 kilogr. de charbon de bois et fournirent 1839,95 kilogr. d'étain (58 blocs). Le rendement en étain s'éleva à 61,47 p. 100 du poids du minerai sec.

Huitième nuit (dernière nuit):

Four I. De 6 heures du soir à 6 heures 45 minutes du matin (12 heures 3/4), 3418,25 kilogr. de minerai (contenant 2,60 p. 100 d'humidité) furent fondus avec une dépense en charbon de bois de 1516,1 kilogr. et fournirent 1841,3 kilogr. d'étain (58 blocs). Le rendement en étain s'éleva à 60,31 p. 100 du poids du minerai sec.

Four II. De 6 heures du soir à 6 heures 45 minutes du matin, 3438,05 kilogr. de minerai (contenant 2,5 p. 100 d'humidité) furent fondus avec une dépense de 1531,9 kilogr. de charbon de bois et on obtint 1894,05 kilogr. d'étain (59 blocs). Le rendement en étain s'éleva à 61,9 p. 100 du poids du minerai sec. (Venait ensuite la fusion des scories avec des déchets contenant de l'étain.)

La scorie obtenue lors de la fonte dans les fours dont il a été question précédemment est, immédiatement après la fusion des minerais, soumise à des fusions répétées dans les mêmes fours, au moyen desquelles on retire une grande partie de l'étain qu'elles renferment.

Dans le district de *Perak* (presqu'île de *Malacca*), on produit en 12 heures dans les fours décrits et représentés précédemment 1300 kilogr. d'étain, en consommant un poids égal de charbon de bois.

1. b. Extraction de l'étain des produits intermédiaires ou des déchets obtenus lors du traitement de l'étain oxydé.

Lors du traitement de l'étain oxydé pour étain brut, on obtient comme produits intermédiaires ou déchets contenant de l'étain des scories stannifères, les alliages de fer et d'étain et les crasses qui, lors de la coulée de l'étain, se produisent à la surface du bain métallique contenu dans le bassin de coulée, en outre des poussières ou fumées et des cadmies.

Les scories des fours à réverbère, qui ont été étudiées précédemment (p. 386) sont rejetées, ou refondues pour étain, ou bien bocardées et lavées, et la partie riche en étain ainsi obtenue est également refondue.

Les scories retirées de la surface du bain métallique, dans lesquelles on ne distingue pas de grenailles d'étain, sont rejetées.

Les scories dans lesquelles on aperçoit des grenailles d'étain, sont bocardées et lavées. Le produit riche en étain ainsi obtenu est refondu dans des fours à réverbère, opération qui fournit de l'étain de scorie et des scories rejetables.

Les scories restées sur la sole après que l'on a percé l'étain (*spongy slags* — scories spongieuses), lesquelles sont mélangées avec de grandes quantités d'étain métallique, sont ordinairement ajoutées lors de la fonte de minerais d'étain, quelquefois aussi lors de celle du produit riche en étain résultant du lavage des scories (prillons).

Les scories des fours à cuve, dont il a été question page 394, sont, comme il a

été indiqué à propos de l'extraction de l'étain, soumises à deux fusions successives dans des fours à cuve. La scorie obtenue lors de la seconde fusion est soumise, si elle est suffisamment riche, à une préparation mécanique, qui fournit des scories riches en étain que l'on peut soumettre à une nouvelle fusion ou ajouter lors de la fonte de minerais ou de scories.

L'étain obtenu lors de la fonte des scories, dit *étain de scories*, est au moins aussi pur que le métal résultant de la fusion des minerais.

La première fonte des scories est ordinairement effectuée immédiatement après la fusion des minerais et dans les mêmes fours. La fonte de la scorie résultant de cette opération, c'est-à-dire la deuxième fonte des scories, a lieu soit immédiatement après la première fonte dans les fours à minerai, soit dans des fours particuliers, dits fours de seconde fonte des scories. La scorie de la seconde fonte est rejetée ou, si elle contient une quantité suffisante d'étain, soumise à une préparation mécanique.

Les fours de seconde fonte des scories sont des fours à rigole d'une hauteur moindre que les fours pour minerais, afin d'éviter autant que possible la réduction de fer. En Saxe, ils ont une hauteur de 1 m. 70 et une profondeur de 85 cm. supérieurement et 70 cm. inférieurement. La section horizontale est trapézoïde. Des deux côtés parallèles du trapèze l'antérieur a 45 cm. de longueur et le postérieur 68 cm., au niveau du gueulard. Dans la partie inférieure du four, la longueur du côté antérieur est de 38 cm., celle du côté postérieur de 50 cm.

Lors de la fusion des scories, on ajoute aussi les autres déchets du traitement de l'étain oxydé, ainsi que ceux du raffinage de l'étain. La pression du vent doit, lors de la fonte des scories, être plus grande que lors de la fusion des minerais.

Outre de l'étain et des scories, le travail des scories fournit aussi les alliages d'étain et de fer mentionnés précédemment (p. 394).

La composition d'une scorie de la fonte des scories à Schlaggenwald, en Bohême, est mise en évidence par l'analyse suivante, due à *Lill*¹ :

| | |
|----------------------------------|-------|
| Acide silicique | 24,06 |
| Acide tungstique | 24,33 |
| Bioxyde d'étain | 10,41 |
| Protoxyde de fer | 20,75 |
| Protoxyde de manganèse | 5,64 |
| Alumine | 9,00 |
| Chaux | 3,50 |
| Magnésie | 0,37 |

Une scorie provenant de la deuxième fusion des scories à Altenwald, en Saxe, offrait, d'après *Berthier*, la composition suivante :

| | |
|----------------------------------|------|
| Acide silicique | 27,5 |
| Bioxyde d'étain | 6,3 |
| Acide tungstique | 3,0 |
| Protoxyde de fer | 48,2 |
| Protoxyde de manganèse | 1,5 |
| Chaux | 3,4 |
| Magnésie | 1,6 |
| Alumine | 8,5 |

¹ *Jahrbuch der K. K. Berg-Akademien*, t. XIII, p. 64.

A Banca, la scorie résultant de la fusion des minerais est fondue immédiatement après celle-ci avec des déchets stannifères dans les fours de *Vlandeeren*, décrits précédemment.

On a fondu, par exemple ¹, en 12 heures dans deux de ces fours :

| | |
|---------|--|
| 82,75 | kilogr. de déchets d'étain secs, |
| 922,75 | » de déchets d'étain humides avec 5,51 p. 100 d'humidité, |
| 5580,35 | » de scories pulvérisées avec 5,51 p. 100 d'humidité, |
| 3433,00 | » de scories grossièrement concassées avec 3,44 p. 100 d'humidité. |

On a obtenu, avec une dépense de 3138,4 kilogr. de charbon de bois, 2433,85 kilogr. d'étain (78 blocs).

La scorie résultant de cette première fusion fut refondue dans les mêmes fours avec des déchets d'étain pour étain et une troisième scorie. Le lit de fusion offrait la composition suivante :

| | |
|--------|--|
| 3 | kilogr. de déchets d'étain secs, |
| 42,5 | » de déchets d'étain humides, avec 1,7 p. 100 d'humidité, |
| 509,34 | » de scories pulvérisées humides, avec 20,35 p. 100 d'humidité, |
| 484,00 | » de scories grossièrement concassées, avec 2,6 p. 100 d'humidité, |

et on a obtenu 105 kilogr. d'étain.

La troisième scorie résultant de ce traitement fut de nouveau fondue pour étain. On retira de

| | |
|--------|--|
| 4 | kilogr. de déchets d'étain secs, |
| 23,3 | » de déchets d'étain humides, |
| 185,85 | » de scories pulvérisées, avec 6,25 p. 100 d'humidité, |
| 258,35 | » de scories grossièrement concassées, avec 9 p. 100 d'humidité, |

215,9 kilogr. d'étain.

La scorie obtenue dans ce traitement fut pulvérisée et enrichie par lavage. La scorie enrichie fut fondue pour étain dans de petits fours avec des déchets d'étain et des scories riches également enrichies des fusions précédentes. La scorie résultant de cette fusion fut enrichie après pulvérisation et refondue. Les nouvelles scories ainsi obtenues furent rejetées, bien qu'elles contiennent encore de l'étain.

Il a déjà été question précédemment (p. 394) d'alliages d'étain et de fer, qui se produisent aussi bien lors de la fonte des minerais que lors de celle des scories. Ces alliages sont ajoutés lors de la fusion des scories, surtout lors de la seconde fusion; avant de les fondre, on les grille quelquefois entre des charbons et on les refroidit ensuite rapidement.

Les *crasses*, qui se produisent lors de la coulée de l'étain sont ajoutées lors de la fonte des minerais ou des scories.

Les *poussières* ou *fumées* et les *cadmies* sont également fondues avec les scories. Avant la fonte, elles sont ordinairement soumises à un lavage.

¹ Neeb, in *Jaarboek van het Mijnwezen in Nederlandsch Oost-India*, 1878, 2^e partie, p. 29 à 99.

2. a. Raffinage de l'étain.

L'étain, préparé comme il vient d'être dit, appelé *étain brut* ou *étain d'œuvre*, n'est pas dans la plupart des cas encore pur ; il renferme différents métaux, du fer, du cuivre, du plomb, de l'antimoine et de l'arsenic, qui exercent une influence fâcheuse sur ses précieuses qualités. C'est pour cela qu'il doit être débarassé de ces corps par un procédé d'épuration, dit *raffinage*. Cette épuration consiste soit en une liquation de l'étain, soit en une liquation, suivie d'un perchage ou d'une agitation (*tossing*), soit seulement, lorsqu'on a affaire à un métal très pur (Banca), en un perchage.

Dans la liquation, l'étain pur se sépare par fusion, tandis que les impuretés plus difficilement fusibles que l'étain restent sous forme d'alliages, nommés *épines* de liquation. Dans le perchage et l'agitation, les particules de l'étain fondu sont mises en contact avec l'air, qui sépare sous forme d'oxydes les éléments facilement oxydables.

L'épuration de l'étain par liquation seule est pratiquée en Saxe et en Bohême, tandis que l'épuration par liquation et perchage est usitée en Angleterre.

Raffinage de l'étain par liquation.

Le raffinage de l'étain par liquation (appelé en Allemagne *Pauschen*, *Saigern* ou *Flössen*) est effectué immédiatement après que le métal a été percé de l'avant-creuset dans le bassin de coulée. L'appareil employé dans ce but est appelé *aire* ou *table de raffinage* ou de liquation (*Pausch heerd*). C'est une plaque de fonte inclinée, cannelée et revêtue d'argile, longue de 1 m. 10 et large de 70 cm., qui repose sur une maçonnerie et à l'extrémité inférieure de laquelle se trouve un creuset en fonte. Au moment du travail, cette table est recouverte d'une couche de charbons ardents. L'étain est puisé avec des cuillères dans le bassin de coulée et versé sur les charbons. Il laisse les métaux difficilement fusibles sur ces derniers, coule sur la table inclinée et se rassemble à l'extrémité inférieure de la table, d'où il tombe dans le creuset rempli de charbons ardents. Il est ensuite puisé dans le creuset et de nouveau versé sur l'aire de raffinage. On fait ainsi couler l'étain sur celle-ci, jusqu'à ce qu'il n'y laisse plus de résidus. Les masses qui se trouvent sur l'aire sont ensuite réunies, puis brisées sur celle-ci avec des maillets en bois. Une partie de l'étain est ainsi expulsée et coule sur l'aire pour venir tomber dans le creuset, tandis que les alliages difficilement fusibles, les épines de liquation, restent sur la sole.

On laisse refroidir l'étain rassemblé dans le creuset, jusqu'à ce qu'il offre une surface miroitante de couleur bleuâtre et ensuite on procède à sa coulée. On le verse soit dans des moules, soit sur une plaque de cuivre horizontale lisse et polie, de 1 m. 26 à 1 m. 57 de longueur, 63 cm. de largeur et 7 mm. d'épaisseur. Dans les moules, il reçoit la forme de baguettes ou de lingots. Sur les plaques de cuivre, il prend la forme de plaques de 2 à 3 mm. d'épaisseur. Après leur refroidissement, celles-ci sont enroulées et ensuite battues à l'aide de maillets en bois. L'étain ainsi enroulé porte le nom d'*étain en rouleaux* ou en *balles*.

Les épines de liquation consistent essentiellement en un alliage d'étain et de fer, avec des quantités variables de tungstène et de cuivre. Elles sont ordinairement ajoutées lors de la fonte des scories.

La composition des épines de liquation d'Altenwald est mise en évidence par les deux analyses suivantes, dues à *Lampadius* (I) et à *Berthier* (II) :

| | I. | II. |
|---------------------|-------|-------|
| Etain. | 68,13 | 72,52 |
| Fer. | 25,49 | 26,44 |
| Tungstène | 5,14 | 1,04 |
| Cuivre | 0,74 | — |

Raffinage de l'étain d'après le procédé anglais.

Le procédé anglais de raffinage consiste en une liquation de l'étain dans des fours à réverbère, suivie d'un perchage (*poling*) ou d'une agitation (*tossing*).

On se sert comme four à réverbère pour la liquation du four employé pour la fonte des minerais ou d'un four disposé comme ce dernier. La charge en étain dans un pareil four s'élève à 6-7 tonnes. L'étain est fondu lentement et il s'écoule par le canal de coulée du four dans une chaudière en fonte placée devant ce dernier, tandis que les métaux difficilement fusibles restent avec une certaine quantité d'étain sur la sole du four. (La chaudière est désignée par II dans la figure 302.) A mesure que l'étain s'écoule de la sole, on ajoute de nouveaux lingots d'étain. Lorsque, des masses qui se trouvent sur la sole, il ne s'écoule plus d'étain, on élève suffisamment la température pour que les masses fondent et s'écoulent par le canal de coulée dans une chaudière particulière. Au fond de cette dernière se déposent sous la forme d'un alliage d'étain les métaux difficilement fusibles, tandis que par dessus se rassemble de l'étain, contenant encore de petites quantités d'arsenic, de soufre et de fer. L'étain est versé dans des moules et, dès qu'il y en a une quantité suffisante, il est soumis à une nouvelle liquation. Les épines de liquation sont de nouveau liquatées avec les résidus qui restent encore dans le four à réverbère et elles sont ensuite ajoutées lors de la fonte des scories pour étain, ou bien rejetées.

L'étain (6 à 7 tonnes) rassemblé dans la chaudière, qui est maintenue à une haute température au moyen d'un feu intense entretenu sous ce vase, est soumis au perchage, plus rarement à l'agitation. Le perchage consiste à enfoncer dans le bain métallique une tige de bois vert. Les gaz qui se dégagent du bois (dont la partie plongée dans le bain métallique est soumise à une distillation sèche) produisent dans le bain un mouvement tumultueux, un bouillonnement, qui a pour effet de mettre ses différentes particules en contact avec l'air. Les métaux étrangers et une certaine quantité d'étain sont oxydés. Les oxydes se rassemblent à la surface du bain métallique sous la forme d'une masse écumeuse, dite *écume de perchage*.

La durée du perchage dépend de la pureté de l'étain que l'on veut obtenir. Si l'on doit préparer des sortes d'étain pures, on prolonge le perchage pendant plusieurs heures. L'opération est arrêtée lorsque la surface du bain métallique (après enlèvement d'une partie de l'écume) paraît pure et brillante. On laisse ensuite reposer pendant quelque temps encore le bain métallique (pendant 1 heure), afin de permettre aux métaux lourds qui se trouvent encore dans l'étain, surtout le fer et le cuivre, de se déposer dans sa partie inférieure. On enlève ensuite l'écume de perchage et l'on procède au puisage de l'étain. Les parties supérieures du bain métallique sont les plus pures, tandis que les couches

inférieures donnent un étain de qualité ordinaire. Ce dernier est ordinairement encore liquaté et perché.

L'étain des couches supérieures est livré au commerce, soit en blocs, soit en grains. Il est désigné sous le nom de *refined tin* — étain raffiné, et dans le premier cas il porte le nom de *block tin* — étain en blocs, dans le second celui de *grain tin* — étain en grains ou en larmes. L'étain de deuxième qualité, qui provient des couches inférieures du bain métallique ou a été obtenu après un court perchage de ce dernier, est appelé *common tin* — étain commun.

L'étain en grains est préparé avec l'étain en blocs le plus pur de la manière suivante : Ce dernier est chauffé jusqu'à la température de 200°, à laquelle il devient cassant, et il est ensuite cassé à l'aide d'un lourd marteau; on peut aussi fondre le métal en blocs et faire couler la masse fondue, d'un mètre de hauteur, sur une pierre plate. L'étain en grains est surtout employé dans la teinture.

Le perchage est quelquefois remplacé en Angleterre par l'agitation du bain métallique (*tossing*), qui est pratiquée de la manière suivante : Les ouvriers puisent sans interruption à l'aide de cuillers les masses qui se trouvent dans la chaudière et l'y laissent ensuite retomber d'une certaine hauteur. Les différentes particules du bain métallique sont également mises de cette façon en contact avec l'air. On obtient par ce procédé les mêmes produits qu'à l'aide du perchage.

Le raffinage de 6 à 7 tonnes d'étain exige 5 à 7 heures, dont 1/2 heure à 1 heure pour la liquation, 3 à 5 heures pour le perchage suivant la pureté de l'étain et 1 heure pour le dépôt et le puisage.

La purification de l'étain par perchage seul, immédiatement après la coulée, n'est pratiquée que lorsque le métal est très-pur. Elle est effectuée de la même manière que le perchage de l'étain liquaté.

Purification de l'étain par filtration.

Les différents procédés que l'on a proposés en vue de la purification de l'étain par filtration ne semblent pas jusqu'à présent avoir été appliqués.

La première méthode de ce genre, proposée par *Lampadius*, consistait à filtrer l'étain à travers du sable quartzeux préalablement chauffé ou des scories pulvérisées. Mais elle ne donna pas de résultats favorables.

Curter a proposé un filtre formé de lames minces de tôle étamée d'environ 15 cm. de longueur et 10 cm. de largeur. 500 de ces lames étaient fixées à l'aide de coins dans un cadre carré et ce dernier dans l'ouverture de fond de grandeur correspondante d'un creuset en graphite de Passau. Lorsqu'on versait de l'étain fondu sur ce filtre, la couche d'étain recouvrant les lames de tôle se liquéfiait et il s'écoulait par le filtre de l'étain très-pur, tandis qu'il restait sur ce dernier une masse pâteuse composée d'arsenic, de cuivre, de fer et d'étain.

Cette méthode n'a point été appliquée dans la pratique, pas plus que celle de *Leichsenring*, qui consiste à faire passer l'étain à travers un filtre formé d'une toile de fer à mailles fines et faite avec de gros fil.

Produits du raffinage de l'étain.

Les produits du raffinage de l'étain sont : l'étain raffiné, les épines de liquation et l'écume du perchage.

La composition de différentes sortes d'étain pur est mise en évidence par les analyses suivantes :

| | Étain de Saxe ¹ | |
|------------------|----------------------------|--------------|
| | En rouleaux | En baguettes |
| Étain | 99,76 | 99,93 |
| Cuivre | — | — |
| Fer. | 0,04 | 0,06 |
| Arsenic. | traces | traces |

| | Étain de Schlaggenwald ² | |
|------------------|-------------------------------------|--------|
| | En rouleaux | Fin |
| Étain | 99,66 | 99,594 |
| Cuivre | 0,16 | 0,406 |
| Fer. | 0,06 | traces |
| Arsenic. | traces | traces |

L'étain de Banca est très pur et c'est pour cela qu'il n'est pas raffiné.

| | Étain de Banca | |
|------------------|----------------|-------|
| | I. | II. |
| Étain | 99,961 | 99,99 |
| Fer. | 0,019 | 0,20 |
| Plomb | 0,014 | — |
| Cuivre | 0,006 | — |

| | Étain anglais | | |
|-----------------|---------------|--------|--------|
| | I. | II. | III. |
| Étain | 99,76 | 98,64 | 99,73 |
| Fer | traces | traces | 0,13 |
| Plomb. | — | 0,20 | — |
| Cuivre. | 0,24 | 1,16 | traces |

| | Étain de Piriac (Loire-Inférieure) | | |
|-----------------|------------------------------------|------|------|
| | I. | II. | III. |
| Étain | 99,50 | 97,0 | 95,0 |
| Fer | traces | 2,8 | 1,2 |
| Plomb. | 0,20 | — | 3,0 |

Les impuretés contenues dans l'étain de Banca (qui n'est pas raffiné à cause de sa pureté) provenant de six districts différents sont indiquées par les analyses suivantes ³ :

| | Djebaes | Blinjoe | Soengeiliat | Pang-kalpinang | Morawang | Soengeislan |
|-------------------|---------|---------|-------------|----------------|----------|-------------|
| Fer. | 0,0087 | 0,0175 | 0,0060 | 0,0060 | 0,0070 | 0,0196 |
| Plomb | — | traces | — | — | — | — |
| Soufre | 0,0099 | 0,0030 | 0,0040 | 0,0027 | 0,0090 | 0,0029 |
| Charbon | traces | traces | traces | traces | traces | traces |

¹ Löwe, *Jahrbuch der K. K. Berg-Akademie*, t. XIII, p. 63 et 64.

² *Ibid.*

³ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1875, p. 454.

2.b. Traitement des déchets du raffinage.

Les déchets donnés par le raffinage de l'étain sont des épines de liquation, des crasses et des écumes de perchage.

Les épines de liquation obtenues lors du raffinage de l'étain sur l'aire de liquation sont ajoutées lors de la fonte des scories.

Les résidus de la liquation de l'étain au four à réverbère sont liquéfiés dans ce four et ensuite percés dans une petite chaudière, au fond de laquelle se dépose un alliage difficilement fusible contenant de l'étain. Cet alliage étant chauffé à une plus haute température est soumis à une liquation dans le four à réverbère, opération dans laquelle une partie de l'étain ressure, tandis qu'il reste dans le four un alliage difficilement fusible, désigné en Angleterre sous le nom de *hard-head* (tête dure). Ce dernier, s'il contient de grandes quantités d'arsenic, n'est pas ultérieurement traité pour étain ; dans le cas contraire, il est ajouté lors de la fonte des scories. Un pareil alliage contenant de l'arsenic a été trouvé composé comme il suit :

| | |
|-------------------|-------|
| Fer. | 62,50 |
| Etain | 17,25 |
| Arsenic | 19,02 |
| Soufre. | 1,26 |

Les écumes de perchage, qui se composent d'oxydes de métaux étrangers et d'une grande quantité de bioxyde d'étain et d'étain métallique sont fondues avec du charbon, au four à réverbère. On obtient de l'étain et une scorie noire, qui contient disséminées dans sa masse des grenailles d'étain. Les couches supérieures de l'étain qui se rassemble dans le creuset sont livrées au commerce ; les couches inférieures sont liquatées et perchées. La scorie qui, outre les grenailles d'étain disséminées dans sa masse, ne contient que 0,5 p. 100 d'étain chimiquement combiné, est d'abord broyée, puis les grenailles en sont enlevées par klabaige et elle est ensuite rejetée.

3. Extraction de l'étain des crasses et autres déchets.

Parmi les crasses contenant de l'étain, nous devons mentionner les crasses de la refonte de l'étain, dites cendres d'étain, et les crasses stannifères ou abzugs du raffinage du plomb d'œuvre.

Parmi les autres déchets, nous mentionnerons les déchets de fer-blanc.

Les crasses de la refonte de l'étain sont ajoutées lors de la fusion des minerais ou du raffinage de l'étain. Si les crasses sont en grande quantité, elles sont fondues seules dans des fours à cuve ou à réverbère. La scorie produite est bocardée et lavée en vue de l'extraction des grenailles d'étain qu'elle renferme.

Pour la fonte au four à réverbère, les crasses sont agglomérées en morceaux qui sont d'abord liquatés dans le four. Le résidu de cette liquation est séparé par tamisage de la partie pulvérulente et ensuite fondu dans un petit four à réverbère avec sole en sable. L'étain obtenu porte le nom d'*étain de cendres*. La scorie est bocardée et lavée. Après séparation des grenailles d'étain par tamisage, la scorie enrichie est fondue.

A *Freiberg*, on traite des minerais de plomb stannifères. L'étain se rassemble dans le plomb argentifère. On obtient l'étain, lors de la coupellation du plomb, dans les premiers *abzugs* difficilement fusibles. Ces derniers sont traités pour plomb stannifère, d'après un procédé indiqué par *Plattner*¹.

Les abzugs stannifères offrent la composition suivante :

| | |
|-----------------------------|-------|
| Oxyde de plomb | 70,35 |
| Bioxyde d'étain | 12,53 |
| Acide antimonique | 12,50 |
| Acide arsénique | 4,73 |
| Bioxyde de cuivre | 0,61 |
| Argent | 0,25 |

Ils sont d'abord traités dans un four de raffinage à réverbère, avec 5 p. 100 de charbon réducteur, pour plomb d'œuvre et abstrich sans argent. On passe par jour dans la sole excavée, longue de 2 m. 50, large de 2 m. 40 et profonde de 50 cm., 4 tonnes d'abzugs. La dépense en combustible pour 100 parties d'abzugs s'élève 12,5 parties de houille et 7,5 parties de lignite. 100 parties d'abzugs donnent 46 parties de plomb d'œuvre avec 0,4 p. 100 d'argent et 53 parties d'abzugs désargentés. Ceux-ci contiennent pour 100, en moyenne :

| | |
|---------------------|------|
| Plomb | 58,0 |
| Étain | 11,5 |
| Antimoine | 14,5 |
| Arsenic | 7,0 |
| Cuivre | 0,2 |

Ces abzugs désargentés sont révivifiés dans des fours à cuve, avec 150 p. 100 de scories et une dépense en coke de 25 p. 100, pour plomb stanneux tenant 11,8 p. 100 d'étain, 10,3 p. 100 d'antimoine et 3,5 p. 100 d'arsenic. Ce premier plomb stanneux de révivification est traité par fusion oxydante, par charges de 2 tonnes, dans le four de raffinage (largeur de la sole 1 m. 75, longueur 3 m. 50 et profondeur 35 cm.) pour abstrich stannifère et plomb antimonial tenant 15 p. 100 d'antimoine. L'abstrich stannifère, qui se sépare dans cette opération et est nommé *première poudre stanneuse*, ne fond pas et offre à cause du plomb qu'il renferme une couleur jaune. Il présente la composition suivante :

| | |
|---------------------|--------------|
| Plomb | 68,83 p. 100 |
| Étain | 10,35 » |
| Antimoine | 11,89 » |
| Arsenic | 3,00 » |
| Cuivre | 0,56 » |

On traite en 24 heures 3,5 tonnes de plomb stanneux de révivification et on consomme pour 100 parties de ce dernier 20 parties de houille et 15 parties de lignite.

La *première poudre stanneuse* est fondue dans le four à cuve pour *deuxième plomb stanneux de révivification* avec 200 p. 100 de scories du même travail ou

¹ *Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen in Sachsen*, 1883.

avec des scories de la première révivification du plomb stanneux et une dépense en coke de 60 p. 100. On passe par jour dans un four 7,5 tonnes de poudre stanneuse. Le deuxième plomb stanneux de révivification est traité par fusion oxydante dans le four à réverbère pour *plomb antimonial*, tenant 18 p. 100 d'antimoine, 1 p. 100 d'arsenic et 0,5 p. 100 d'étain, et *deuxième poudre stanneuse*. Cette dernière contient :

| | |
|--------------------|----------------------|
| Plomb. | 44,74 à 49,86 p. 100 |
| Etain | 27,59 » 24,28 » |
| Antimoine. | 13,22 » 11,97 » |
| Cuivre | 0,95 » 0,48 » |
| Arsenic. | 2,72 » 0,95 » |

La deuxième poudre stanneuse est fondue pour *plomb stanneux* dans des fours à bassin à deux tuyères, hauts de 2 m. 30, larges de 60 cm. du côté des tuyères, de 40 cm. du côté antérieur, les deux autres côtés ayant 50 cm. de longueur ; les charges se composent de 12,5 kilogr. de poudre stanneuse et de 2,5 kilogr. de coke. On passe par jour dans le four 1,75 tonne de poudre stanneuse, la pression du vent étant de 15 mm. de mercure et le diamètre des buses étant égal à 20 mm. Après sa refonte dans des chaudières en fer et l'enlèvement des écumes cuprifères, le plomb stanneux contient :

| | |
|--------------------|-----------|
| Etain | 33 p. 100 |
| Antimoine. | 14 » |
| Arsenic. | 1 » |

La scorie résultant de la fonte de la poudre stanneuse contient de grandes quantités d'étain aussi bien à l'état de mélange mécanique (15 p. 100 de grenailles d'étain) qu'à l'état de combinaison chimique.

Elle offre la composition suivante :

| | |
|---------------------------------|--------------|
| Acide silicique | 28,65 p. 100 |
| Bioxyde d'étain. | 20,40 » |
| Oxyde de plomb. | 5,81 » |
| Bioxyde de cuivre. | 0,15 » |
| Protoxyde de fer. | 26,61 » |
| Protoxyde de manganèse. | 0,37 » |
| Oxyde de zinc. | 0,70 » |
| Alumine | 12,00 » |
| Chaux | 3,15 » |
| Magnésie. | 0,79 » |
| Soufre | 0,08 » |

Cette scorie est fondue sans additions dans un four à cuve, avec 20 p. 100 de coke, pour *plomb stanneux de scorie*, qui contient :

| | |
|---------------------|-------------|
| Etain. | 32,6 p. 100 |
| Antimoine | 14,6 » |
| Arsenic. | 0,7 » |

Les scories rejetables résultant de cette fusion renferment :

| | I. | II. |
|----------------------------|--------------|-------------|
| Acide silicique. | 29,82 p. 100 | 30,8 p. 100 |
| Bioxyde d'étain | 5,30 » | 8,8 » |
| Oxyde de plomb. | 1,54 » | 1,7 » |
| Bioxyde de cuivre. | 0,18 » | — |

Le plomb stanneux de scorie, de même que le plomb stanneux, est refondu dans des chaudières en fer et est ensuite, comme ce dernier, livré au commerce.

Les *déchets de fer blanc*, qui contiennent 3 à 9 p. 100 d'étain, sont dans la plupart des cas traités pour étain à l'aide de la voie humide. Des procédés par voie sèche ont été indiqués par *Gutensohn*, *Laroque* et *Edmunds*.

Gutensohn chauffe les déchets avec du sable dans des cylindres rotatifs ; l'étain est ainsi séparé par fusion sous la forme de petits grains, qu'il isole du sable par lamisage.

Laroque chauffe les déchets avec du charbon de bois pulvérisé et 0,5 p. 100 de sel marin dans une chaudière, qui, à moitié de sa hauteur, est munie d'un diaphragme perforé. La partie supérieure de la chaudière est chauffée au rouge, tandis que la partie inférieure qui se trouve au-dessous du diaphragme est refroidie avec de l'eau. L'étain fond dans la moitié supérieure du vase et coule par les trous du diaphragme dans la partie inférieure où il se rassemble.

Edmunds emploie des turbines au centre desquelles se trouve un foyer. Les globules d'étain séparés par fusion sont projetés à travers le tamis de l'appareil et se rassemblent dans l'espace annulaire entourant les turbines.

II — Extraction de l'étain par voie humide.

On emploie la voie humide pour l'extraction de l'étain des déchets de fer-blanc et des eaux résiduelles stannifères des teintureriers, ainsi que pour la préparation de sels d'étain. On a aussi tenté de raffiner l'étain par voie humide.

Il a été proposé pour l'extraction de l'étain des déchets de fer-blanc toute une série de méthodes, parmi lesquelles nous ne pouvons mentionner ici que les plus importantes.

Muir dissout l'étain des déchets de fer blanc au moyen d'acide chlorhydrique et il le précipite de la dissolution par le zinc, en faisant passer dans celle-ci un courant de vapeur d'eau. Au moyen d'un lait de chaux, on précipite ensuite du liquide d'abord le zinc, puis le fer.

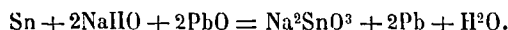
*Schultze*¹ traite les déchets de fer-blanc par une solution acidifiée de perchlorure de fer et, afin de saturer la solution de protoxyde d'étain et de protoxyde de fer, il la filtre sur un mélange d'oxyde d'étain et de peroxyde de fer, après quoi il précipite l'étain par le fer. Ce dernier métal ne précipite l'étain que de solutions complètement neutres et le contenant sous forme de protoxyde.

Moulin et *Dolé* font agir sur le fer-blanc placé dans une chambre de l'acide chlorhydrique gazeux, jusqu'à ce que le fer soit attaqué par ce dernier. Les sels produits sont dissous par lixiviation avec de l'eau et l'étain est précipité de la dissolution au moyen de zinc. Le précipité est lavé à l'acide sulfurique étendu, desséché, refondu et coulé dans des moules.

¹ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1894, p. 208.

Si l'on veut préparer le produit désigné sous le nom d'*argent*, lequel est employé dans l'impression des tissus et pour la préparation du papier d'argent, on précipite l'étain de la solution acidifiée d'un sel d'étain au moyen de feuilles de zinc. L'étain spongieux obtenu est lavé, desséché, broyé avec de l'eau en une poudre fine et ensuite l'évigué sur un tamis en crin ou en soie ¹.

Reineck'en-Pöngsen et *Kopp* traitent les déchets de fer-blanc dans des cylindres rotatifs par une lessive de soude, de l'oxyde de plomb et de la vapeur d'eau. Il se forme alors du stannate de sodium et il se sépare du plomb, d'après l'équation :



La solution de stannate de sodium est évaporée et le résidu est livré au commerce sous le nom de sel d'apprêt, ou bien de la dissolution on précipite, par un courant d'acide carbonique, l'étain sous forme de bioxyde et on fond ce dernier avec de la craie et du charbon dans un four à réverbère ².

Le plomb séparé à l'état spongieux est transformé en oxyde par chauffage au contact de l'air et employé dans une nouvelle opération.

On a aussi proposé de traiter les déchets de fer blanc par le mercure dans des cylindres rotatifs et de séparer ensuite le mercure par distillation de l'amalgame obtenu.

Thomas Guy Hunter ³ propose de traiter les déchets de fer blanc par une solution chaude de sulfate de cuivre ; l'étain serait ainsi dissous sous forme de sulfate, tandis que le cuivre est précipité à l'état métallique. Dès que l'étain est dissous et que le fer apparaît, il faut précipiter l'étain de la dissolution à l'état métallique au moyen de fer, qui est alors transformé en ferro-sulfate. On fond ensuite ensemble en un alliage les précipités métalliques ainsi obtenus ou on les sépare d'après les méthodes connues.

Des méthodes ont été aussi proposées pour la préparation des sels de l'étain avec les déchets de fer blanc.

Pour préparer du *bichlorure d'étain*, on traite, à Uetikon ⁴, sur le lac de Zurich, des déchets de fer blanc par du chlore gazeux sec. L'opération est effectuée dans un cylindre en fer vertical (de 4 m. de hauteur et 1 m. de diamètre), qui est muni d'une grille au-dessus de son fond. Sur cette grille reposent les déchets, tandis que le chlore est introduit par le fond du cylindre. Le chlore transforme l'étain en tétrachlorure, qui se rassemble sous la forme d'un liquide fumant dans une bouteille placée au-dessous du cylindre. Du liquide, on précipite, en y ajoutant de l'eau avec précaution, du bichlorure d'étain solide, qui est livré tel quel au commerce et trouve emploi dans les teintureries.

Donath fait bouillir les déchets avec une lessive de soude concentrée et du peroxyde de manganèse, et du stannate de sodium obtenu il précipite l'acide stannique par l'acide acétique.

Scheurer-Kestner prépare du stannate de sodium en humectant les déchets au contact de l'air avec une lessive de soude à 18-20° B.

Carez fait agir sur les déchets à la température de 50-60° la solution à 30° B. d'un polysulfure alcalin, mélangée avec du chlorure d'ammonium. Le plomb qui

¹ Mullerus, in *Chemiker-Zeitung*, 1891, n° 64.

² *Der Maschinenbauer*, 1879, p. 80.

³ Brevet allemand, cl. 40, n° 78344, du 3 janvier 1864.

⁴ Lunge, *Bericht über die chem. Industrie auf der Schweizer Landes-Ausstellung in Zürich*, 1884, p. 29.

peut être présent se sépare alors sous forme de sulfure, tandis que l'étain entre en dissolution et est séparé à l'état de sulfure par l'acide chlorhydrique.

Lambotte expose les déchets, à 100°, à un courant de chlore mélangé d'air et il condense les vapeurs de bichlorure d'étain qui se dégagent ou il les dirige dans une solution étendue de bichlorure d'étain.

*Künzel*¹ traite les déchets par l'acide chlorhydrique ou azotique, puis il précipite l'étain de la solution au moyen de zinc, il dissout ensuite dans l'acide chlorhydrique le précipité d'étain spongieux obtenu et il laisse le bichlorure d'étain se séparer de la solution par cristallisation. Les résidus sont traités pour sulfate de protoxyde de fer ou fer.

L'étain est précipité des *eaux résiduelles des teintureriers* par des grenailles ou de la poudre de zinc. L'éponge d'étain obtenue est desséchée et fondue au rouge blanc avec du borax. Le zinc se volatilise pendant la fusion.

Purification de l'étain par voie humide.

La purification de l'étain par voie humide est très coûteuse et ne peut par suite trouver emploi que dans des cas exceptionnels, par exemple lorsqu'on a l'intention d'obtenir des préparations d'étain avec de l'étain pur. Elle consiste à dissoudre dans l'acide chlorhydrique l'étain préalablement granulé, opération dans laquelle, tant qu'il y a de l'étain en excès, les éléments qui altèrent la pureté du métal restent en majeure partie dans le résidu. De la solution de protochlorure d'étain obtenue, on précipite l'étain par le zinc. L'étain séparé à l'état spongieux est lavé à l'acide chlorhydrique étendu et à l'eau.

III. — Extraction de l'étain par voie électrométallurgique.

Jusqu'à présent, il n'a été proposé, pour l'extraction de l'étain des minerais et des scories par voie électrométallurgique, que des méthodes qui semblent n'avoir que peu chance d'être appliquées. Pour l'extraction de l'étain des déchets de fer blanc par la voie en question et pour le raffinage de l'étain on a également indiqué des procédés qui paraissent avoir plus d'avenir que ceux qui ont été proposés pour le traitement des minerais et des scories.

Des méthodes pour le *traitement des minerais* ont été indiquées par *Burghardt*² et par *Vortmann* et *Spitzer*³.

Le procédé de *Burghardt* consiste à fondre avec un excès de soude caustique le minerai réduit en poudre fine, puis à dissoudre le stannate de sodium formé par lixiviation de la masse fondue avec de l'eau et à séparer ensuite l'étain de la solution au moyen du courant électrique. On emploie comme anodes des plaques de tôle, comme cathodes des plaques d'étain, de fer ou de tout autre métal.

Pendant l'électrolyse, le liquide doit être chauffé à 60°. En présence d'arsenic, d'antimoine et de soufre les minerais doivent être grillés avant la fusion avec de la soude caustique. Suivant *Borchers*⁴, le courant est rapidement interrompu par

¹ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1894, p. 57.

² Brevet allemand n° 49682, du 1^{er} juillet 1889.

³ Brevet allemand n° 73826, du 14 septembre 1893.

⁴ *Elektrometallurgie*, 1891, p. 154.

suite du dépôt d'oxydes de l'étain sur les plaques anodes. C'est pour cela qu'il regarde comme impossible d'extraire avantageusement de l'étain par le moyen en question.

Le procédé proposé par *Vortmann* et *Spitzer* consiste à transformer l'étain des minerais sans soufre (et des déchets) en sulfostannate de sodium par chauffage avec trois parties d'un mélange de soufre et de sel de soude (1 partie de soufre pour 2 parties de sel de soude). La solution du sulfostannate préalablement additionnée de combinaisons ammoniacales est électrolysée entre des anodes en plomb et des cathodes en tôle de cuivre étamée.

D'après *Borchers*¹, la préparation en grand du sulfostannate de sodium d'après ce procédé présente de grandes difficultés, car il n'existe pas de vases qui puissent résister à la matière en fusion, et la préparation du corps en question dans des fours à réverbère entraînerait de grandes pertes en étain et nécessiterait des réparations très coûteuses.

Le procédé n'a trouvé aucun emploi.

*Shears*² a proposé la méthode suivante pour l'extraction de l'étain des scories. Les scories sont fondues avec un alcali. Le stannate alcalin ainsi obtenu est dissous par lixiviation avec de l'eau et de la solution l'étain est précipité au moyen du courant. L'acide silicique et l'alumine doivent être séparés par un lait de chaux et peuvent être employés pour fabriquer du ciment. L'alcali contenu dans la solution peut être récupéré. Si celle-ci renferme du tungstène, il faut en séparer par évaporation le tungstate alcalin.

Ce procédé n'a pas non plus trouvé emploi.

Il a été proposé pour l'extraction de l'étain des *déchets de fer-blanc* à l'aide du courant toute une série de procédés (*Keith, Gutensohn, Walbridge, Beatson, Price-Fembick, Morin, Minet, Smith, Vortmann* et *Spitzer*), dont la plupart ne semblent pas avoir été appliqués. Les électrolytes indiqués sont soit acides, soit basiques.

*Borchers*³ a proposé comme électrolyte une solution de sel marin à 12-15 p. 100 avec 3 à 5 p. 100 de stannate de sodium. A cause de la bonne conductibilité de la solution du sel marin, ce liquide serait beaucoup plus convenable que du stannate de sodium pur. En employant des densités de courant de 50 à 150 ampères par mètre carré, la tension dans le bain étant de 2 à 3 volts et l'électrolyte maintenu à la température de 40 à 50°, *Borchers* a obtenu avec des déchets de fer-blanc sans soudure un précipité métallique boueux, qui après lavage, compression et dessiccation pouvait être transformé par fusion en une masse cohérente. L'électrolyte dut pendant l'électrolyse être maintenu toujours nettement alcalin. A mesure que le bain s'enrichit en bioxyde d'étain, il faut ajouter de l'alcali. La solution devient finalement si concentrée qu'un traitement de celle-ci pour sel d'apprêt par évaporation à siccité semble plus avantageux que la continuation de l'électrolyse. *Borchers*⁴ indique, comme avantages de ce procédé, la possibilité d'éliminer complètement l'étain des déchets de fer-blanc et par suite d'obtenir des résidus de tôle purs, la possibilité d'extraire de l'étain pur exempt de fer, la possibilité d'employer des vases en fer comme cathodes et des paniers en fer pour contenir les anodes.

¹ *Traité d'électrometallurgie*, édit. française par L. Gautier, p. 345 Paris, 1896, Baudry et C^{ie}.

² Brevet anglais n° 9821, du 14 juin 1889.

³ *Elektrometallurgie*, 1891, p. 154.

⁴ *Traité d'électrometallurgie*, édit. française, p. 350.

Keith emploie comme électrolyte un mélange de solutions de soude caustique et de sel marin, qui est contenu dans une chaudière en fer. Les déchets de fer-blanc se trouvent dans un panier suspendu dans la solution et ils sont mis en communication avec le pôle positif. Les parois de la chaudière servent de cathodes.

*Beatson*¹ se sert comme électrolyte d'une solution bouillante de soude caustique, additionnée de cyanure de potassium. Les cathodes sont des plaques de fer ou les parois d'un vase en fer. Il ne faut pas oublier que le cyanure de potassium se décompose très rapidement dans une solution aqueuse bouillante. D'après un nouveau brevet², l'inventeur emploie comme électrolyte une solution d'un hydrate d'alcalin. Le précipité d'étain obtenu doit ensuite être raffiné électrolytiquement dans une solution de sel d'étain, et dans ce but l'étain est précipité sur des cylindres rotatifs se pressant réciproquement, afin d'obtenir le métal sous forme compacte.

*Price*³, comme d'autres inventeurs, emploie comme électrolyte une lessive de soude.

Walbridge se sert comme électrolyte d'une solution de soude caustique et d'azotate de sodium.

*Gutensohn*⁴, *Fenwick*⁵ et *Naef* se servent comme électrolyte de chlorure d'étain, *Changy* d'une solution de protochlorure d'étain mélangée avec du chlorure d'ammonium ou de l'acide chlorhydrique. *Raymond* emploie une solution de protochlorure d'étain à 5-6° B. acidifiée par l'acide chlorhydrique et il fait passer le courant à travers une baguette de fer placée dans le bain⁶.

Le procédé suivant, dû à *Smith*, aurait été, suivant *F. Fischer*⁷, employé dans une fabrique de Berlin et dans une fabrique anglaise. De l'acide sulfurique étendu servait d'électrolyte. Les déchets de fer-blanc, avec une teneur en étain de 3 à 6 p. 100, placés dans des paniers en bois suspendus dans le bain formaient les anodes. Comme cathodes, on employait des plaques de cuivre étamées. Les bains étaient revêtus de caoutchouc. Les anodes étaient mises en communication à l'aide de longs rubans de fer étamé, avec le fil de cuivre qui amenait le courant de la dynamo. La machine fournissait, avec une consommation de force de 7 chevaux, un courant de 240 ampères avec une force électromotrice de 15 volts. Le nombre des bains s'élevait à 8 (150 cm. × 70 cm. × 100 cm.). Les cathodes (120 cm. × 95 cm. × 1 mm. 5) étaient suspendues verticalement vis-à-vis les anodes à une distance de 10 cm.

L'électrolyte était préparé par dilution de 1 volume d'acide sulfurique à 60° avec 9 volumes d'eau.

L'étain, qui se séparait sous forme spongieuse tant que l'électrolyte était acide, mais qui devenait pulvérulent et même cristallin lorsque le bain était devenu neutre, était plus pur que l'étain ordinaire du commerce et il se dissolvait dans les acides beaucoup mieux que sous forme de grenailles. Il était traité pour sels d'étain. Dès que l'étain était éliminé de la surface du fer, ce dernier était aussi dissous et il se rassemblait en telles quantités dans l'électrolyte que celui-ci

¹ Brevet anglais n° 11067, du 18 septembre 1885.

² Brevet anglais n° 12200, de 1892.

³ Brevet anglais n° 2119, de 1884.

⁴ Brevet allemand n° 12883.

⁵ Brevet anglais n° 8988, de 1886.

⁶ *Elektrotechnische Zeitschrift*, 1892, p. 573.

⁷ *Wagner Fischer's Jahresbericht*, 1885, p. 173 ; voy. aussi Borchers, *Traité d'électro-métallurgie*, p. 346.

devait être renouvelé toutes les sept semaines. Le liquide chargé de fer était traité pour vitriol. D'après la théorie, 240 ampères devaient séparer par heure dans huit bains 4,25 kilogr. d'étain. Mais en réalité il ne se sépare que la moitié de cette quantité. Ce rendement relativement faible était dû à ce que le courant dissolvait non seulement de l'étain mais encore du fer, dès que l'étain était éliminé de la surface de ce dernier.

Vortmann et *Spitzer* ont proposé d'appliquer à l'extraction de l'étain des déchets de fer-blanc le procédé qu'ils ont indiqué pour l'extraction de l'étain des minerais. La transformation de l'étain en sulfostannate de sodium doit être produite par chauffage du fer-blanc avec la moitié de son poids du mélange de soufre et de sel de soude.

Le sulfure d'étain, tel qu'il est obtenu comme produit secondaire dans la préparation de matières colorantes organiques, doit être transformé en sulfostannate par ébullition avec des solutions des polysulfures du sodium.

L'auteur ne peut dire si l'un des procédés mentionnés a été adopté définitivement.

D'après les expériences de *A. Brand*¹, le raffinage de l'étain à l'aide du courant aurait quelque avenir. Suivant cet auteur, en employant des anodes en étain et une solution de protochlorure d'étain contenant par litre 72 grammes d'étain et 2,5 volumes p. 100 d'acide chlorhydrique concentré, la tension dans le bain s'élevait à 0,058 volt (14,8 ampères), et à 0,031 volt seulement avec 7,5 volumes p. 100 d'acide chlorhydrique. Un courant de 1 ampère sépare par heure 2 gr. 195 d'étain. Pour séparer 1 kilogr. d'étain par heure, il faut donc 455,6 ampères. La dépense de force pour l'extraction de 1 kilogr. d'étain par heure est égale à :

$$0,058 \times 455,6 = 26,424 \text{ watts,}$$

$$\text{ou à } \frac{26,424}{75 \times 0,81} = \frac{26,424}{735} \text{ chev. vap.}$$

La perte de force résultant de la conversion du travail mécanique en énergie électrique s'élève à 12 p. 100. En outre, la perte en énergie électrique par transformation en chaleur, en courants dérivés, etc., est considérée comme égale à 25 p. 100, de sorte que la dépense de travail réelle est :

$$\frac{0,058 \times 455,6}{735 \times 0,88 \times 0,75} = 0,054 \text{ chev. vap.}$$

Le cheval-heure étant calculé à 2 kilogr. de charbon, 0,11 kilogr. de charbon seraient nécessaires pour l'extraction de 1 kilogr. d'étain. Comme la principale impureté de l'étain, le fer, passe dans l'électrolyte et n'en est pas séparée, il est encore introduit dans le circuit de nouvelles quantités d'énergie électrique.

Il est à remarquer qu'avec les nouvelles machines à vapeur à haute tension, expansion et condensation la perte de force résultant de la transformation du travail mécanique en énergie électrique ne s'élève qu'à 9 p. 100, tandis que avec les nouvelles dynamos il ne se perd que 6 p. 100 de la force primitive, de sorte qu'il y a seulement une perte de force de 15 p. 100. On peut admettre que la perte de courant dans les conducteurs s'élève à 10 p. 100 et que la consommation de charbon avec les nouvelles machines à vapeur est égale à 1-1,5 kilogr. par cheval-heure. Dans ces conditions, la dépense en force et la consommation de charbon seraient donc moins élevées que celles qui sont indiquées.

¹ Dammer, *Chem. Technologie*, t. II, p. 27, 28, 384.

MÉTALLURGIE DE L'ANTIMOINE

Propriétés physiques de l'antimoine.

L'antimoine se distingue par un grand éclat et il possède une couleur blanc d'argent tirant un peu sur le bleuâtre et d'autant plus que le métal est moins pur. Précipité par le zinc de ses dissolutions, il forme une poudre noire. L'antimoine fondu présente, lorsqu'il s'est solidifié lentement, une structure grossièrement lamelleuse ; si le métal s'est au contraire refroidi rapidement, sa structure est grenue et cristalline. L'antimoine, comme ses isomorphes le bismuth, l'arsenic et le tellure, cristallise dans les formes du système hexagonal. Son poids spécifique serait entre 6,6 et 6,8. D'après *Schröder*, il s'élève à 6,697 (celui de l'eau à 4° étant 1).

L'antimoine est très cassant et il peut être facilement pulvérisé dans un mortier. Il est plus dur que le cuivre. Sa dilatation linéaire sous l'influence de la chaleur de 0 à 100° s'élève, d'après *Calvert* et *Johnson*, à 0,000985.

Il fond entre 440 (*Pictet*) et 450°. Lorsqu'il passe de l'état fondu à l'état solide, il ne présente pas d'augmentation de volume, comme c'est le cas pour le bismuth. Son point d'ébullition serait entre 1090 et 1450° (*Carnelley* et *Carleton-Williams*). Dans le vide, il bout, suivant *Demarçay*, dès la température de 292°. Au contact de l'air, il brûle en se transformant en oxydes, mais il peut être distillé dans un courant d'hydrogène.

Si on laisse de l'antimoine pur fondu se refroidir lentement et sans secousses sous une *couverture de scories*, il se forme à la surface solidifiée du métal une figure désignée sous le nom d'*étoile* (*regulus antimonii stellatus*), c'est-à-dire une figure formée de lignes saillantes rayonnées avec dessins analogues à une feuille de fougère. Tandis qu'avec les petits pains d'antimoine il n'y a qu'une seule étoile dans le milieu de la surface, les gros pains présentent de nombreuses étoiles se croisant.

L'étoile ne se produit pas sur l'antimoine pur qui ne s'est pas refroidi lentement et tranquillement sous une couche de scories, ainsi que, en général, sur le métal impur. Comme l'étoile est encore fréquemment considérée comme un signe de la pureté de l'antimoine, le métal qui en est dépourvu doit être refondu et abandonné au refroidissement dans les conditions indiquées.

Si on laisse tomber de l'antimoine fondu sur une feuille de papier, il se résout en un grand nombre de petits globules, qui brûlent avec un grand éclat.

La chaleur spécifique de l'antimoine de 0 à 100° est égale, d'après *Regnault*, à 0,0508.

La conductibilité calorifique s'élève d'après *Calvert et Johnson*, celle de l'argent étant 1000, à 213 pour l'antimoine coulé verticalement, à 192 pour l'antimoine coulé horizontalement.

La conductibilité électrique à 18°,7 est égale, d'après *Matthiessen*, à 4,29, celle de l'argent étant 100.

La pureté de l'antimoine du commerce est ordinairement altérée par de petites quantités de soufre, d'arsenic, de plomb, de cuivre et de fer, qui lui communiquent le reflet bleuâtre mentionné précédemment.

Propriétés chimiques de l'antimoine et de ses combinaisons ¹.

L'antimoine ne s'altère pas dans l'air à la température ordinaire, mais il s'y oxyde très rapidement lorsqu'il est chauffé au-dessus de son point de fusion.

Le métal séparé par réduction d'oxyde d'antimoine au moyen de charbon, en présence d'alcalis, se ternit très souvent au contact de l'air. La cause de ce phénomène est attribuée à la présence d'alcalis dans l'antimoine, parce que en pareils cas ce dernier dégage de l'hydrogène lorsqu'on l'introduit dans de l'eau.

Si on laisse tomber d'une certaine hauteur sur une plaque de l'antimoine chauffé au rouge, il se résout en nombreuses étincelles brillantes, qui brûlent en produisant une épaisse fumée blanche d'oxyde d'antimoine.

L'antimoine n'est attaqué par l'acide chlorhydrique avec dégagement d'hydrogène que s'il se trouve à l'état d'une poudre très fine.

L'acide sulfurique étendu ne l'attaque pas. L'acide sulfurique concentré bouillant le transforme, avec dégagement d'acide sulfureux, en sulfate d'oxyde d'antimoine.

L'acide azotique attaque l'antimoine et le transforme, suivant sa concentration et la température, en quantités différentes d'oxyde d'antimoine et d'antimoniate d'oxyde d'antimoine insolubles dans l'acide.

Il est facilement dissous à froid par l'eau régale, qui le convertit en pentachlorure d'antimoine.

L'antimoine est transformé lentement au rouge clair en oxyde par la vapeur d'eau.

Si l'on calcine l'antimoine avec du salpêtre et du sel de soude il détone en donnant naissance à un antimoniate alcalin. Si le salpêtre est en quantité relativement faible, il se forme aussi de l'oxyde d'antimoine.

Les métalloïdes, à l'exception du bore, du carbone et du silicium, forment des combinaisons avec l'antimoine.

Combinaison de l'antimoine avec l'hydrogène.

L'antimoine ne forme avec l'hydrogène qu'une seule combinaison, l'*hydrogène antimoné*. Ce dernier est un gaz incolore, facilement inflammable, qui brûle avec une flamme verdâtre, en dégageant une fumée blanche et se transformant en eau et oxyde d'antimoine.

¹ Il ne sera question ici que des propriétés importantes à connaître pour l'extraction de l'antimoine.

L'hydrogène antimoné prend naissance lorsque de l'hydrogène est mis en liberté en présence d'une combinaison soluble d'antimoine, en outre lorsque des alliages de l'antimoine avec les métaux alcalins sont décomposés par de l'eau et lorsque des alliages d'antimoine et de zinc sont traités par l'acide sulfurique ou chlorhydrique.

Si l'on fait passer un courant d'hydrogène antimoné à travers un tube de verre chauffé, l'antimoine se sépare dans la partie froide, sous la forme d'un enduit miroitant.

Si l'on fait passer un mélange d'hydrogène antimoné et d'hydrogène dans une solution d'azotate d'argent, il se sépare de l'argent ainsi que de l'argent antimoné noir (SbAg^3).

Combinaisons oxygénées de l'antimoine.

L'antimoine forme avec l'oxygène les combinaisons suivantes :

Trioxyde d'antimoine (Sb^2O_3),
Tétroxyde d'antimoine (Sb^2O^4) et
Pentoxyde d'antimoine (Sb^2O^5).

Au pentoxyde d'antimoine correspondent deux hydroxydes : l'acide antimonique ($\text{HSbO}^3 + 2\text{H}^2\text{O}$) et l'acide métaantimonique ($\text{H}^2\text{Sb}^2\text{O}^7$).

Trioxyde d'antimoine ou oxyde d'antimoine (Sb^2O^3).

Le trioxyde d'antimoine se produit lorsqu'on chauffe de l'antimoine ou du sulfure d'antimoine au contact de l'air. C'est une poudre blanche qui, lorsqu'on la chauffe, prend une couleur jaune, mais redevient blanche en se refroidissant. Il fond au rouge sombre en un liquide jaunâtre, qui se solidifie en une masse grise analogue à l'amiante. Il est volatil et peut être sublimé. Si on le chauffe au contact de l'air, il se transforme en antimoniate d'oxyde d'antimoine non volatil. Mis en contact avec des oxydes métalliques qui forment des combinaisons avec l'acide antimonique, ces oxydes étant finement divisés et chauffés au rouge, l'oxyde d'antimoine à l'état de vapeurs se transforme, d'après *Plattner*, en présence de l'air en acide antimonique, qui forme des antimoniates avec les oxydes métalliques.

L'oxyde d'antimoine est insoluble dans l'eau, l'acide sulfurique et l'acide azotique. Il se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique, l'acide tartrique et les alcalis caustiques.

Il fond sans se décomposer avec du sulfure d'antimoine en donnant le produit désigné sous le nom de *verre d'antimoine*.

L'oxyde d'antimoine est vénéneux, surtout à l'état de vapeurs.

Tétroxyde d'antimoine ou antimoniate d'oxyde d'antimoine (Sb^2O^4).

Le tétr oxyde d'antimoine est une poudre blanche, qui n'est ni fusible, ni volatile. Il se forme lorsqu'on chauffe au contact de l'air de l'oxyde d'antimoine (Sb^2O^3), ainsi que lorsqu'on calcine le pentoxyde d'antimoine (Sb^2O^5). Il est facilement soluble dans l'acide chlorhydrique. L'antimoniate d'oxyde d'antimoine qui dans les opérations métallurgiques se forme aux dépens de l'oxyde d'antimoine, lequel retient toujours une certaine quantité de ce dernier, est connu sous le nom de *endre d'antimoine*. Si l'on calcine celle-ci avec du charbon et des carbonates

alcalins, l'antimoine se sépare à l'état métallique. Si l'on ne calcine la cendre d'antimoine qu'avec du charbon, une grande partie de l'oxyde d'antimoine est volatilisée et il ne se sépare qu'une partie de l'antimoine à l'état métallique.

Si l'on fond de l'antimoniate d'oxyde d'antimoine en proportions convenables avec de l'antimoine métallique, il se forme de l'oxyde d'antimoine ($3\text{Sb}^2\text{O}^4 + 2\text{Sb} = 4\text{Sb}^2\text{O}^3$). En fondant de l'antimoniate d'oxyde d'antimoine avec du sulfure d'antimoine en proportions convenables, il se produit également, avec dégagement d'acide sulfureux, de l'oxyde d'antimoine, qui cependant est toujours mélangé avec des quantités plus ou moins grandes de sulfure d'antimoine. ($\text{Sb}^2\text{S}^3 + 9\text{Sb}^2\text{O}^4 = 10\text{Sb}^2\text{O}^3 + 3\text{SO}^2$). L'oxyde d'antimoine contenant du sulfure d'antimoine, qui suivant la quantité de ce dernier offre des colorations différentes, est connu sous le nom de *verre d'antimoine* et il sert pour colorer des fluors, principalement dans la préparation des pierres précieuses artificielles.

Pentoxyle d'antimoine ou anhydride antimonique (Sb^2O^5).

Le pentoxyle d'antimoine est une poudre jaune clair. On le prépare en traitant l'antimoine par l'acide azotique, évaporant à plusieurs reprises avec de l'acide azotique la poudre ainsi obtenue (laquelle se compose d'oxydes de l'antimoine et d'antimoniate d'oxyde d'antimoine) et chauffant modérément le résidu. L'anhydride antimonique est insoluble dans l'eau et l'acide azotique. Il se dissout lentement dans l'acide chlorhydrique concentré. Il se transforme par calcination en antimoniate d'oxyde d'antimoine.

A l'anhydride antimonique correspondent deux hydroxydes, qui forment deux séries de sels :

L'acide antimonique ($2\text{SbO}^3 + 2\text{H}^2\text{O}$) et

L'acide métaantimonique ($\text{H}^4\text{Sb}^2\text{O}^7$).

(On emploie l'acide antimonique, à la place de l'acide arsénique, dans la préparation du jaune et du rouge d'aniline.)

Combinaisons chlorées de l'antimoine.

L'antimoine forme avec le chlore deux combinaisons : le protochlorure ou trichlorure d'antimoine (SbCl^3) et le perchlorure ou pentachlorure d'antimoine (SbCl^5).

Le *protochlorure d'antimoine* se produit lorsqu'on fait bouillir du sulfure d'antimoine avec de l'acide chlorhydrique concentré, ainsi que lorsqu'on chauffe de l'antimoine ou du sulfure d'antimoine avec du sublimé. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique, est volatil et peut être facilement distillé. Si l'on étend avec de l'eau la solution du protochlorure d'antimoine, il se produit un précipité blanc de chlorure d'antimoine basique, dit *poudre d'Algaroth*, qui était autrefois employé comme médicament.

Le *perchlorure ou pentachlorure d'antimoine* (SbCl^5) se forme lorsqu'on fait agir le chlore sur l'antimoine : la réaction est accompagnée d'incandescence. En électrolysant une solution fortement acide de pentachlorure d'antimoine, on peut préparer, d'après *Gore*, de l'antimoine sous forme d'une poudre amorphe grise, qui contient, avec de petites quantités d'acide chlorhydrique libre, 3 à 20 p. 100 de pentachlorure d'antimoine. Ce corps fait explosion lorsqu'on le chauffe à 200°.

Combinaisons sulfurées de l'antimoine.

L'antimoine forme avec le soufre deux combinaisons :

Le trisulfure d'antimoine (Sb^3S^3) et

Le pentasulfure d'antimoine (Sb^3S^5).

Trisulfure d'antimoine (Sb^3S^3).

Le trisulfure d'antimoine existe à l'état cristallisé, ainsi qu'à l'état amorphe. A l'état cristallisé, il se rencontre dans la nature sous forme d'antimoine sulfuré ou stibine. Dans cet état, il offre une couleur noir-gris, un éclat métallique et une structure cristalline. A l'abri du contact de l'air, il fond au-dessous du rouge et se volatilise sans se décomposer au rouge blanc intense. Le trisulfure d'antimoine *amorphe* est préparé artificiellement et il présente, suivant le mode de préparation, une couleur rouge ou rouge orangé.

On obtient le trisulfure d'antimoine rouge, qui était autrefois employé comme médicament sous le nom de kermès, en faisant bouillir de l'antimoine sulfuré avec du carbonate de sodium ou de potassium. De la solution ainsi obtenue, le sulfure d'antimoine se sépare par le refroidissement sous forme d'une poudre brun-rouge. Il contient ordinairement des quantités variables d'oxyde d'antimoine libre combiné avec de la potasse ou de la soude. On obtient le sulfure d'antimoine rouge orangé sous forme d'un précipité hydraté en précipitant des solutions de sels d'antimoine par l'hydrogène sulfuré. Le *cinabre d'antimoine* est un sulfure d'antimoine rouge amorphe contenant de l'oxyde d'antimoine. On le prépare en traitant une solution de l'antimoine dans l'acide chlorhydrique par l'hyposulfite de calcium ou de sodium. Le cinabre d'antimoine est employé dans la peinture à l'huile à cause de sa couleur rouge vif.

Si l'on grille du sulfure d'antimoine au contact de l'air, il se forme, avec dégagement d'acide sulfureux, de l'oxyde d'antimoine, qui est partie volatilisé, partie converti en antimoniates d'oxyde d'antimoine non volatil. Il ne se forme pas de sulfate d'oxyde d'antimoine. A cause de la facile fusibilité du sulfure d'antimoine, le grillage de ce dernier est difficile.

Si l'on grille du sulfure d'antimoine dans la vapeur d'eau, l'accès de l'air étant limité, il se produit de l'oxyde d'antimoine en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène sulfuré. Il ne semble pas non plus dans ce cas se former de sulfate d'oxyde d'antimoine.

On peut au rouge séparer l'antimoine du sulfure d'antimoine au moyen d'hydrogène, d'hydrocarbures, de fer et de zinc. Suivant *Karsten*, le charbon séparerait également de l'antimoine du sulfure d'antimoine, mais seulement à une température supérieure à celle du point d'ébullition de l'antimoine.

Le sulfure d'antimoine est soluble dans l'acide chlorhydrique concentré bouillant, avec formation de protochlorure d'antimoine.

Si l'on traite du sulfure d'antimoine par des solutions d'alcalis caustiques, de carbonates ou de sulfures alcalins ou si on le fond avec ces corps à l'état solide, il se forme des sulfoantimonites, par exemple, d'après l'équation :



Les sulfoantimonites sont solubles dans l'eau, lorsqu'ils contiennent de grandes quantités de sulfure basique. Une grande teneur en antimoine les rend insolubles.

Le sulfure et l'oxyde d'antimoine ne se décomposent pas mutuellement, comme le sulfure et l'oxyde de plomb, mais fondent sans se décomposer en donnant le produit désigné sous le nom de *verre d'antimoine*.

Si l'on fond du sulfure d'antimoine avec de l'antimoniate d'oxyde d'antimoine ou du pentoxyde d'antimoine, il se forme, avec dégagement d'acide sulfureux, de l'oxyde d'antimoine, qui fond avec une partie du sulfure d'antimoine indécomposé, en formant également du verre d'antimoine.

Pentasulfure d'antimoine, Sb²S⁵.

Le pentasulfure d'antimoine est une poudre orangée qui est connue comme médicament sous le nom de *soufre doré d'antimoine*. On l'obtient en faisant agir de l'acide sulfurique sur des sulfoantimoniates. On prépare ces derniers en faisant bouillir de l'antimoine sulfuré avec des solutions de polysulfures alcalins ou en fondant du verre d'antimoine avec des polysulfures alcalins solides. Le sel de *Schlippe*, $\text{Na}^2\text{SbS}^4 + 9\text{H}^2\text{O}$, par exemple, est un sulfoantimoniate.

Lorsqu'on chauffe le pentasulfure d'antimoine à l'abri du contact de l'air, il se décompose en soufre et trisulfure d'antimoine.

Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique, il se transforme en protochlorure d'antimoine et il se sépare du soufre.

Le pentasulfure d'antimoine se comporte du reste comme le trisulfure. Actuellement, il est surtout employé pour la coloration en rouge et la vulcanisation du caoutchouc.

Oxysels de l'antimoine.

Parmi les oxysels de l'antimoine, le plus important est le tartrate d'antimoine et de potassium, $\text{C}^4\text{H}^4\text{K}(\text{SbO})\text{O}^6$, qui est connu comme médicament sous le nom d'émétique ou tartre stibié.

Alliages de l'antimoine.

L'antimoine s'allie avec la plupart des autres métaux et les rend cassants, s'ils sont malléables. On l'ajoute au plomb avec intention, afin de lui communiquer une plus grande dureté. Il donne au zinc un aspect analogue à celui de l'argent, ainsi qu'une dureté plus grande, et il rend son point de fusion plus élevé. C'est pour cela qu'il est aussi ajouté avec intention à ce métal.

Les alliages les plus importants de l'antimoine sont le métal des caractères d'imprimerie, formé de plomb, d'antimoine et d'étain ou de plomb et d'antimoine, le plomb aigre (plomb dur), qui est obtenu lors du traitement de minerais de plomb antimonifères et se compose de plomb et d'antimoine en proportions extrêmement variées, le métal anglais et le métal pour coussinets, qui sont surtout formés d'antimoine et d'étain, additionnés de plomb, de cuivre, de zinc, de bismuth et de nickel. Le métal anglais, qui sert pour la fabrication de théières, de cuillers, etc., contient, d'après *Ledebur*, 85 à 93 p. 100 d'étain, jusqu'à 10 p. 100 d'antimoine et 0 à 3 p. 100 de cuivre. A ces alliages appartiennent aussi le *plate pewter* et le *queens metal* (métal de la reine) des Anglais.

Minerais d'antimoine.

Le plus important des minerais d'antimoine est l'*antimoine sulfuré*, nommé aussi antimonite, stibine ou stibnite.

L'antimoine sulfuré a pour formule Sb^2S^3 ; il contient 71,77 p. 100 d'antimoine et 28,23 p. 100 de soufre. Il se rencontre aussi bien en longs cristaux prismatiques ou aciculaires du système rhomboïdal que sous forme d'agrégat fibreux ou denses formant des masses compactes ou disséminées. Dans un grand nombre de cas, il contient de l'argent et de l'or. Il renferme aussi très fréquemment de l'arsenic. L'antimoine sulfuré est ordinairement accompagné de quartz, de spath calcaire, de baryte sulfatée, de fer oxyde carbonaté ; souvent aussi il est mélangé de blende et de galène.

Il se trouve en Allemagne (Arnsberg, Erzgebirge, Fichtelgebirge, Harz), en Bohême (Milleschau, Hatc, Brodkowic, Przibram, Schönberg, Michaelsberg), en Hongrie (Kremnitz, Toplitzka, Schemnitz, Felsöbanya, Nagybanya, Dobschau, Rosenau, Gisno, Gross-Göllnitz, Magurka), en Serbie, en Bosnie (Serajewo), en France (Auvergne, Gard, Ardèche, Aude, Vendée, Lyonnais, Haute-Loire, Bouc et Septèmes près Marseille, Cantal, Corse), en Italie (Toscane), en Angleterre (Cornouailles), en Espagne (Estramadure, Badajoz), en Portugal (Oporto, Bragance), en Afrique (province de Constantine), dans l'Amérique du Nord (Canada, Arkansas, Nevada, Utah, Californie, Montana), dans l'Amérique centrale (Nicaragua), au Mexique, en Asie (Bornéo, Indes, Japon, Asie-Mineure), en Australie (Nouvelle-Galles du Sud, Victoria), dans la Nouvelle-Zélande. La majeure partie de l'antimoine sulfuré traité en Angleterre provient de Bornéo, de l'Australie et du Japon.

L'antimoine natif ne se rencontre que rarement et il n'y a pas lieu de s'en occuper comme minéral d'antimoine.

L'antimoine oxydé (antimoine blanc ou fleurs d'antimoine), Sb^2O^3 , est dimorphe. L'antimoine oxydé rhombique est appelé *valentinite* (*exitéle*), celui qui cristallise dans le système régulier porte le nom de *sénarmontite*. Il contient 83,4 p. 100 d'antimoine et 16,6 p. 100 d'oxygène. C'est un produit de la décomposition de l'antimoine sulfuré ou de l'oxydation d'antimoine métallique et il se trouve dans les parties supérieures des gisements d'antimoine. On le rencontre en grandes quantités près de Sensa et d'Haminat dans la province de Constantine (Algérie), à Bornéo et près de Sonora, au Mexique.

Les autres minerais de l'antimoine ne se rencontrent qu'en quantités relativement faibles et ne sont pas pour cette raison l'objet d'un traitement particulier. A ce groupe appartiennent *l'antimoine rouge*, *l'antimoine oxydé sulfuré* ou *pyrostilbite* ($2Sb^2S^3 + Sb^2O^3$), avec 75 p. 100 d'antimoine, 20 p. 100 de soufre et 5 p. 100 d'oxygène, qui se trouve en Toscane, à Southam dans le Canada, près de Braunsdorf en Saxe et près de Przibram en Bohême, et *l'antimoine oxydé terreux* ou *cervantite* (Sb^2O^4), qui se rencontre, par exemple, en Toscane.

L'antimoine forme en outre un élément d'un grand nombre de minerais de plomb, de cuivre et surtout d'argent, tels que la bournonite, la zinckénite, la jamesonite, la plagionite, l'hétéromorphite, le cuivre antimonial, l'argent sulfuré fragile, l'argent rouge, le nickel gris, l'argent antimonial, la miargyrite, la berthiériste, la boulangerite et les cuivres gris. La galène contient aussi fréquemment de l'antimoine.

Indépendamment des minerais, les speiss antimonifères obtenus lors du traitement de minerais de cuivre et d'argent contenant de l'antimoine, ainsi que les déchets de la liquation de l'antimoine sulfuré et de l'extraction de l'antimoine sont aussi dans quelques cas employés pour l'extraction de l'antimoine. L'anti-

moins contenu dans les minerais de plomb passe en majeure partie, lors du traitement de ces derniers, dans le plomb et est rassemblé dans le plomb dit aigre (plomb dur).

EXTRACTION DE L'ANTIMOINE

Le principal minerai employé pour l'extraction de l'antimoine est l'antimoine sulfuré. Les autres minerais d'antimoine se rencontrent en quantités trop faibles pour qu'ils puissent être l'objet d'un traitement particulier et c'est pour cela qu'ils sont traités avec l'antimoine sulfuré.

L'extraction de l'antimoine a toujours lieu par voie sèche. Il a été proposé aussi bien pour l'extraction par la voie humide que pour celle par la voie électrométallurgique des procédés qui, jusqu'à présent, n'ont point été adoptés définitivement.

La pureté de l'antimoine obtenu par voie sèche est encore ordinairement altérée par des éléments étrangers et le métal a besoin de subir un raffinage, qui est également effectué par voie sèche.

Indépendamment de l'antimoine métallique, le sulfure d'antimoine est aussi employé tel quel dans l'industrie, principalement comme couleur pour la peinture des navires et il est alors l'objet d'une préparation particulière, qui consiste en une liquation de l'antimoine sulfuré, afin de séparer les minerais et les roches avec lesquels ce dernier est mélangé. On nomme le sulfure d'antimoine ainsi obtenu *antimoine cru*, tandis que l'antimoine métallique est appelé *régule d'antimoine*. La liquation de l'antimoine sulfuré peut aussi constituer un travail préparatoire pour l'extraction de l'antimoine. Cependant, cette opération n'est plus actuellement que rarement pratiquée dans ce but. Mais les résidus antimoniifères de la liquation de l'antimoine sulfuré sont traités pour antimoine.

Nous avons donc à distinguer :

1. L'extraction de l'antimoine par voie sèche.
2. Les méthodes proposées pour l'extraction de l'antimoine par voie humide.
3. Les méthodes proposées pour l'extraction de l'antimoine par voie électrométallurgique.

I. Extraction de l'antimoine par voie sèche.

Le traitement des minerais contenant de l'*antimoine sulfuré* peut, comme on l'a dit, avoir pour but soit seulement la préparation d'antimoine cru, soit l'extraction d'antimoine métallique, qui doit encore être soumis à un raffinage. Nous avons, par suite, à distinguer :

- A. Le traitement de l'antimoine sulfuré pour antimoine cru.
- B. Le traitement de l'antimoine sulfuré et des autres minerais d'antimoine pour antimoine métallique.
- C. Le raffinage de l'antimoine.

A. Traitement de l'antimoine sulfuré pour antimoine cru.

Les minerais avec plus de 90 p. 100 de sulfure d'antimoine sont, après pulvérisation, employés directement comme antimoine cru. Les minerais avec moins de 90 p. 100 de sulfure d'antimoine sont, jusqu'à 40 à 50 p. 100, soumis à la

liqutation, s'ils possèdent la grosseur de grain convenable pour cela (au-dessus de la grosseur d'une noisette, le mieux la grosseur d'une noix). Le minerai menu ainsi que les minerais avec une teneur en sulfure d'antimoine inférieure à celle qui vient d'être indiquée sont traités directement pour antimoine. (Le minerai menu pourrait aussi être traité par fusion dans des fours pour antimoine cru.

La séparation par liqutation des roches et des minéraux qui accompagnent le sulfure d'antimoine est rendue possible par le point de fusion relativement bas de ce dernier, lequel se trouve au rouge sombre. L'observation de la température exacte offre une grande importance pour la réussite de la liqutation, parce que à une température dépassant le rouge du sulfure d'antimoine est volatilisé, tandis que à une température plus basse de grandes quantités de sulfure d'antimoine restent dans les résidus. Il faut aussi pour que la liqutation marche bien que les morceaux de minerai aient une grosseur convenable. Plus le grain du minerai est petit, plus la liqutation est incomplète et plus les résidus sont riches, parce que les minerais fins se tassent beaucoup, ce qui empêche l'écoulement du sulfure métallique fondu. La grosseur d'une noix s'est montrée la plus convenable. Des minerais fins avec une faible teneur en antimoine conviennent mieux pour la préparation d'antimoine métallique.

Dans le commerce, on considère comme très important que l'antimoine cru présente une structure rayonnée, structure que l'on peut obtenir en laissant refroidir lentement le sulfure d'antimoine liquaté. Lorsque le refroidissement de ce dernier est très rapide, cette structure fait défaut.

La liqutation peut être effectuée aussi bien dans des fours à creusets ou à tubes que dans des fours à réverbère. Dans les premiers fours le minerai est enfermé dans des creusets ou des tubes, dans les seconds il est placé directement sur la sole. Les fours à creusets ou à tubes exigent plus de combustible que les fours à réverbère, mais aussi ils fournissent un rendement plus élevé que les derniers. Les fours à réverbère exigent moins de combustible et de main-d'œuvre que les fours à creusets ou à tubes, mais ils entraînent de grandes pertes en sulfure d'antimoine par volatilisation et oxydation.

Liqutation en fours à creusets ou à tubes.

Les creusets sont entourés directement par le combustible ou chauffés par la flamme d'un foyer à grille. Les tubes sont chauffés par un foyer à grille. Lorsqu'on emploie des creusets, le travail est discontinu, tandis que les tubes permettent un travail continu et n'occasionnent pas une dépense de combustible aussi grande que les creusets.

Liqutation en creusets.

Des creusets entourés directement de combustible sont employés à Wolfsberg dans le Harz, à Magurka, Rosenau et Gross-Göllnitz en Hongrie, à Milleschau en Bohême et à Malbosc en France (Ardèche). Ce mode de travail exige, il est vrai, une grande dépense de combustible, mais à cause de la simplicité du dispositif il permet d'effectuer la liqutation à la mine. On ne devrait donc l'employer que lorsque, les minerais étant riches et le combustible peu cher (bois ou houille), l'antimoine cru doit être préparé à la mine.

Les creusets sont faits en argile réfractaire et ils peuvent suivant leur gran-

deur recevoir 5 à 25 kilogr. de minerai. Dans leur fond se trouvent 4 à 5 ouvertures de 10 à 15 mm. de diamètre, par lesquelles s'écoule le sulfure d'antimoine liquaté. On pose ces creusets sur des pots en argile cuite, dans lesquels se rassemble le sulfure d'antimoine. Les pots sont placés dans du sable, de la cendre ou une brasque de charbon, afin que le sulfure d'antimoine ne se refroidisse que lentement. Les creusets sont établis en une ou plusieurs séries à une certaine distance les uns des autres. Une série contient 20 à 30 creusets. L'espace dans lequel se trouvent ces derniers est entouré de murs peu élevés (en pierres sèches). Les intervalles entre les creusets et entre ceux-ci et la maçonnerie sont remplis de combustible (bois ou houille). Une fois le combustible allumé, la liquation commence et elle dure, suivant l'importance de la charge, 2 à 12 heures. Lorsqu'elle est terminée, les creusets sont retirés des pots, vidés, chargés à nouveau et replacés sur ces derniers. Les pots sont vidés après chaque liquation ou seulement lorsqu'ils sont pleins de sulfure d'antimoine. Les résidus ne retiennent pas moins de 12 p. 100 de sulfure d'antimoine.

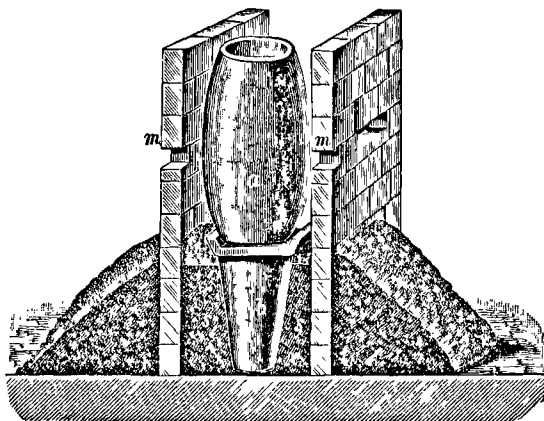


Fig. 312. — Préparation de l'antimoine cru par liquation on creusets ; appareil de Wolfsberg (Harz).

Le dispositif autrefois employé à Wolfberg dans le Harz pour la liquation est représenté par la figure 312¹.

a est le creuset de liquation avec fond perforé; *b* est le pot où se rassemble le sulfure d'antimoine liquaté; il est entouré d'une couche *ss* de corps mauvais conducteurs de la chaleur (cendre, sable, terre ou charbon menu), afin d'empêcher le refroidissement rapide de son contenu. *m, m* sont les murs en pierres sèches munis de carreaux de tirage, qui ici n'entourent qu'une seule série de creusets. La hauteur des creusets est de 30 cm. et leur diamètre de 20 cm.; leur charge s'élève à 10 kilogr.

A Malbos (Ardèche), la charge par creuset s'élevait à 15 kilogr. Après le traitement de 4 charges, qui exigeait en tout 40 heures, le pot collecteur se trouvait rempli et il était alors vidé. Dans ce temps, 20 creusets fournissaient 469 kilogr.

¹ Kerl, *Metallhüttenkunde*, p. 520.

de sulfure d'antimoine, avec une dépense en combustible de 1487 kilogr. de houille et 200 de menus branchages.

Les creusets chauffés par la flamme d'un foyer à grille permettent une meilleure utilisation du combustible, ainsi que l'emploi de minerais plus pauvres, mais dans ce mode de liquation les ouvriers sont beaucoup plus incommodés que dans celui qui vient d'être décrit. Ces creusets sont placés dans des fours à réverbère sur les longs côtés de la grille ou en cercle autour de celle-ci. Les pots pour recevoir le sulfure d'antimoine liquaté sont établis au-dessous de la sole du four dans un lit de sable de façon qu'ils ne puissent pas être touchés par la flamme, ou bien ils se trouvent en dehors du four et sont mis en communication avec les creusets de liquation au moyen de tubes en argile. Cette dernière disposition mérite la préférence, parce que la vidange des pots ne nécessite pas l'interruption du travail, comme dans le premier dispositif.

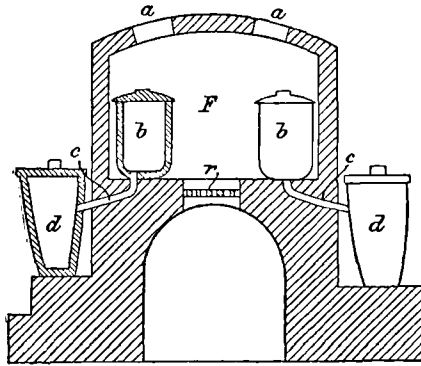


Fig. 313. — Préparation de l'antimoine cru par liquation en creusets ; appareil usité en Hongrie.

Des appareils de liquation avec creusets et pots collecteurs dans le four étaient autrefois en usage à La Lincoule (Haute-Loire), tandis qu'on employait en Hongrie des appareils avec vases collecteurs établis en dehors du four. Un appareil offrant cette dernière disposition est représenté par la figure 313. F est le four à réverbère, r la grille ; b, b sont les creusets de liquation munis de couvercles ; d, d les pots collecteurs ; c, c les tubes établissant la communication entre ces derniers et les creusets ; a, a sont des ouvertures pour le chargement du minerai dans les creusets.

Avec ce dispositif, la dépense en combustible est encore relativement élevée et la production restreinte. Il est par suite inférieur aux appareils de liquation munis de tubes.

Liquation en tubes.

La liquation peut avoir lieu aussi bien dans des tubes horizontaux que dans des tubes verticaux. Les tubes horizontaux ne semblent pas avoir trouvé emploi. On s'est servi de tubes verticaux à Malbosc, dans l'Ardèche, et à Banya, en Hongrie, et relativement à la consommation de combustible, à la quantité de minerai passée en un temps déterminé et à la main-d'œuvre, on obtient avec ces tubes des résultats beaucoup plus favorables qu'avec les creusets.

La disposition de l'appareil de liquation employé à Malbosc est mise en évi-

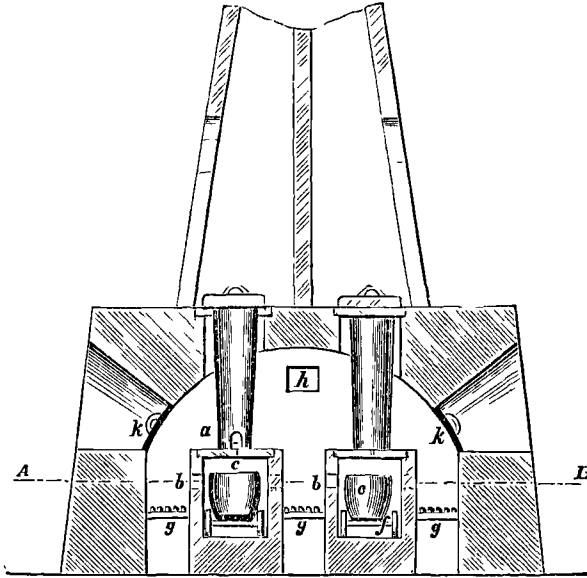


Fig. 314. — Préparation de l'antimoine cru par liquation en tubes. Appareil de Malbosc (Ardèche); coupe verticale suivant CD de la figure 315.

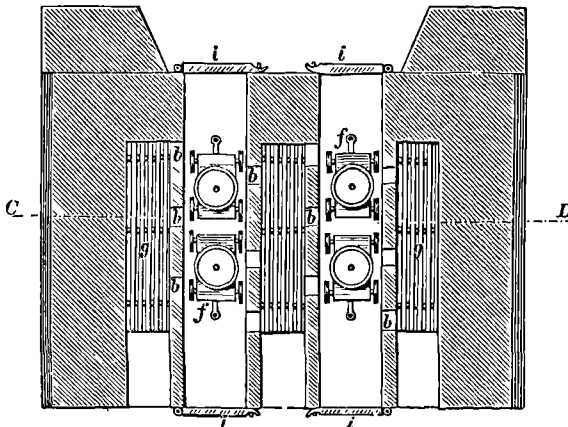


Fig. 315. — Préparation de l'antimoine cru par liquation en tubes. Appareil de Malbosc; coupe horizontale suivant AB de la figure 314.

dence par les figures 314 et 315¹. Les tubes se trouvent au nombre de 4 dans un four avec 3 grilles g, g, g et ils sont introduits par la voûte de ce dernier. Ils

¹ Plattner-Richter, *Hüttenkunde*, p. 6.

sont hauts de 1 m.; leur diamètre intérieur est égal à 25 cm. supérieurement et à 20 cm. inférieurement. L'épaisseur de leurs parois est de 1,5 à 2 cm. L'extrémité supérieure est, pendant la liquation, fermée par un couvercle, tandis que l'extrémité inférieure ouverte repose sur des plateaux en argile munis de trous pour l'écoulement du sulfure d'antimoine. Pour retirer les résidus, les tubes sont pourvus à leur extrémité inférieure d'ouvertures latérales *a*, larges de 7 cm. et hautes de 12 cm., qui, pendant la liquation, sont tenues fermées au moyen de tampons d'argile ou de plaques d'argile lutées. *e* sont les pots destinés à recueillir le sulfure d'antimoine liquaté; ils ont 40 cm. de hauteur et 25 cm. de diamètre. Ils sont placés sur des chariots dans des canaux qui peuvent être fermés par les portes *i*, *i* et, dès qu'ils sont pleins, on les retire des canaux, pour les remplacer par des pots vides. Les portes sont munies de regards permettant d'observer la marche de la liquation. La majeure partie des gaz des foyers enveloppe les tubes et passe ensuite par trois rampants *h* dans la cheminée. Les canaux des rampants sont pourvus de registres pour régler le chauffage. Une petite portion des gaz du feu pénètre, par les ouvertures *b*, *b*, hautes et larges de 10 cm., dans les canaux où se trouvent les vases collecteurs et maintient ces derniers et le sulfure d'antimoine qui s'y est rassemblé à la température requise. *h*, *h* sont des ouvertures par lesquelles on retire les résidus de la liquation et on répare les tubes qui peuvent être endommagés. Elles sont fermées pendant le travail par des portes en fonte. Lorsqu'on veut mettre un four en activité, il faut commencer par le réchauffer jusqu'au rouge clair pendant 24 heures. On règle la température d'après la couleur du sulfure d'antimoine qui ressuie. Cette couleur doit être bleuâtre. Une couleur rouge indique que la température est trop élevée.

La charge d'un tube s'élève à 250 kilogr. de minerai. Le ressuage du sulfure d'antimoine de cette quantité de minerai exigeait trois heures. Le rendement en antimoine cru s'élevait à 50 p. 100. Il fallait pour la liquation de 100 kilogr. de sulfure d'antimoine 64 kilogr. de houille. Les tubes duraient 20 jours. Les frais de la liquation de 100 kilogr. de sulfure d'antimoine s'élevaient dans ce procédé à 11,53 pour la main-d'œuvre et 11,28 pour le combustible, tandis que dans le procédé au creuset, ils étaient de 21,21 pour la main-d'œuvre et 61,34 pour le combustible.

Liquation en fours à réverbère.

Ce mode de liquation est celui qui exige le moins de dépenses en combustibles, en main-d'œuvre et en réparations, mais il entraîne de grandes pertes en sulfure d'antimoine par volatilisation. C'est pour cela qu'il ne peut en être question que lorsqu'il s'agit, les frais d'extraction des minerais étant peu élevés et le combustible cher, de préparer aussi rapidement que possible de l'antimoine cru, sans tenir compte des pertes en sulfure d'antimoine. Le procédé était autrefois en usage à Ramée, en Vendée.

Les fours de liquation peuvent être disposés comme ceux dont on se sert pour séparer par ressuage le plomb d'avec le cuivre; ils peuvent aussi avoir la forme du four de coupellation allemand, dans lequel cas la coupelle doit être munie dans son point le plus bas d'une ouverture de coulée. Le sulfure d'antimoine qui ressuie coule par cette ouverture dans des bassins collecteurs placés devant le four. Vers la fin de la liquation, on ferme le trou de coulée et on donne ensuite un fort coup de feu. Le sulfure d'antimoine qui reste encore dans les résidus se

rassemble au-dessous d'une couche de scorie et il est écoulé. La scorie est retirée par une porte latérale du four.

Produits de la liqutation.

Les produits de la liqutation sont de l'antimoine cru et des résidus de liqutation.

La pureté de l'*antimoine cru* est fréquemment altérée par des sulfures d'arsenic, de plomb et de fer. La quantité des différentes matières étrangères contenues dans l'antimoine cru de Hongrie est indiquée par les analyses suivantes :

| | Rosenau. | Liptau. | Magurka. | Neusohl. |
|----------------------------|----------|---------|----------|----------|
| Sulfure de fer | 1,102 | 4,093 | — | } 3,235 |
| Sulfure de plomb | — | — | — | |
| Sulfure d'arsenic. | 0,568 | 3,403 | — | 0,247 |
| Cuivre. | — | — | 0,59 | — |
| Plomb. | — | — | 3,75 | — |
| Fer. | — | — | 2,85 | — |

Les *résidus de liqutation* contiennent jusqu'à 20 p. 100 et au-delà de sulfure d'antimoine. Ce dernier ne se trouve pas seulement à l'intérieur des morceaux, il recouvre aussi la surface de ces derniers sous la forme d'une glaçure mince.

Des résidus de liqutation offraient, d'après *Hering*¹, la composition suivante :

| | |
|---|-------|
| Sulfure d'antimoine | 20,40 |
| Protosulfure de fer. | 2,87 |
| Bisulfure de fer. | 1,23 |
| Acide silicique | 59,84 |
| Alumine | 4,65 |
| Chaux. | 5,22 |
| Acide carbonique | 4,10 |
| Alcalis et substances charbonneuses | 1,69 |

Les résidus de liqutation renfermant une quantité suffisante d'antimoine sont traités pour antimoine métallique.

B. Traitement de l'antimoine sulfuré et des autres minerais d'antimoine pour antimoine métallique.

Le traitement de l'*antimoine sulfuré* pour antimoine métallique peut être effectué aussi bien d'après la méthode dite par grillage et réduction que d'après le procédé dit par précipitation.

La méthode par grillage et réduction consiste en un grillage oxydant de l'antimoine sulfuré et en la réduction par le charbon des oxydes de l'antimoine ainsi formés, opération qui est pratiquée, avec addition de fondants et de couverture (sel de soude, carbonate de potassium, sel de Glauber), dans des fours à cuve ou à réverbère, et quelquefois aussi, bien que rarement, dans des fours à creusets.

La méthode par précipitation consiste à fondre l'antimoine sulfuré ou l'antimoine cru avec du fer et des fondants; il se produit alors du sulfure de fer et l'antimoine est séparé à l'état métallique. L'opération est pratiquée dans des fours à moufles ou à réverbère.

¹ *Dingler's Journal*, t. CCXXX, p. 253.

L'extraction de l'antimoine du sulfure d'antimoine d'après la méthode dite par grillage et réaction, qui est employée pour l'extraction du plomb de la galène, n'est pas possible, parce que le sulfure d'antimoine et l'oxyde d'antimoine ne se décomposent pas mutuellement en métal et acide sulfureux, comme cela a lieu lorsqu'on fait réagir du sulfure de plomb sur de l'oxyde et du sulfate de plomb. Le sulfure et l'oxyde d'antimoine fondent ensemble sans se décomposer en donnant naissance à des oxydes sulfures (verre d'antimoine). L'antimoniate d'oxyde d'antimoine n'est réduit par le sulfure d'antimoine qu'en oxyde d'antimoine, réduction qui est accompagnée de la formation de verre d'antimoine.

Le travail par grillage et réduction est moins coûteux que le travail par précipitation et il permet l'emploi de minerais plus pauvres, ainsi que de résidus de la liqation de l'antimoine cru. Il doit par suite être préféré au travail par précipitation.

Le travail par précipitation exige des minerais riches ou de l'antimoine cru et son application est plus coûteuse à cause de la grande dépense en combustible et en main-d'œuvre qu'il nécessite. C'est pour cela qu'il n'est plus que rarement employé.

Les autres minerais d'antimoine ne sont pas l'objet d'un traitement spécial. Lorsqu'ils contiennent du soufre, ils sont traités directement avec l'antimoine sulfuré. Si ces sont des minerais oxydés, ils sont soumis à une fonte réductrice, c'est-à-dire traités avec l'antimoine sulfuré grillé.

Méthode par grillage et réduction.

Le travail par grillage et réduction comprend le grillage de l'antimoine sulfuré et la réduction subséquente des oxydes de l'antimoine résultant du grillage.

Grillage de l'antimoine sulfuré.

Le grillage de l'antimoine sulfuré peut être effectué de façon qu'on obtienne un produit formé en majeure partie d'antimoniate d'oxyde d'antimoine non volatil ou qu'il se forme de l'oxyde d'antimoine volatil, qui doit être recueilli dans des appareils de condensation particuliers. Le premier mode de grillage est celui qui est toujours employé pour l'extraction de l'antimoine métallique. Le second, qui a été nommé *grillage volatilissant*, a aussi été proposé pour l'extraction de l'antimoine, mais jusqu'à présent il ne semble avoir été employé que pour la préparation d'oxyde d'antimoine destiné à servir comme matière colorante.

Les processus chimiques qui se passent dans le *grillage oxydant normal* de l'antimoine sulfuré pulvérulent, lequel a pour but la transformation de l'antimoine sulfuré en antimoniate d'oxyde d'antimoine, sont les suivants, si l'on a soin de ménager convenablement l'afflux de l'air et d'observer la température exacte (qui ne doit pas être beaucoup supérieure à 350°).

Dès que l'on a atteint la température à laquelle se fait sentir l'affinité de l'oxygène de l'air pour le soufre du sulfure d'antimoine, il se produit de l'acide sulfureux et de l'oxyde d'antimoine. Ce dernier se transforme partiellement en acide antimonique, qui se combine avec l'oxyde d'antimoine inaltéré en donnant naissance à de l'antimoniate d'oxyde d'antimoine. S'il y a d'autres oxydes métalliques ayant de la tendance à former des antimoniates, une partie de l'oxyde d'antimoine se transforme en présence de l'air, par action de contact, en acide antimonique, qui se combine avec les oxydes métalliques en formant des anti-

moniates. Il ne se forme pas de sulfate d'oxyde d'antimoine. Si l'antimoine sulfuré est mélangé avec de grandes quantités de sulfures métalliques étrangers qui lors du grillage oxydant forment des sulfates, la production d'antimoniates des métaux de ces sulfures a encore lieu avant la formation de sulfates.

Si l'antimoine sulfuré était pur, on obtient surtout comme produit du grillage, en observant la température exacte et ménageant convenablement l'afflux de l'air, de l'antimoniate d'oxyde d'antimoine, auquel sont mélangés du verre d'antimoine et du sulfure d'antimoine indécomposé. Si le minerai renferme des sulfures métalliques étrangers et des combinaisons arsénicales, il se trouve aussi dans le produit du grillage des antimoniates et des arséniates, ainsi que des sulfates.

Comme le sulfure et l'oxyde d'antimoine fondent dès la température du rouge sombre et forment du verre d'antimoine, et comme en outre l'oxyde et le sulfure d'antimoine sont volatils, l'observation de la température exacte offre une extrême importance pour la réussite du grillage. D'après *Bidon*, la température ne doit pas s'élever beaucoup au-dessus de 350°. A une température plus basse, le sulfure d'antimoine n'est pas décomposé. A une température seulement un peu plus haute, la masse s'agglomère et empêche alors l'air d'arriver au contact du sulfure d'antimoine. A une température encore plus haute, il se volatilise du sulfure d'antimoine. En râblant continuellement les masses en voie de grillage on peut, avec une température pas trop haute, s'opposer dans une certaine mesure à leur agglomération. Celle-ci est aussi empêchée par la gangue des minerais. Par conséquent, plus le minerai est riche, moins le grillage marche convenablement. On ne peut non plus éviter ni le ressuage d'une partie du sulfure d'antimoine de la masse grillée, ni la formation de fumées (qui se composent principalement d'oxyde d'antimoine, d'antimoniate d'oxyde d'antimoine, de sulfure d'antimoine, de combinaisons arsénicales et de charbon). On ne peut élever la température en vue de l'oxydation des particules de sulfure d'antimoine non encore attaquées que lorsque la majeure partie de ce dernier a été transformée en antimoniate d'oxyde d'antimoine. Le minerai grillé à point doit présenter dans le four une couleur rougeâtre et lorsqu'il se refroidit une couleur gris de cendre. Dans le four, il doit donner sous le râble une sensation douce, sans s'agglomérer.

Si pendant le grillage l'accès de l'air est insuffisant, il ne se forme pas d'antimoniate d'oxyde d'antimoine, mais de l'oxyde d'antimoine volatil.

Dans le *grillage volatilissant*, qui n'a pour but que la formation d'oxyde d'antimoine et la volatilisation de ce dernier, l'afflux de l'air doit être restreint et la température maintenue élevée. La vapeur d'eau donne aussi lieu à chaud à la formation d'oxyde d'antimoine, avec production simultanée d'hydrogène sulfuré.

Le grillage volatilissant a été proposé par *Hering* pour les minerais pauvres et les résidus de la liquation de l'antimoine cru, mais il ne semble pas avoir été l'objet d'une application pratique. L'arsenic contenu dans les minerais fournissant lors du grillage des combinaisons volatiles comme l'antimoine, les combinaisons arsénicales ne peuvent pas être recueillies séparément de l'oxyde d'antimoine. Lors du grillage volatilissant, l'or et l'argent que contient fréquemment l'antimoine sulfuré restent et ils peuvent être extraits du résidu, de même que les autres métaux restés dans ce dernier.

Pratique du grillage normal.

Le grillage normal de l'antimoine sulfuré (pour antimoniade d'oxyde d'antimoine) est effectué dans des fours à réverbère munis d'appareils de condensation. Les fours à mouffles ont aussi été autrefois (1862) employés. Les fours à réverbère sont soit des fours à râbles (à travail discontinu) ou des fours à pelletage continu.

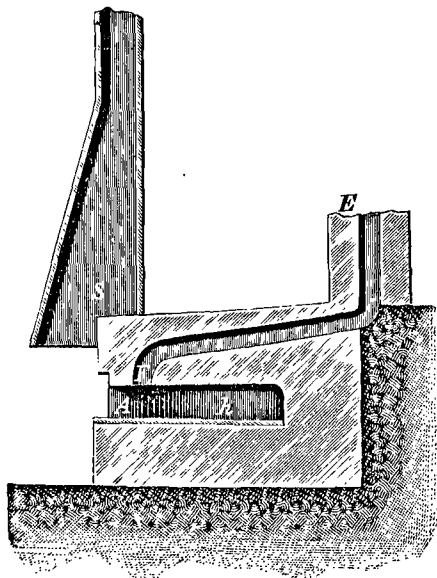


Fig. 316. — Four pour le grillage normal de l'antimoine sulfuré ; coupe verticale. (Bouc et Septèmes.)

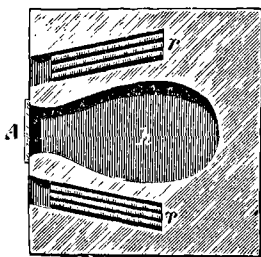


Fig. 317. — Four pour le grillage normal de l'antimoine sulfuré ; coupe horizontale.

Les fours à râbles étaient autrefois en usage à Bouc et à Septèmes, dans le département des Bouches-du-Rhône et ils sont encore actuellement employés à Sienne, en Toscane. On se sert des fours à pelletage continu, par exemple, au Nouveau Brunswick (Canada) et à Banya en Hongrie. Ces fours travaillent avec une dépense en combustible et en main-d'œuvre moins grande que les fours à râbles.

La disposition du four à râbles à deux grilles autrefois employé à Bouc et à Septèmes est mise en évidence par les figures 316 et 317 ¹.

La sole horizontale *h* est ovale et elle a 2 m. 50 de longueur et 1 m. 40 dans sa plus grande largeur. *r*, *r* sont les foyers à grilles établis des deux côtés de la sole ; ils ont chacun 1 m. 60 de longueur et 0 m. 35 de largeur. Les gaz des foyers passent par l'ouverture *F* dans le rampant et par ce dernier dans la cheminée *E*. *A* est l'ouverture de travail du four. *S* est une hotte établie au-dessus de cette dernière, afin de protéger les ouvriers contre l'action des vapeurs antimonifères.

250 à 300 kilogr. de minerai moulu et tamisé étaient chargés dans ce four et grillés en 6 heures. Pendant les deux premières heures, on maintenait fermée la porte de travail. Celle-ci était ensuite ouverte ; le minerai fondu était morcelé et brassé jusqu'à la fin du grillage. Le grillage étant bien conduit, la perte en antimoine ne se serait élevée qu'à 2 p. 100.

A Sienna ², la quantité de minerai moulu et tamisé chargée dans les fours à râbles s'élève à 200 kilogr. La durée du grillage est de 3 à 12 heures, suivant la richesse du minerai. Le minerai riche en antimoine devant être grillé beaucoup plus lentement que le minerai pauvre. La consommation de combustible pour une charge s'élève en moyenne à 35 kilogr. de lignite. La perte en antimoine indiquée est de 5 p. 100.

Le four à pelletage continu du Nouveau Brunswick (Canada) ³, est long de 13 m. et large de 2 m. 30, et il a 10 ouvertures de travail sur chacun de ses longs côtés. La distance entre la sole et la voûte est égale à 63 cm. Le foyer est large de 63 cm. Le pont de chauffe a 154 cm. de hauteur et 314 mm. de largeur. Pendant le grillage, il se trouve dans le four cinq charges de chacune 300 kilogr. En 24 heures, on grille 900 kilogr. de minerai (3 charges). Le minerai reste par conséquent 40 heures dans le four. Deux heures avant son extraction, il est chauffé plus fortement et brassé toutes les cinq minutes. Le minerai grillé à point doit offrir une couleur jaune-gris mate. La consommation de combustible en 24 heures s'élève à 3/4 de corde de bois. La perte au grillage est de 7,5 p. 100.

Le four à pelletage continu de Banya, en Hongrie, est long de 8 mètres, large de 2 mètres et possède sur l'un de ses longs côtés cinq ouvertures de travail. Le minerai est chargé dans le four du côté du rampant par quantités de 200 kilogr. et il y reste 20 heures. On grille en 24 heures 1200 kilogr. de minerai. On emploie comme combustible du lignite, qui est brûlé sur une grille à gradins.

On a aussi recommandé des fours à réverbère avec sole excavée, inclinée vers l'un des longs côtés du four, dans lesquels peuvent être effectués aussi bien le grillage que la réduction. Comme, lors du grillage, on ne peut pas éviter le ressuage d'une certaine quantité de sulfure d'antimoine, ce dernier, avec cette disposition de four, peut être percé et être livré au commerce comme antimoine cru.

Grillage volatilissant.

Comme on l'a déjà dit, ce mode de grillage a été proposé par *Hering* pour le traitement de minerais pauvres et des résidus de l'extraction de l'antimoine cru par liquation. Les minerais ou les résidus doivent être grillés dans un four à

¹ Kerl, *Metallhüttenkunde*, p. 524.

² Bidon, *L'antimoine en Toscane*, in *Génie civil*, 1882.

³ *Engin. and Mining Journal*, 1873, t. XVI, n° 25.

réverbère de verrerie à une température assez élevée pour que l'antimoine se volatilise sous forme d'oxyde. Ce dernier doit être recueilli dans des chambres de condensation. L'oxyde d'antimoine sublimé serait très pur et fournirait lors de la réduction un métal d'une grande pureté.

Si l'oxyde d'antimoine doit être employé comme couleur pour la peinture en bâtiments, usage qui est d'ailleurs assez restreint, le grillage doit être effectué dans des fours à mouffes, afin d'obtenir un produit avec une couleur d'un blanc pur. Dans ce but, *Oehme* grille le sulfure d'antimoine en restreignant l'accès de l'air et produisant de la vapeur d'eau dans le moufle. Il se produirait ainsi, avec formation d'hydrogène sulfuré, un oxyde d'antimoine pur, se sublimant en

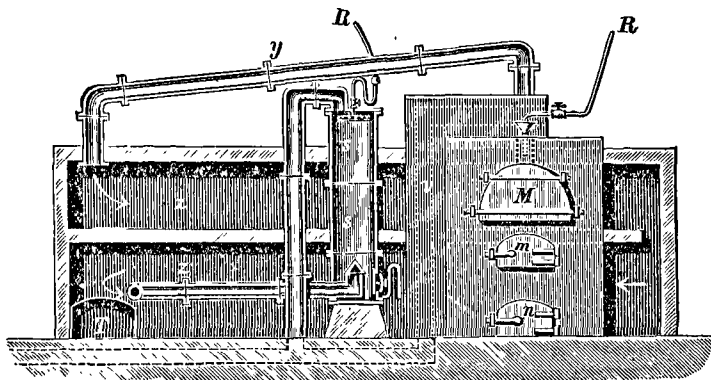


Fig. 318. — Appareil pour le grillage volatilissant de l'antimoine sulfuré ; vue antérieure du four à moufle et coupe verticale des condensateurs.

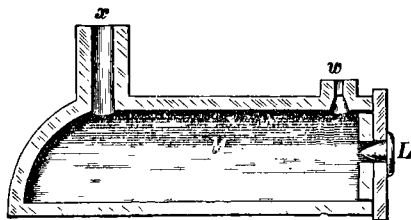


Fig. 319. — Moufle de l'appareil pour le grillage volatilissant de l'antimoine sulfuré ; coupe verticale.

aiguilles blanches. On produit la vapeur d'eau en faisant tomber de l'eau goutte à goutte dans le moufle. L'air pénètre par une petite ouverture, dont est munie l'extrémité antérieure du moufle.

La disposition de l'appareil est mise en évidence par les figures 318 et 319. M est le moufle, L l'ouverture pour l'entrée de l'air, w l'ouverture par laquelle de l'eau tombe goutte à goutte dans le moufle. L'eau arrive par le tube R muni d'un robinet. Les gaz et les vapeurs sortent du moufle par l'ajutage α , pénètrent dans le tube y, duquel ils passent dans les chambres à poussières α , α et arrivent ensuite par un tube horizontal dans un laveur en fer s, dans lequel de l'eau tombe en pluie et où sont recueillies les dernières portions d'oxyde d'antimoine. Les gaz non condensés passent du laveur dans un canal v conduisant à la che-

minée. m est la porte du foyer, n celle du cendrier. Les gaz du foyer, après avoir enveloppé le moufle se rendent dans le canal v . T est une ouverture pour le nettoyage des chambres à poussières.

L'afflux de l'eau doit être réglé de façon que les vapeurs de l'oxyde d'antimoine de même que l'oxyde d'antimoine sublimé ne soient pas humides, parce que autrement l'hydrogène sulfuré formerait du sulfure d'antimoine. Lorsqu'il pénètre trop d'air, il se produit de l'acide sulfureux et de l'antimoniate d'oxyde d'antimoine; ce dernier reste dans le moufle. On indique comme température la plus convenable pour une bonne marche de l'opération celle du rouge sombre.

L'auteur ne peut donner aucune indication relativement aux résultats fournis par ce procédé.

Réduction du minerai grillé.

Cette opération a pour but de réduire l'antimoniate d'oxyde d'antimoine (ou l'oxyde d'antimoine) en antimoine métallique.

Si l'on voulait effectuer la réduction à l'aide du charbon seul, une grande partie de l'antimoine serait volatilisé sous forme d'oxyde. En outre, l'antimoine du sulfure d'antimoine encore présent dans le produit du grillage ne serait pas séparé. C'est pour cela que l'on ajoute des corps, qui d'une part, par suite de leur facile fusibilité, couvrent le minerai grillé et empêchent que de l'antimoine se volatilise, et d'autre part contribuent à la formation d'une scorie facilement fusible et séparent le métal du sulfure d'antimoine. Les fondants les plus avantageux sont ceux qui éliminent en même temps les éléments altérant la pureté de l'antimoine métallique et par suite agissent aussi comme agents de raffinage.

La réduction est pratiquée dans des fours à réverbère, des fours à cuve, ou, mais exceptionnellement, dans des fours à creusets. Le travail des fours à réverbère marche convenablement, mais il entraîne de grandes pertes en antimoine et c'est pour cela qu'il ne doit être employé qu'avec des minerais riches et lorsque le combustible brut est à bas prix.

Le travail des fours à cuve donne lieu à des pertes d'antimoine moindres que celui des fours à réverbère et il exige moins de frais que ce dernier, mais il présente des difficultés techniques à cause de la formation d'une scorie suffisamment fusible et fluide empêchant l'antimoine séparé de se volatiliser et le protégeant contre l'influence oxydante du vent de la soufflerie. Il peut encore être employé avec des minerais qui, à cause de leur faible teneur en antimoine, ne conviennent plus pour le procédé au four à réverbère.

L'extraction de l'antimoine par fusion du minerai grillé dans des fours à creusets exige une grande dépense de combustible et de main-d'œuvre et n'est pratiquée pour cette raison que dans des cas exceptionnels.

Réduction en fours à réverbère.

Les pertes en métal, dans ce mode de réduction, sont grandes et s'élèvent à 12 p. 100 au moins. D'après *Helmkacker*, elles peuvent aller jusqu'à 30 à 40 p. 100.

Les fours à réverbère étaient ou sont encore en usage à Bouc et à Septèmes en France, à Sienne en Toscane, dans la Hongrie supérieure et le Nouveau Brunswick (Canada).

A Bouc et à Septèmes (Bouches-du-Rhône), le minerai grillé était traité avec

des minerais oxydés de la province de Constantine et des fumées antimonifères dans des fours à réverbère avec sole ovale longue de 2 m. 40 et large de 1 m. 60 dans le milieu et de 1 m. au pont de chauffe¹. La sole en briques réfractaires et fortement concave était inclinée vers l'un des longs côtés du four et communiquait par un canal de coulée avec un bassin de réception établi devant le four dans le sol de l'usine. La distance de la sole à la voûte s'élevait dans le milieu à 1 mètre.

La disposition du four est mise en évidence par les figures 320 et 321. Il est la sole, O l'ouverture (large de 40 cm.) pour l'introduction des fondants ; x est l'ouverture de travail, y le bassin de coulée ; f est le pont de chauffe, dont la face

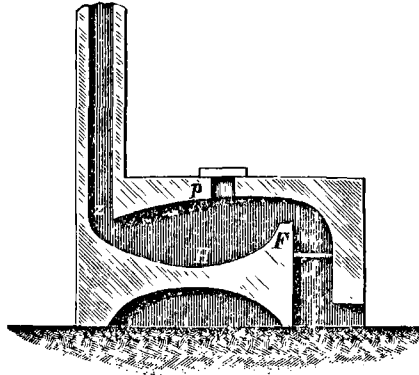


Fig. 320. — Four à réverbère pour la réduction de l'antimoine sulfuré grillé ; coupe verticale (Bouc et Septèmes).

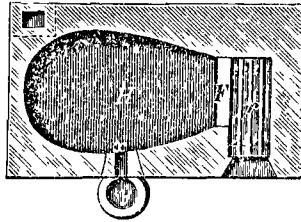


Fig. 321. — Four à réverbère pour la réduction de l'antimoine sulfuré grillé ; coupe horizontale.

supérieure est à 40 cm. au-dessus de la grille r et à 30 cm. au-dessous de la voûte p . s est le rampant (de 20 cm. de largeur). Ce dernier est en communication avec un canal de condensation (de 120 m. de longueur) pour la précipitation des fumées antimonifères ; ce canal débouche de son côté dans la cheminée principale. Les fumées qui se déposaient dans le canal contenaient jusqu'à 50 p. 100 d'antimoine.

La charge du four se composait de 180 à 250 kilogr. de minerai grillé, de minerai oxydé et de fumées, de 40 à 50 kilogr. de fondants consistant en sel marin, avec de petites quantités de carbonate de sodium et souvent aussi de sel

¹ Simonin, *Bulletin de la Société de l'Industrie minière*, t. III, livre 4, p. 577.

de Glauber, de 30 à 35 kilogr. de charbon de bois menu et 100 à 150 kilogr. des scories du traitement de la dernière charge. Ces scories se composaient principalement de chlorure de sodium. Les fondants étaient d'abord introduits dans le four et fondus ; lorsqu'ils étaient arrivés à un degré de fusion convenable (environ 1 heure après leur chargement), on commençait à introduire les autres éléments du lit de fusion. Ces derniers étaient chargés par les portes de travail toutes les 15 minutes et par portions de chacune 20 kilogr., et incorporés dans les masses fondues. L'écume produite à la suite de l'incorporation d'une portion était retirée par les portes de travail. Après avoir incorporé la dernière portion, on donnait un fort coup de feu et ensuite on écoulait le métal. Pendant l'opération, qui durait en tout 4 à 6 heures, l'antimoine était séparé des oxydes et combinaisons sulfurées de ce métal par le charbon et le carbonate de sodium.

Les gangues étaient scorifiées par le sel de soude. Le sel de Glauber était réduit en sulfure de sodium, qui entraînait dans les scories sous forme de sulfures une partie des métaux étrangers.

Le chlorure de sodium, qui, de même que le carbonate de sodium et le sel de Glauber, agissait comme fondant et comme couverture, entraînait également les métaux étrangers dans la scorie, sous forme de chlorures.

La consommation de combustible pour le traitement d'une charge s'élevait à 250-300 kilogr.

Le perte en antimoine était de 14 à 15 p. 100 du métal contenu dans les minerais.

La scorie et l'antimoine se rassemblaient dans le bassin de coulée, duquel ils étaient retirés en une seule pièce après la solidification. Le régule d'antimoine était ensuite dépouillé de la scorie et cassé en morceaux.

A Sienne¹, en Toscane, on procède comme autrefois à Bouc et à Septèmes.

On employa, d'après *Knab*², pour 830 opérations :

| | |
|--|-----------------|
| Minerai grillé. | 167,236 kilogr. |
| Sel marin | 121,931 » |
| Carbonate de sodium | 5,732 » |
| Sel de Glauber | 41,185 » |
| Scories de fusions précédentes | 17,323 » |
| Scories de fer. | 1,998 » |

et l'on obtint 51,495 kilogr. d'antimoine.

La perte en antimoine n'est pas indiquée.

Au Nouveau Brunswick (Canada), le four à réverbère a 2 m. 60 de diamètre et une sole concave en argile réfractaire, qui offre dans son milieu 45 cm. de profondeur. La réduction du métal est immédiatement suivie de son raffinage. Sur la sole chauffée au rouge, on étend d'abord 250 kilogr. de minerai grillé et on couvre ensuite avec 50 kilogr. de sel de Glauber et 37,5 kilogr. de charbon de bois dur en poudre grossière. Au bout de 4 heures, la masse est fondue et bouillonne fortement, en dégageant de l'oxyde de carbone, qui traverse la scorie et brûle. La masse est maintenant brassée jusqu'à ce qu'elle soit en fusion tranquille, après quoi on laisse le métal se déposer (pendant 1/2 heure). On laisse ensuite tomber le feu les portes étant demi-ouvertes, afin de refroidir le bain. Dès que,

¹ Bidou, *L'antimoine en Toscane*, in *Génie civil*, 1882.

² *Métallurgie*, p. 528.

au rouge faible, la scorie offre une consistance pâteuse, on la retire du four, après quoi on charge la matière destinée à la formation de la scorie de raffinage, matière qui se compose de 12,5 kilogr. de sel de Glauber et 5 kilogr. de charbon de bois, puis on donne un fort coup de feu. Il se forme de nouveau du sulfure et du carbonate de sodium qui scorifient les impuretés de l'antimoine. Au bout de 1 heure 1/2, le métal et la scorie sont en fusion tranquille et, à l'aide de cuillers en fer, on procède au puisage des masses fondues, que l'on verse dans des moules en fer, en s'arrangeant de façon qu'il y ait sur le métal contenu dans ces derniers une couche de scorie ayant au moins 1,5 cm. de hauteur. En procédant ainsi, le régule d'antimoine ne se solidifie que lorsque le moule est plein. Dès que l'antimoine est solidifié, on sépare la scorie qui le recouvre. Celle-ci se compose principalement d'un sulfosel de l'antimoine et de carbonate de sodium et elle renferme 15 p. 100 d'antimoine. On en retire ce dernier par fusion avec 1/5 de son poids de fer.

Les pertes en métal ne sont pas indiquées.

Dans quelques usines de la Hongrie, la réduction aurait été également immédiatement suivie du raffinage. On fondait en 24 heures, au four à réverbère, 250 kilogr. de minerai grillé avec 10 p. 100 de charbon menu et 3 à 6 p. 100 de sel de Glauber¹. On éliminait ensuite la scorie et on ajoutait 10 à 12,5 kilogr. de scorie du raffinage de l'antimoine (scorie de l'étoile). Après la fusion de celle-ci, on procédait au puisage du métal.

Réduction en fours à cuve.

La réduction en fours à cuve de l'antimoine sulfuré grillé était autrefois quelquefois pratiquée, en même temps que celle en fours à réverbère, à Bouc et à Septèmes, ainsi qu'à Oakland, en Californie. Elle est actuellement en usage à Banya, en Hongrie.

A Bouc et à Septèmes², des minerais tenant 30 à 40 p. 100 d'antimoine étaient d'abord grillés dans des fours à réverbère et ensuite fondus dans des fours à cuve à rigole à trois tuyères, avec œil couvert. Les fours avaient 3 m. 30 de hauteur, 80 à 90 cm. de profondeur et 60 cm. de largeur. Il n'a été donné aucune indication sur la composition du lit de fusion. On passait en 24 heures 2 000 à 2 500 kilogr. de minerai. La consommation de combustible (coke) s'élevait à 50 p. 100 du poids du minerai grillé. On obtenait ainsi un métal impur contenant 92 à 98 p. 100 d'antimoine, qui était ensuite raffiné.

A Oakland, en Californie, on traitait en 1882 des minerais oxydés dans un four à cuve rond, avec chemise d'eau. A 80 parties de minerai, on ajoutait 100 parties de scories et 30 parties de coke. Le four n'était pas pourvu d'appareils de condensation suffisants. C'est pour cela que le rendement en antimoine ne s'élevait qu'à 77,66 p. 100 de la teneur à l'essai du minerai.

A Banya, en Hongrie³, on fond dans des fours à cuve des minerais grillés (48 à 49 p. 100 d'antimoine) avec des minerais oxydés bruts (46 p. 100 d'antimoine), des résidus de liqutation bruts (21,4 p. 100 Sb) et grillés (23 p. 100 Sb) de la préparation de l'antimoine cru, des fumées (56 p. 100 Sb) et des scories de raffinage (25 p. 100 Sb). Les fours sont hauts de 6 mètres, ils ont au gueulard

¹ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1862, p. 408.

² Simonin, *loc. cit.*

³ *Stahl und Eisen*, 1886, t. IV, p. 62.

1 m. 40 de diamètre, au plan des tuyères 1 m. et ils sont munis de quatre tuyères à eau. Ce sont des fours à creusets. On souffle par minute dans le four 85 centimètres cubes de vent sous une pression de 30 cm. d'eau.

Les campagnes des fours durent trois semaines.

On prépare deux sortes de lits de fusion, que l'on fait alterner de façon que deux charges d'une sorte (I) soient suivies d'une charge de l'autre sorte (II). Ces deux sortes sont composées comme il suit :

| | I. | II. |
|---|---------|---------|
| Minerai grillé | 550 kg. | 600 kg. |
| Résidus de liquation grillés | 750 » | 600 » |
| Minerai aggloméré avec de la chaux. | 200 » | - » |
| Fumées agglomérées avec de la chaux | 100 » | - » |
| Minerai brut. | - » | 100 » |
| Minerai oxydé. | - » | 100 » |
| Résidus de liquation bruts | - » | 100 » |
| Pierre calcaire. | 600 » | 800 » |
| Scories impures du même travail | 400 » | 400 » |
| Scories de raffinage | - » | 200 » |
| Antimoine impur (n° III). | - » | 100 » |

L'agglomération du minerai en poudre et des fumées avec de la chaux n'est pratiquée qu'au commencement de la campagne du four pendant 8 à 10 jours, parce que au bout de ce temps les corps en question peuvent être chargés à l'état pulvérulent, sans que cela nuise au travail. On ajoute au minerai en poudre 10 p. 100 de son poids de chaux et aux fumées 7 p. 100 de leur poids.

En 24 heures, on passe 30 quintaux métriques de charge.

On obtient trois sortes d'antimoine brut, qui offrent la composition suivante :

| | I. | II. | III. |
|--------------------|-------|-------|-------|
| Antimoine. | 90,02 | 73,80 | 65,04 |
| Fer. | 6,23 | 16,66 | 23,80 |
| Soufre | 2,85 | 8,42 | 10,46 |

La sorte I forme 82,5 p. 100 de la production totale en antimoine, les sortes II et III 9 et 8,5 p. 100.

Les sortes I et II sont raffinées, tandis que la sorte III retourne au four à cuve.

La scorie offrait la composition suivante :

| | I. | II. |
|----------------------------|------|------|
| Acide silicique | 46,9 | 45,9 |
| Chaux. | 34,6 | 31,4 |
| Protoxyde de fer | 15,1 | 19,9 |
| Antimoine. | 0,5 | 0,9 |

La scorie impure contenant de grandes quantités d'antimoine est ajoutée lors de la fonte des minerais.

Hering ¹ propose pour le traitement des résidus de liquation de la composition indiquée p. 426 un four à cuve rond de 6 m. de hauteur et 1 m. de diamètre au plan des tuyères et muni de six tuyères, par lesquelles doivent être soufflés par

¹ *Dingler's Journal*, t. CCXXX, p. 253.

minute 15 centimètres cubes de vent sous une pression 20 cm. d'eau. Dans un pareil four, on pourrait traiter en 24 heures 7 tonnes de résidus de liquation, additionnés de 150 p. 100 de scories de puddlage, 40 p. 100 de pierre calcaire et 5 p. 100 de gypse ou de sel de Glauber, et cela avec une dépense en combustible (coke) de 14 p. 100 du poids des résidus.

Réduction en fours à creusets.

La réduction du minerai grillé dans des creusets étant très coûteuse, elle ne peut être pratiquée qu'exceptionnellement lorsqu'il s'agit d'une petite production ou avec des minerais très riches ou avec l'antimoine cru.

On fond le minerai grillé avec du tartre brut (10 p. 100) ou avec du charbon de bois ou de l'anhracite et du carbonate de sodium ou de potassium dans des creusets en argile placés dans des fourneaux à vent ou des fourneaux de galère et l'on coule le métal dans des moules en fer enduits de suif ou d'une bouillie d'argile claire.

D'après *Knab*, on charge dans chaque creuset 12 kilogr. de minerai grillé avec 10 p. 100 de charbon de bois et 7 à 15 p. 100 de sel marin ou de carbonate de sodium. Les creusets sont placés au nombre de 10 à 12 dans des fourneaux à vent ou des fourneaux de galère. On traite en 24 heures 4 à 5 charges. On consomme pour 1 tonne de minerai grillé 700 à 800 kilogr. de charbon. Un creuset ne résiste qu'à 7 ou 8 opérations.

Méthode par précipitation.

La méthode par précipitation n'est applicable qu'aux minerais riches et à l'antimoine cru.

Dans ce mode de travail, l'antimoine est séparé de l'antimoine sulfuré par du fer métallique, qui, à une température relativement basse, se combine avec le soufre du sulfure d'antimoine. Le sulfure de fer produit ne peut être qu'incomplètement séparé de l'antimoine. C'est pour cela qu'on ajoute du sulfate de sodium et du charbon, afin de former du sulfure de sodium, qui donne avec le sulfure de fer une scorie spécifiquement légère et facilement fusible, se séparant bien de l'antimoine. Au lieu de sulfate de sodium et de charbon, on ajoute en Angleterre du chlorure de sodium. Le fer est employé sous la forme de copeaux de tour ou de rabot ou de déchets de fer blanc. La petite quantité d'étain contenue dans ces derniers ne nuit pas à l'antimoine. Avec des minerais contenant du sulfure de plomb et du sulfure d'arsenic, la quantité du fer ne doit pas être trop grande, parce que dans ce cas, non seulement l'antimoine obtenu contient du fer, mais encore il se sépare des sulfures en question, en même temps qu'il se forme du sulfure de fer, du plomb et de l'arsenic, qui passent dans l'antimoine. Il faut en outre considérer que, lorsqu'on ajoute du sel de Glauber et du charbon, une partie du fer est employée à la décomposition du sulfate de sodium. L'expérience a appris qu'avec une addition de 10 p. 100 de sel de Glauber et de 2 à 3 p. 100 de charbon pour 100 parties de sulfure d'antimoine, il faut prendre, d'après *Karsten*, 44 parties de fer et, d'après *Liebig*, 42 parties. *Hering* propose 40 parties de fer pour 100 parties de sulfure d'antimoine. *Berthier* recommande pour 100 parties de sulfure d'antimoine 60 parties de battitures de fer, 45 à 50 parties de sel de soude et 10 parties de charbon en poudre. Le fer se sépare sous forme de mono-sulfure de fer (FeS) ou d'un sulfure de la formule Fe⁸S⁷.

En Angleterre, on ajoute toujours, avec des minerais exempts de plomb et d'arsenic, un excès de fer, afin d'extraire tout l'antimoine contenu dans les minerais. De l'antimoine ferrugineux ainsi obtenu, on élimine le fer par fusion avec du sulfure d'antimoine.

Dans le travail par précipitation, il se produit des pertes en antimoine aussi bien par volatilisation de sulfure d'antimoine que par suite du passage d'une certaine quantité de ce dernier dans la scorie. De 100 parties de sulfure d'antimoine on ne retire, en opérant dans des creusets, que 64 parties d'antimoine, d'après *Karsten*, ou 64 à 67 parties, d'après *Berthier*, au lieu du rendement théorique de 71,5 parties.

Le travail par précipitation est habituellement effectué dans des *fours à creusets*. On a aussi employé des *fours à réverbère*, malgré les pertes en antimoine auxquelles ils donnent lieu. Les *fours à cuve* n'ont, jusqu'à présent, été employés qu'à titre d'essai. Les fours à creusets sont en usage, par exemple, en Angleterre et en Hongrie.

Dans les *usines anglaises*¹ (*Cookson and Co*, à Newcastle sur la Tyne; *Hallet et Fry*, *Johnson et Matthey*, *Pontifex et Wood*, à Londres), on traite des minerais avec une teneur en antimoine de 50 à 55 p. 100. Ces derniers sont d'abord fondus dans des creusets de graphite avec un excès de fer doux; tout l'antimoine est ainsi extrait des minerais sous forme d'antimoine ferrugineux, duquel le fer est séparé par fusion avec du sulfure d'antimoine dans des creusets de graphite. L'antimoine sans fer ainsi obtenu est raffiné dans des creusets de graphite avec des fondants appropriés. Les trois opérations dont il vient d'être question sont effectuées dans le même four.

Le minerai est broyé à la grosseur d'une noisette et ensuite fondu dans des creusets de graphite avec des déchets de fer doux et de fer-blanc, du sel et des scories du même travail ou des crasses de l'opération suivante.

La charge d'un creuset est formée de 24 kilogr. de minerai broyé (tenant 52 p. 100 d'antimoine), 8 kilogr. de fer, 2 kilogr. de sel et 1/2 kilogr. de scorie ou de crasses. Le fer se compose ordinairement de 6,5 kilogr. de déchets de fer-blanc, dont on fait une balle, et de 1,5 kilogr. de copeaux de tour ou de forêt. Le minerai, le sel, la scorie ou les crasses et les copeaux de fer sont mélangés ensemble, tandis que la balle de fer-blanc est placée comme couvercle sur le mélange après son chargement dans le creuset.

Dans les grandes usines, les fours contiennent chacun 42 creusets. Ils sont chauffés par deux foyers à grille, établis sur leurs côtés courts. Les gaz des foyers arrivent jusque dans le milieu du four et là ils sortent par un canal commun. La sole du four (y compris les deux foyers) a 16 m. 459 de longueur et 2 m. 235 de largeur. Elle a une voûte basse, dans laquelle se trouvent 42 ouvertures (21 sur chacun des longs côtés), que l'on peut fermer à l'aide de couvercles et par lesquelles on introduit ou on retire les creusets. Les côtés et la voûte du four sont recouverts de plaques de fonte. Les ouvertures pour l'introduction des creusets ont un diamètre de 355 mm. Sur chacun des deux côtés courts, la voûte est en outre pourvue de 2 ouvertures de 100 mm. de diamètre, par lesquelles sont retirées les scories produites sur les grilles.

Les creusets placés immédiatement à côté du foyer (2 pour chaque foyer) sont chargés avec l'antimoine à raffiner.

¹ *Journal of the Society of chem. Industr.*, 30 janv. 1892; *Engin. and Mining Journal*, 12 mars 1892; *The mineral Industry*, 1892, p. 23.

La fusion des minerais pour antimoine ferrugineux dure un peu moins de trois heures. On fait dans un creuset quatre fusions en 12 heures. La fusion achevée, on verse le contenu du creuset dans des moules coniques en fonte et, après refroidissement de la masse, on sépare la matle d'avec l'antimoine à l'aide de coups de marteau. Aussitôt après avoir été vidés, les creusets sont chargés à nouveau et replacés dans le four.

La matle séparée de l'antimoine et les scories sont rejetées.

L'antimoine ferrugineux (nommé *singles*) contient 91,63 p. 100 d'antimoine, 7,23 p. 100 de fer, 0,82 p. 100 de soufre et 0,32 p. 100 de corps insolubles.

Afin d'en éliminer le fer, on le soumet à une fusion dans des creusets de graphite avec du sulfure d'antimoine pur. Le fer se combine alors avec le soufre du sulfure d'antimoine et se sépare sous forme d'une matle, tandis que une quantité équivalente d'antimoine devient libre. Afin d'éliminer le fer aussi complètement que possible, on emploie un excès de sulfure d'antimoine. Comme fondant, on ajoute du sel. On remplace fréquemment ce dernier par du carbonate de sodium. La charge d'un creuset se compose de 42 kilogr. de régule d'antimoine concassé, de 3,5 à 4 kilogr. de sulfure d'antimoine résultant de la liquation de minerais et de 2 kilogr. de sel.

L'opération a lieu dans le four employé pour la fusion des minerais. La masse est brassée de temps en temps à l'aide d'une baguette de fer. La fusion dure environ 1 heure 1/2. Lorsqu'elle est terminée, la scorie et la matle sont enlevées par puisage à l'aide d'une cuiller, après quoi l'antimoine est versé dans les moules en fonte coniques mentionnés précédemment. La matle et les crasses sont ajoutées lors de la fonte de minerais. L'antimoine (appelé *star bowls*) contient 99,53 p. 100 d'antimoine, 0,18 p. 100 de fer et 0,16 p. 100 de soufre. Le soufre provient de l'excès de sulfure d'antimoine ajouté lors de la fusion ; on le reconnaît à la présence de petites taches brillantes sur les figures cristallines, qui se forment à la surface du métal.

Le métal ainsi obtenu doit encore être raffiné, afin d'éliminer le soufre et de produire l'étoile sur les pains d'antimoine. Cette opération est également effectuée, avec addition au métal d'un mélange fondu de carbonate de potassium et de sulfure d'antimoine, dans des creusets de graphite et dans le four qui sert pour la fusion du minerai et la préparation de l'antimoine sans fer. La charge se compose de 42 kilogr. d'antimoine et de la quantité convenable (4 kilogr.) du mélange mentionné. Ce dernier n'est ajouté qu'après la fusion de l'antimoine. Les creusets sont placés dans les parties les plus chaudes du four, immédiatement à côté des foyers. Lorsque l'antimoine et le fondant sont entrés en fusion, on brasse une fois la masse avec une baguette de fer et ensuite on la coule.

La consommation de combustible d'un four de l'espèce dont il vient d'être question s'élève à 22 tonnes de houille par semaine ou à 1,5 tonne pour la journée de 12 heures. On consomme 10 creusets par tonne d'antimoine raffiné. Le service du four exige pour 24 heures 35 hommes, dont 1 chauffeur par chaque foyer (2) en 12 heures (4 en 24 heures), 4 ouvriers travaillant de chaque côté du four dans la journée de 12 heures (c'est-à-dire 16 en 24 heures), 2 hommes dans la journée de 12 heures pour le raffinage du métal (4 en 24 heures), 2 hommes dans la journée de 12 heures pour le cassage du métal (4 en 24 heures), 1 homme dans la journée de 12 heures pour la préparation du lit de fusion (2 en 24 heures). Il faut en outre 3 aides, 1 forgeron et 1 surveillant pour les chaudières et les machines.

La perte en antimoine dans le travail qui vient d'être décrit s'élève à 10 p. 100 du métal contenu dans le minerai. La majeure partie de cette perte est due à la volatilisation d'antimoine pendant la fusion. Une grande partie de l'antimoine volatilisé est recueillie dans les canaux à poussières communiquant avec le four. Les poussières recueillies offrent une couleur blanche et contiennent 70 à 72 p. 100 d'antimoine métallique. Elles sont mélangées avec du charbon et ajoutées lors de la fusion des minerais. Les canaux à poussières sont nettoyés tous les trois mois.

Le travail par précipitation dans des fours à creusets était autrefois également pratiqué à Magurka, en Hongrie. Des charges de 9 à 10 kilogr. de sulfure d'antimoine étaient fondues deux fois dans des creusets de graphite avec du fer, du carbonate de potassium et du salin.

Des fours à réverbère seraient en usage à Linz, à Schleich et à Alais (Gard). Dans ces fours, on ne peut éviter de grandes pertes d'antimoine par volatilisation. C'est pour cela qu'ils doivent être en communication avec de très longs appareils de condensation pour recueillir les vapeurs métalliques. Ils doivent avoir une sole aussi compacte que possible, afin que celle-ci ne soit pas traversée par l'antimoine très fluide. Il faut aussi les munir dans le point le plus bas d'un trou de coulée pour l'évacuation des masses fondues. L'auteur ne possède aucune indication relativement aux résultats du travail de ces fours. Ils donnent lieu, en tout cas, à des pertes d'antimoine beaucoup plus grandes que les fours à creusets.

Les fours à cuve ont été employés à titre d'essai par *Hering* pour le traitement par précipitation des résidus de la préparation de l'antimoine cru par liquation.

Hering, bien que ses expériences n'aient pas été continuées jusqu'à l'obtention d'un résultat positif, est d'avis, malgré les résultats défavorables des essais effectués par d'autres, que le travail par précipitation peut être effectué dans des fours à cuve et qu'il fournit des résultats d'autant plus favorables que le lit de fusion est plus riche en antimoine.

Produits de la préparation de l'antimoine brut.

Les produits de la préparation de l'antimoine brut sont de l'antimoine brut et des scories.

L'antimoine brut n'est pas encore pur, car il contient encore une série d'éléments étrangers, surtout de l'arsenic, du fer, du cuivre et du soufre.

La composition de quelques sortes d'antimoine brut est mise en évidence par les analyses suivantes :

| | I. | II. | III. | IV. | V. |
|--------------------|--------|-----|------|-------|-------|
| Antimoine. | 94,50 | 84 | 97,2 | 95,00 | 90,77 |
| Soufre. | 2,00 | 5 | 0,2 | 0,75 | 2,00 |
| Fer | 3,00 | 10 | 2,5 | 4,00 | — |
| Cobalt. } | — | — | — | — | 4,50 |
| Nickel. } | — | — | — | — | — |
| Cuivre | — | — | — | — | 5,73 |
| Arsenic | 0,25 | 1 | 0,1 | 0,25 | — |
| Or | traces | — | — | — | — |

I et II antimoine obtenu en four à réverbère par la méthode de précipitation (d'après *Helmhacker*). III et IV antimoine préparé par réduction de minerais

oxydés dans des fours à cuve. V antimoine extrait à Stefanshütte (Hongrie Supérieure) de speiss de cuivre gris désargentés par amalgamation.

L'antimoine brut est soumis au raffinage.

Les *scories* de l'extraction de l'antimoine brut d'après la méthode par grillage et réduction se composent principalement de silicates, celles du travail par précipitation de silicates et de sulfures métalliques. Elles sont partie rejetées, partie ajoutées comme fondants lors de la fusion des minerais d'antimoine.

Extraction de l'antimoine de produits métallurgiques antimonifères.

Les produits antimonifères qui se forment lors de l'extraction de l'antimoine sont des résidus de liqation, des mattes, des scories, des scories de raffinage et des fumées. Ces produits, lorsqu'ils ont une teneur en antimoine suffisante, sont ajoutés lors des opérations de fusion — les résidus de liqation très souvent après grillage, les fumées après incorporation dans de la chaux. Les résidus de liqation sont aussi traités quelquefois isolément dans des fours à cuve.

A Stefanshütte, dans la Hongrie-Supérieure, on a extrait de l'antimoine de speiss (provenant de la fonte de cuivres gris) désargentés par amalgamation par fusion avec des pyrites dans des fours à cuve. Le cuivre se combinait avec le soufre des pyrites. L'antimoine brut obtenu était soumis au raffinage.

C. Raffinage de l'antimoine.

Comme on l'a déjà dit, la pureté de l'antimoine brut est ordinairement altérée par du soufre, de l'arsenic, du fer, du cuivre et souvent aussi par du plomb.

Ces impuretés, le plomb excepté, peuvent être éliminées au moyen d'agents oxydants et scorifiants, d'agents sulfurants et d'agents chlorurants.

Le soufre peut être éliminé par fusion avec du carbonate de sodium ou de potassium, ou bien avec du *verre d'antimoine* (oxysulfure d'antimoine). Le cuivre et le fer peuvent être transformés en sulfures par du sulfure d'antimoine, auquel il est convenable d'ajouter du carbonate de potassium ou de sodium ou du sel de Glauber et du charbon ; les sulfures de cuivre et de fer ainsi produits fondent en une scorie avec du sulfure de sodium (résultant de la réduction du sel de Glauber par le charbon) et avec la soude ou la potasse des carbonates alcalins ajoutés. Le fer peut également être facilement éliminé par le verre d'antimoine (oxysulfure d'antimoine).

Les métaux étrangers peuvent être en partie volatilisés ou scorifiés à l'état de chlorures par le chlorure de sodium, la carnallite ou le chlorure de magnésium. Mais il se volatilise en même temps une grande quantité de sulfure d'antimoine, de sorte que ce procédé, appliqué en grand, donne lieu à des pertes importantes de métal.

Il n'est pas possible d'éliminer le plomb de l'antimoine par les agents oxydant et sulfurants dont il vient d'être question, parce que le plomb est de nouveau séparé par l'antimoine de l'oxyde et du sulfure de plomb. De même, le plomb ne peut être séparé de l'antimoine par les agents chlorurants qu'avec de grandes pertes en antimoine et toujours très incomplètement.

Mitscherlich a proposé d'éliminer le plomb du sulfure d'antimoine avant la séparation de l'antimoine. On devait, dans ce but, fondre 100 parties du sulfure d'antimoine avec 4 parties de fer. Tout le plomb, avec une quantité relativement faible d'antimoine, devait être ainsi précipité.

Il résulte de là que l'on doit employer pour l'extraction de l'antimoine des minerais autant que possible exempts de plomb.

Comme on l'a déjà dit, on ne recherche dans le commerce que l'antimoine dont les pains présentent l'étoile sur leur face supérieure, sous la forme de dessins analogues à des feuilles de fougères. L'étoile ne se forme pas sur l'antimoine impur. Avec l'antimoine pur, elle ne paraît pas lorsque les différentes parties du métal coulé dans les moules ne sont pas couvertes de scories, lorsque la scorie se solidifie avant l'antimoine et lorsque du carbonate de potassium ou de sodium, même en petite quantité, se trouve en contact immédiat avec la surface du métal. Les pains qui ne présentent pas l'étoile doivent, s'ils sont impurs, être de nouveau raffinés, mais s'ils sont purs il suffit de les refondre, puis de les couler et les laisser refroidir en observant les précautions nécessaires.

Les petits pains ne présentent qu'une grande étoile, tandis que les grands en offrent plusieurs et aussi sur les côtés des dessins analogues à des feuilles de fougères.

Le raffinage est pratiqué soit dans des fours à creusets, soit dans des fours à réverbère. Les fours à creusets exigent relativement beaucoup de combustible. Lorsqu'il s'agit de préparer de grandes quantités d'antimoine raffiné, on emploie des fours à réverbère. Les pertes en antimoine dans ces derniers s'élèvent à 20-30 p. 100. Dans un grand nombre d'usines (Angleterre), le raffinage suit immédiatement la préparation de l'antimoine brut.

Raffinage en fours à creusets.

Des fours à creusets étaient ou sont en usage à Septèmes dans les Bouches-du-Rhône, en Angleterre et à Oakland en Californie.

A Septèmes, 30 creusets étaient placés dans un four à réverbère avec sole plane, ayant la forme d'une tonne coupée suivant sa longueur. Le four était long de 2 m. 10 et sa largeur était égale à 1 m. 20 sur ses deux côtés courts et à 1 m. 50 en son milieu. La sole se trouvait à 15 cm. au-dessous du pont de chauffe. La voûte de la sole se trouvait à 20 cm. au-dessus du pont de chauffe, à 50 cm. au-dessus du milieu de la sole et à 25 cm. au-dessus de celle-ci du côté du rampant. La grille était longue de 1 m. 50, large de 50 cm. et se trouvait à 40 cm. au-dessous de la voûte. La porte de travail était sur le long côté antérieur de la sole et avait 50 cm. de largeur. Les creusets faits en argile réfractaire supportaient 5 à 6 fusions et ils recevaient chacun une charge de 22 kilogr. d'antimoine brut. Comme fondant, on ajoutait 6 à 8 kilogr. d'un mélange de sulfate et de carbonate de sodium, qui était additionné d'un peu de sel marin et de minerai d'antimoine oxydé pur. La fusion durait 6 heures, le four étant chauffé au rouge faible ; dans ce temps, on brûlait 200 à 250 kilogr. de houille.

En Angleterre, le raffinage a lieu dans des creusets de graphite ; l'opération est conduite comme il a été dit précédemment (p. 439). Le fondant ajouté à l'antimoine à purifier est préparé par fusion dans un creuset de 3 parties de carbonate de potassium avec deux parties d'antimoine cru. A 84 kilogr. d'antimoine, qui doit être dépouillé avec soin de la scorie et de la matte adhérente, on ajoute environ 4 kilogr. de ce fondant. Après la fusion, le métal et le fondant sont versés dans des moules coniques. Pendant le refroidissement, le fondant se sépare du métal. Le fondant est ajouté lors du raffinage suivant avec une petite quantité de carbonate de potassium. L'étoile n'apparaît sur le métal que si la

surface de ce dernier était entièrement recouverte par le fondant (sous une épaisseur de 6 mm. 3). Ce dernier est éliminé des pains par lavage avec de l'eau et du sable.

Raffinage en fours à réverbère.

Des fours à réverbère étaient ou sont en usage à Milleschau en Bohême, à Banya en Hongrie, à Sienna en Toscane et à Oakland en Californie.

Il est absolument indispensable que les fours à réverbère aient une sole compacte qui ne soit pas rongée par les alcalis en fusion et ne se laisse pas pénétrer par de l'antimoine. Le mieux est de la creuser dans des blocs de roches naturelles réfractaires, par exemple dans du granit¹. Cependant, on ne doit pas employer des roches tout à fait fraîches, mais des roches ayant séjourné à l'air et à demi désagrégées. Si l'on n'a pas de pareilles roches à sa disposition, on emploie pour la confection des soles de la poudre de ciment et de l'argile, que l'on pilonne dans une caisse en fer.

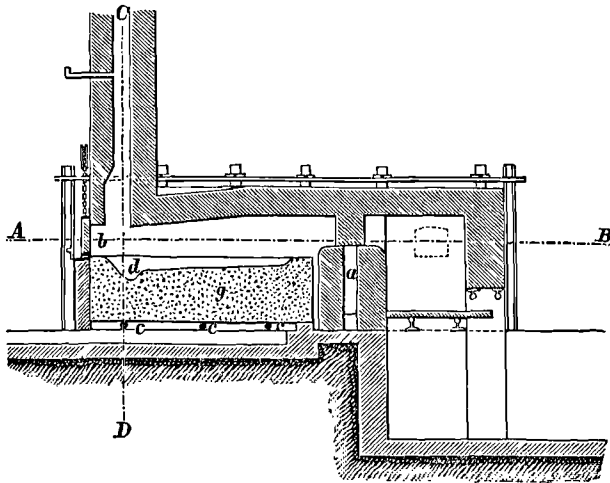


Fig. 322. — Four à réverbère de Hering pour le raffinage du sulfure d'antimoine brut; coupe verticale suivant EF de la figure 324.

La disposition du four à réverbère indiqué par *Hering*, qui est employé avec succès à Milleschau en Bohême et a été particulièrement recommandé par *Helmhacker*², est mise en évidence par les figures 322, 323 et 324.

La sole est creusée dans un bloc de granite *g*. Afin de faciliter la mise en place et l'enlèvement de ce bloc, celui-ci repose sur trois rouleaux en fer, *c, c*, qui de leur côté s'appuient sur des barres de fer plates *f, f*. Il ne touche immédiatement la paroi du four que du côté de la porte de travail. Dans la sole se trouve une cavité (creuset) *d*, dans laquelle se rassemble et est puisé l'antimoine. *b* est la porte de travail, établie vis-à-vis le pont de chauffe. Comme avec cette seule porte les ouvriers sont trop fortement gênés, on l'a dans ces derniers temps

¹ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1883, p. 1, 44, 145 et 172.

² *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1883, p. 1, 44, 145 et 172.

remplacée par deux ouvertures situées vis-à-vis l'une de l'autre sur les longs côtés du four, dans le voisinage du rampant. Par l'une de ces ouvertures on retire la scorie, tandis que par l'autre on charge l'antimoine brut et on puise l'antimoine raffiné. Le pont de chauffe est muni de canaux verticaux *a*, dans lesquels se réchauffe l'air nécessaire pour la combustion complète des gaz dégagés sur la

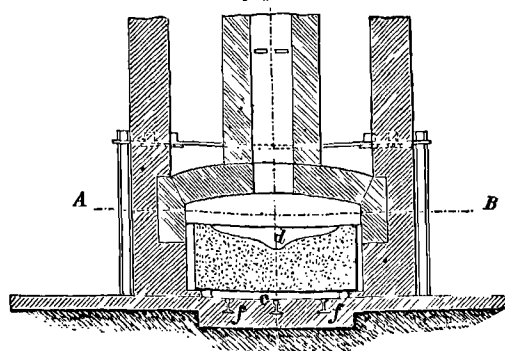


Fig. 323. — Four à réverbère de Hering pour le raffinage de l'antimoine brut ; coupe verticale suivant CD de la figure 324.

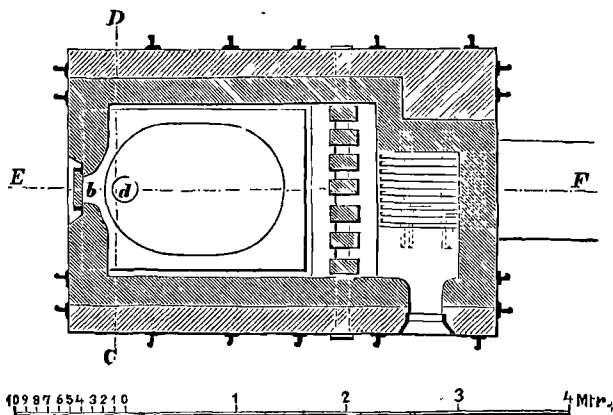


Fig. 324. — Four à réverbère de Hering pour le raffinage de l'antimoine brut ; coupe horizontale suivant AB de la figure 322.

grille, air qui arrive par un conduit horizontal établi au pied des canaux et muni de registres régulateurs. C est la cheminée pourvue d'un registre.

Dans un pareil four, la charge s'élève à 600-700 kilogr. d'antimoine brut, sans fondants.

Le four de Banya, en Hongrie, a une sole en argile réfractaire de 28 cm. d'épaisseur, qui est damée dans une boîte en fer. Celle-ci a 4 m. de longueur et 2 m. 50 de largeur. La charge s'élève à 500 kilogr. d'antimoine brut.

Dans le four en question, on raffine, à Milleschau, de l'antimoine contenant beaucoup d'impuretés d'abord avec du sel de soude et ensuite avec du verre d'antimoine, tandis que lorsqu'on a affaire à des sortes plus pures on n'emploie que du verre d'antimoine. Pour préparer ce dernier, on fond de l'antimoniote d'oxyde d'antimoine avec de l'antimoine cru. L'antimoniote d'oxyde d'antimoine se dépose dans les points les plus chauds de la cheminée à l'état de croûtes et il peut sous cette forme être employé pour la préparation du verre d'antimoine.

A Milleschau, le raffinage de l'antimoine brut impur est effectué de la manière suivante, d'après *Helmhacker*¹ :

La charge de 600 à 700 kilogr. est introduite dans le four chauffé au rouge et fondue dans l'espace d'une heure. Pendant le chargement et la fusion, il se dégage des vapeurs d'oxyde d'antimoine et d'acide arsénieux. Au métal brut fondu encore fumant, on ajoute, suivant sa pureté, 3 à 7 p. 100 de sel de soude (ainsi que de la poudre de coke ou du menu de charbon de bois) et, afin de liquéfier le sel de soude, on élève la température jusqu'au rouge.

La scorie prend peu à peu une consistance pâteuse. Au bout de plusieurs heures (jusqu'à 3), lorsque les bulles, sortant d'abord très nombreuses de la masse, ne s'en échappent plus que lentement, on retire la scorie avec précaution par la porte de travail. Afin d'éliminer les petites quantités de fer et de soufre encore contenues dans le métal, on ajoute les matières nécessaires pour la formation du verre d'antimoine, du sulfure d'antimoine et de l'antimoniote d'oxyde d'antimoine, soit pour 100 kilogr. de métal 3 kilogr. de sulfure d'antimoine liquaté et 1,5 kilogr. d'antimoniote d'oxyde d'antimoine. Lorsque ces corps sont fondus ensemble, on ajoute encore 4,5 kilogr. de carbonate de potassium ou de sodium et de potassium. Les fondants en fusion doivent couvrir complètement le bain métallique. Au bout d'un quart d'heure, le métal est purifié et l'on peut procéder à son puisage. Cette opération est effectuée à l'aide de cuillers en fer et exige des soins particuliers pour l'obtention à la surface du pain d'antimoine de l'étoile dont il a été question précédemment. Dans ce but, les pains doivent être recouverts d'une couche de scories de raffinage épaisse de 5 mm. au moins. En outre, les masses versées dans les moules ne doivent pendant le refroidissement subir aucune secousse. Enfin, comme on l'a déjà dit, la couverture ne doit pas se solidifier avant le métal et des carbonates alcalins non décomposés ne doivent pas être en contact avec ce dernier.

Après le refroidissement du métal, la couche de scorie qui recouvre celui-ci est cassée avec le marteau, après quoi le bloc métallique est retiré du moule.

En 24 heures, on raffine dans un four 3 charges de chacune 600 à 700 kilogr. d'antimoine brut. La dépense en combustible dans ce temps s'élève à 600 kilogr. de houille.

La scorie obtenue en dernier lieu (dite *scorie de l'étoile*), qui se compose principalement de verre d'antimoine et contient 20 à 60 p. 100 d'antimoine, est ordinairement employée encore une fois lors du raffinage. Si elle a absorbé de trop grandes quantités d'impuretés (sulfures de fer, de nickel, oxydes du fer, acide silicique), elle est, de même que la scorie de raffinage produite en premier lieu, ajoutée lors de la fonte des minerais pour antimoine.

La perte en antimoine au raffinage résulte de la formation de fumées et de la

¹ *Loc. cit.*

scorification. Elle s'élève à 20-30 p. 100. Les fumées se composent principalement d'oxyde d'antimoine et d'antimoniate d'oxyde d'antimoine.

Le coût du raffinage est évalué à 3',15-3',75 par 100 kilogr. d'antimoine brut.

A Banya, en Hongrie, la charge se compose, pour le four dont il a été question, de 450 kilogr. d'antimoine brut pur (90 p. 100 Sb) et de 50 kilogr. de métal impur (74 p. 100 Sb). On ajoute d'abord 42 kilogr. de sulfate de sodium, 5 kilogr. de poudre de charbon de bois et 150 kilogr. de minerai non grillé. Au bout de 10 heures, on retire la scorie et on ajoute encore pour la formation de la scorie de l'étoile 1 kilogr. d'antimoine cru non grillé et 6 kilogr. du même antimoine grillé, ainsi que 3,40 kilogr. de carbonate de potassium et 2,60 kilogr. de sel de soude.

L'antimoine ainsi obtenu, muni d'une étoile, contient comme impuretés :

| | |
|------------------|--------------|
| Arsenic. | 0,330 p. 100 |
| Fer. | 0,052 » |
| Argent | 0,006 » |
| Soufre | 0,720 » |

A Sienne, où l'antimoine brut préparé est relativement pur, on traite 260 charges d'antimoine, formant un poids total de 52 852 kilogr. avec 12 346 kilogr. de sel marin, 348 kilogr. de minerai grillé, 5 690 kilogr. de scories de raffinage, et on obtint 48 831 kilogr. d'antimoine raffiné. Le rendement en métal raffiné s'éleva à 93,5 p. 100.

Produits du raffinage.

Les produits du raffinage de l'antimoine sont l'antimoine raffiné et la scorie de raffinage. La scorie produite pour la formation de l'étoile porte le nom de *scorie de l'étoile* (*Sternschlacke*).

La composition de différentes sortes d'*antimoine raffiné* est mise en évidence par les analyses suivantes :

| | I | II | III | IV | V | VI |
|--------------------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|
| Antimoine. | 98,27 | 98,340 | 99,081 | 98,98 | 98,81 | 98,87 |
| Cuivre | 0,54 | 0,221 | 0,052 | 0,01 | 0,02 | 0,02 |
| Fer. | 0,63 | 0,114 | 0,039 | 0,35 | 0,34 | 0,16 |
| Plomb | — | 0,410 | 0,538 | 0,34 | 0,34 | 0,73 |
| Arsenic. | — | 1,008 | 0,036 | 0,09 | 0,36 | 0,09 |
| Bismuth. | 0,36 | — | — | — | — | — |
| Soufre | — | 0,064 | 0,254 | 0,23 | 0,12 | 0,11 |
| Cobalt } | — | 0,013 | traces | — | — | — |
| Nickel } | — | | | | | |

I. Antimoine de Lipto Szt Miklos en Hongrie, d'après *Hirzel* ; II et III de Californie, d'après *Booth, Garrétt et Blair* ; IV, V et VI échantillons de soumission pour le chantier impérial de constructions navales de Wilhelmshaven, d'après *Himly*.

La *scorie de raffinage*, qui contient 20 à 60 p. 100 d'antimoine, se compose de soude, de sulfure de sodium et d'antimoine, d'oxyde d'antimoine, d'antimoniate d'oxyde d'antimoine, de protoxyde de fer, de sulfure de fer, d'acide arsénique et de quantités relativement faibles d'acide silicique et d'alumine. Elle est ajoutée

lors de la fonte de minerais en vue de l'extraction de l'antimoine qu'elle renferme.

La *scorie de l'étoile*, qui consiste principalement en verre d'antimoine, est ajoutée lors du raffinage et, lorsqu'elle est devenue trop impure, elle est employée comme fondant lors de la fonte de minerais.

II. Méthodes proposées pour l'extraction de l'antimoine par voie humide.

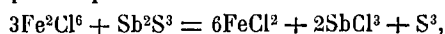
Plusieurs méthodes ont été proposées pour l'extraction de l'antimoine de minerais pauvres et des résidus de la préparation de l'antimoine cru par liqutation; mais jusqu'à présent elles n'ont point encore été adoptées définitivement et elles semblent même n'avoir aucun avenir.

On a indiqué comme dissolvants l'acide chlorhydrique, le perchlorure de fer et les sulfures alcalins.

*Hargreaves*¹, ainsi que *Smith* proposent de traiter à chaud par l'acide chlorhydrique les minerais finement pulvérisés et de précipiter l'antimoine de la solution (préalablement neutralisée par de la chaux) par le zinc ou le fer. Le précipité doit, après lavage avec du chlorure d'antimoine, de l'acide chlorhydrique et de l'eau, être fondu dans des creusets avec du carbonate de potassium.

*Hering*² a également proposé l'acide chlorhydrique comme dissolvant pour les résidus de liqutation. L'antimoine doit être précipité de la solution sous forme de chlorure basique au moyen d'eau ou sous forme de sulfure par l'hydrogène sulfuré dégagé lors de la digestion des résidus de liqutation dans l'acide chlorhydrique. Les combinaisons d'antimoine doivent être livrées telles quelles au commerce.

*Rud. Koepf et Cie*³ proposent le perchlorure de fer, qui décomposerait le sulfure d'antimoine d'après l'équation :



et ferait entrer l'antimoine en dissolution.

*E. W. Parnell et J. Simpson*⁴ ont proposé comme dissolvants les sulfures alcalins.

III. Méthodes proposées pour l'extraction de l'antimoine par voie électrométallurgique.

Bien que *Classen et Ludwig* aient déjà indiqué en 1885 une méthode pour le dosage de l'antimoine à l'aide de l'électrolyse⁵, l'extraction de ce métal par cette voie n'a cependant pas encore été pratiquée. On peut même se demander si — en supposant surmontées toutes les difficultés techniques — l'antimoine pourra être extrait avantageusement par cette voie.

¹ *Dingler's Journal*, t. CCIII, p. 153.

² *Dingler's Journal*, t. CCXXX, p. 253.

³ Brevet allemand n° 66547, de 1892.

⁴ Brevet anglais n° 11828, du 1^{er} sept. 1884; *Chemiker-Zeitung*, 1885, p. 412.

⁵ *Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft*, t. XVII, p. 4104; *Classen, Quant. chem. Analyse durch Elektrolyse*, Stuttgart, 1886.

*Borchers*¹, s'appuyant sur les expériences effectuées par lui, a proposé pour l'extraction de l'antimoine de minerais un procédé dans lequel il emploie des anodes insolubles.

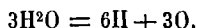
Il se sert comme dissolvant de sulfure de sodium, qui dissout facilement le sulfure d'antimoine, et de la solution obtenue il sépare l'antimoine par le courant. La décomposition a lieu de la manière la plus convenable lorsqu'il y a 1 atome de sodium pour 1 atome de soufre, c'est-à-dire trois molécules de sulfure de sodium (Na_2S) par molécule de trisulfure d'antimoine (Sb_2S_3). Une plus grande teneur en soufre ou une plus faible teneur en sodium donne lieu à la séparation du soufre, ce qui produit une perturbation dans la marche du processus, tandis que une teneur plus faible en soufre ou une teneur plus grande en sodium augmente la résistance de la conductibilité électrique.

A la solution, qui ne doit pas marquer plus 12° B. (9 à 10° B. bouillante), on ajoute 3 p. 100 de sel marin. Ce dernier favorise la séparation du sulfure de fer dissous et diminue la résistance électrique du liquide.

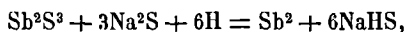
Comme cellules à décomposition, on doit employer des vases en fer. Ceux-ci servent de cathodes. Si les vases sont quadrangulaires, on y suspend des plaques de fer, afin d'augmenter la surface cathodique. Comme anodes, on se sert de plaques de plomb. (En présence des combinaisons sulfurées, le plomb ne se dissout pas dans l'électrolyte; on empêche ainsi la production à l'anode de grandes quantités de peroxyde de plomb, parce que celui-ci est réduit au moment de sa formation.)

La tension de courant nécessaire pour la décomposition s'élèverait pour chaque cellule à 2-2,5 volts, avec une densité de courant de 40 à 50 ampères par mètre carré.

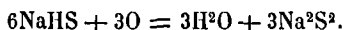
Suivant *Borchers*, les processus chimiques qui se passent pendant l'électrolyse seraient probablement les suivants. Trois molécules d'eau sont d'abord décomposées par le courant, d'après l'équation :



A la cathode, la décomposition aurait lieu d'après l'équation :



à l'anode d'après l'équation :



Par suite de la circulation imparfaite de l'électrolyte, il se produit encore lors de l'électrolyse d'autres processus, comme le démontre la présence d'hydrosulfure, de sulfure et d'hyposulfite de sodium, corps qui ont tous été trouvés et dosés par *Borchers* dans les produits de décomposition de l'électrolyte. *Borchers* admet qu'aux points de contact de la solution avec l'anode, il s'est produit des processus d'oxydation, avant que les produits de décomposition formés à la cathode aient pu passer à l'anode.

Suivant la densité du courant, l'antimoine est séparé à l'état pulvérulent ou sous la forme d'écaillés brillantes. Une partie adhère aux plaques de fer, l'autre partie tombant au fond des cellules à décomposition. Le métal adhérent aux plaques de fer peut être enlevé à l'aide de brosses d'acier.

¹ *Traité d'électrometallurgie*, édition française par L. Gautier, p. 381. Paris 1896.

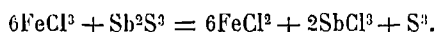
L'antimoine obtenu est lavé, desséché et ensuite fondu avec du verre d'antimoine. On obtient de cette façon un métal très pur.

La solution dépouillée de l'antimoine doit être traitée pour hyposulfite de sodium.

Comme on l'a dit, ce procédé, qui repose sur l'emploi d'anodes insolubles, n'a pas encore jusqu'à présent été l'objet d'applications pratiques.

*Borchers*¹ a proposé des appareils pour l'extraction de l'antimoine de minerais.

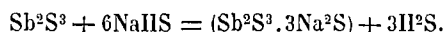
Koepf veut décomposer le sulfure d'antimoine par le perchlorure de fer ; l'antimoine serait ainsi dissous, avec formation de protochlorure de fer et séparation de soufre, d'après l'équation :



La solution doit être électrolysée à 50° entre des plaques de plomb ; l'antimoine est alors précipité à la cathode, tandis qu'il se forme à l'anode du perchlorure de fer. La densité du courant doit s'élever à 40 ampères par mètre carré. Il n'est donné aucune indication relativement à la tension dans le bain.

*Siemens et Halske*² dissolvent le sulfure d'antimoine par traitement avec des sulfures, des sulfhydrates ou des polysulfures alcalins et ils soumettent la solution à l'électrolyse.

Le minerai réduit en poudre fine est lessivé avec une solution de sulfhydrate de sodium (NaHS) ou d'un autre sulfhydrate. Le sulfure d'antimoine contenu dans le minerai est ainsi dissous, avec formation d'un sel double, d'après l'équation :



La solution est maintenant amenée dans les compartiments des cathodes d'un bain, qui, au moyen de diaphragmes, est divisé en une série de compartiments de cathodes et d'anodes. Les compartiments des cathodes sont ouverts et contiennent des plaques de cuivre ou d'antimoine, tandis que ceux des anodes sont formés de façon qu'il n'y puisse pas pénétrer de gaz et ils renferment des anodes insolubles en charbon ou en platine.

Aux cathodes le sulfure double d'antimoine et de sodium est décomposé d'après l'équation :



On obtient donc ici, outre l'antimoine séparé, une lessive qui peut être employée de nouveau comme dissolvant de l'antimoine. Dans les compartiments des anodes, la solution d'un chlorure alcalin (NaCl, KCl ou AzH^4Cl) est décomposée. Si les résidus de la lixiviation du minerai contiennent de l'or, de l'argent, du cuivre, du mercure, du bismuth, du zinc, du cobalt ou du nickel, le chlore ainsi mis en liberté doit être employé à dissoudre ces métaux sous forme de chlorures. De la solution obtenue, les métaux doivent être précipités par l'hydrogène sulfuré dégagé lors de la dissolution du sulfure d'antimoine. S'il n'y a dans les résidus aucun des métaux mentionnés, le chlore peut être utilisé d'une autre façon, par exemple pour le blanchiment.

Ce procédé conviendrait pour l'extraction de l'antimoine de minerais, ainsi que de produits métallurgiques.

Il ne semble pas qu'il ait jusqu'à présent été l'objet d'une application pratique.

¹ *Traité d'électrometallurgie*, p. 336.

² Brevet allemand n° 67973, du 29 juin 1892.

Le traitement d'*antimoine brut aurifère* pour antimoine et or a été pratiqué à Lixa, près Oporto, en Portugal, mais il a été abandonné au bout de peu de temps parce qu'il était trop coûteux ¹. D'après ce procédé ², on emploie comme anodes des plaques de l'antimoine aurifère, tandis qu'on se sert comme électrolyte d'une solution de perchlorure d'antimoine (obtenue par dissolution de protochlorure d'antimoine dans une lessive de chlorure de sodium, de potassium ou d'ammonium très concentrée et acidifiée par l'acide chlorhydrique). En faisant passer le courant par les plaques anodes, celles-ci sont peu à peu dissoutes. L'antimoine est séparé sur les cathodes (la matière de celles-ci n'est pas indiquée), tandis que l'or se précipite à l'état pulvérulent sur le fond des cellules à décomposition.

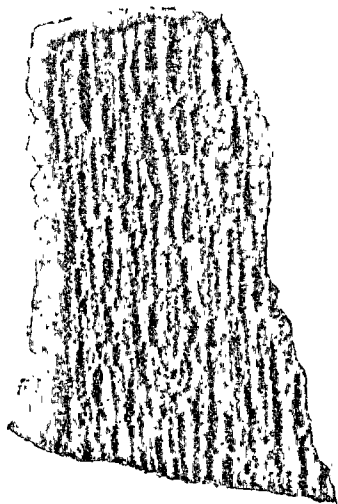


Fig. 325

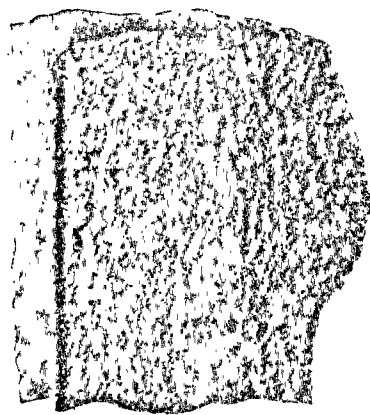


Fig. 326

Plaques d'antimoine électrolytique vues du côté touchant l'électrolyte.

Malgré l'emploi d'anodes solubles, le procédé s'est montré trop coûteux.

[Avec les méthodes électrolytiques qui viennent d'être décrites, l'antimoine est toujours séparé à l'état pulvérulent, c'est-à-dire sous une forme qui ne permet pas de le livrer directement au commerce.

Engelhardt ³, Directeur des travaux électro-chimiques de la Société *Siemens et Halske*, de Vienne, en électrolysant, d'après un procédé qui n'est pas indiqué, des solutions de sulfo-antimonites, est parvenu dans ces derniers temps à précipiter l'antimoine sous la forme de plaques cohérentes, de couleur grise et de 2 mm. d'épaisseur. Ces plaques sont striées et mamelonnées sur le côté qui était en contact avec l'électrolyte (fig. 325 et 326), tandis que sur l'autre côté elles sont lisses et offrent par places un éclat métallique blanc d'argent; leur cassure est cristalline et blanc d'argent. Elles sont légèrement courbées et offrent une grande fragilité, de sorte qu'elles peuvent être facilement cassées et pulvérisées. Comme

¹ J. H. Vogel, *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1891, p. 327.

² Sanderson, *Trennung von Antimon und Gold*, Brevet allemand n° 54219, 26 fév. 1890.

³ *Zeitschrift für Elektrochemie*, 1896, n° 24, p. 524.

le montrent les analyses suivantes, cet antimoine électrolytique offre une grande pureté, qui permet de l'employer directement, *sans raffinage*, pour la plupart des usages auxquels sert ordinairement l'antimoine :

| | Antimoine électrolytique non refondu | Antimoine électrolytique raffiné | Antimoine de four à cuve raffiné |
|---------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Arsenic | — | — | traces |
| Soufre | 0,288 | 0,0001 | 0,1000 |
| Fer | 0,008 | 0,0046 | 0,0100 |
| Plomb et cuivre | traces | 0,0084 | 0,0303 |
| Sodium | 0,014 | — | — |
| Antimoine | 99,690 | 99,9869 | 99,8587 |

Il est possible que dans un temps plus ou moins éloigné l'antimoine électrolytique, dont la forme est un signe certain de sa provenance et par suite de sa pureté, vienne faire concurrence à l'antimoine en pains obtenu par voie métallurgique et raffinage.]

MÉTALLURGIE DE L'ARSENIC

Propriétés physiques de l'arsenic.

L'arsenic possède une couleur gris d'acier et offre sur sa cassure fraîche un grand éclat. Il est connu aussi bien à l'état cristallisé qu'à l'état amorphe. Il cristallise dans le système hexagonal et est isomorphe avec le tellure et l'antimoine. La modification amorphe constitue une poudre gris foncé, qui par chauffage à 370° se transforme en la modification cristalline. On obtient cette dernière modification en recueillant des vapeurs d'arsenic dans un récipient, dont la température ne diffère que peu de la température de ces vapeurs. On obtient la modification amorphe en amenant des vapeurs d'arsenic dans un récipient refroidi, dont la température est beaucoup plus basse que celle des vapeurs ou bien lors de la sublimation de vapeurs d'arsenic qui sont mélangées avec d'autres gaz (hydrogène, acide carbonique, oxyde de carbone). L'arsenic cristallisé est cassant et peu dur. L'arsenic fondu peut être un peu aplati sous le marteau avant de se briser.

Le poids spécifique de l'arsenic cristallisé est égal à 5,727 à 14° ; tandis que (d'après *Wüllner et Bettendorf*) celui de la modification amorphe est de 4,710. La chaleur spécifique de l'arsenic est 0,083.

Sous une forte pression, l'arsenic peut être liquéfié au rouge sombre dans un tube de verre fermé à la lampe ¹.

A 449-450° (*Conechy*), l'arsenic se transforme en une vapeur jaune citron, qui dégage une forte odeur d'ail. Mais on ne sait pas encore si cette odeur provient de l'arsenic ou de l'un de ses sous-oxydes. Comme on l'a déjà dit, les vapeurs de l'arsenic peuvent être condensées aussi bien sous forme cristalline qu'à l'état de poudre.

Propriétés chimiques de l'arsenic et de ses combinaisons ².

L'arsenic est inaltérable dans l'air sec à la température ordinaire ; mais dans l'air humide il perd son éclat et sa couleur et se transforme peu à peu en acide arsénieux. Chauffé au contact de l'air, il brûle avec une flamme blanc bleuâtre en dégageant une fumée blanche et se transformant en acide arsénieux.

¹ Landolt et Mallet, in *Dingler's Journal*, t. CCV, p. 575.

² Il ne sera question ici que des propriétés les plus importantes à connaître pour le métallurgiste.

L'arsenic est oxydé par l'acide azotique et converti en acide arsénieux.

L'eau régale le dissout facilement avec production d'acide arsénieux et d'acide arsénique.

L'acide sulfurique concentré bouillant le dissout en dégageant de l'acide sulfureux, tandis qu'il n'est pas attaqué par l'acide sulfurique étendu.

L'acide chlorhydrique n'attaque pas l'arsenic à l'abri du contact de l'air ; en présence de ce dernier, il n'est que faiblement attaqué avec formation d'une quantité correspondante de chlorure d'arsenic.

L'arsenic se combine énergiquement à froid avec le chlore en donnant naissance à du chlorure d'arsenic.

Il s'unit à chaud avec le soufre en formant du sulfure d'arsenic.

Si l'on fond de l'arsenic avec du salpêtre ou du chlorate de potassium, le métal est énergiquement oxydé et il se forme de l'arséniate de potassium.

Combinaisons de l'arsenic avec l'oxygène.

L'arsenic forme avec l'oxygène deux combinaisons, l'*acide arsénieux* et l'*acide arsénique*, qui possèdent toutes les deux les propriétés des acides. Leur importance industrielle est beaucoup plus grande que celle de l'arsenic.

Acide arsénieux.

L'acide arsénieux ou l'anhydride arsénieux (As_2O_3 ou As^3O_6) offre une couleur blanche et il existe à l'état cristallin et à l'état amorphe.

La modification cristalline est dimorphe, les cristaux appartenant tantôt au système régulier, tantôt au système rhombique. D'une solution aqueuse bouillante ou encore mieux chlorhydrique, il se sépare par le refroidissement sous forme d'octaèdres, tandis que d'une lessive de potasse saturée d'acide arsénieux il se dépose à l'état de prismes rhombiques. On l'obtient aussi sous cette dernière forme en chauffant de l'acide arsénieux en vases clos à la température de 300° . En outre, la modification amorphe devient cristalline lorsqu'elle est abandonnée pendant longtemps à elle-même.

On obtient la modification amorphe, dite verre d'arsenic amorphe, en sublimant à haute température la modification cristalline. Cette modification se présente sous forme d'une masse blanche transparente, qui abandonnée à elle-même pendant longtemps, se transforme en la modification cristalline ; elle perd alors sa transparence et prend l'aspect de la porcelaine.

Si dans un tube fermé, posé verticalement, on chauffe de l'acide arsénieux, on obtient dans la partie inférieure du tube qui a été exposée à une température de 400° , de l'acide arsénieux amorphe, dans la partie moyenne des prismes rhombiques d'acide arsénieux cristallisé et dans la partie supérieure, qui a été exposée à une température de 200° environ, de l'acide arsénieux cristallisé en octaèdres.

La modification amorphe se dissout facilement dans l'eau et l'alcool, tandis que la modification cristalline est difficilement soluble dans ces liquides.

La modification amorphe fond lorsqu'on la chauffe sans qu'il soit nécessaire d'opérer sous pression ; la modification cristalline ne peut au contraire être liquéfiée que si on la chauffe sous pression et elle se transforme alors en la modification amorphe.

L'acide arsénieux se volatilise lorsqu'on le chauffe. La température de volatilisation se trouve à 200° d'après *Würtz*, à 218° d'après *Watt*, à 190° d'après

Wormley. La volatilisation aurait lieu entre 100 et 150°, si le dissolvant de l'acide se vaporise avec ce dernier.

Chauffé avec du charbon, l'acide arsénieux est réduit en arsenic, qui se volatilise et est obtenu sous forme d'un produit de sublimation d'un noir brillant.

L'acide arsénieux est un réducteur énergique et il est employé comme tel en grandes quantités pour la décoloration dans la fabrication du verre, pour la préparation de couleurs de cuivre et pour la fabrication du verre d'arsenic jaune.

L'acide arsénieux ne se combine pas immédiatement avec l'oxygène, mais il est transformé par des oxydants énergiques, comme l'eau régale, le chlore, l'acide azotique, le salpêtre, en le degré d'oxydation le plus élevé de l'arsenic, l'anhydride arsénique.

L'acide arsénieux trouve son principal emploi dans la préparation de l'acide arsénique, dont on se sert dans la fabrication des couleurs d'aniline.

Acide arsénique.

L'acide arsénique existe à l'état d'*anhydride*, As_2O_3 , ainsi qu'en combinaison avec de l'eau sous forme d'*acide arsénique*, H^+AsO_4 , d'*acide pyroarsénique*, $\text{H}^+\text{As}_2\text{O}_7$, et d'*acide méta-arsénique*, HAsO_3 .

L'*anhydride arsénique* est une masse blanche, qui ne se dissout que très peu dans l'eau, mais qui, avec le temps, se combine avec celle-ci et devient ainsi soluble. Il fond au rouge et se décompose au rouge blanc en acide arsénieux et oxygène.

L'acide arsénique du commerce (H^+AsO_4) constitue une masse sirupeuse. Chauffé à 180°, il se transforme, en abandonnant de l'eau, en cristaux durs et brillants d'acide pyroarsénique ($\text{H}^+\text{As}_2\text{O}_7$). Ce dernier se convertit, si on le chauffe à 200°, en une masse blanche nacréée, consistant en acide méta-arsénique (HAsO_3).

Les combinaisons dont il vient d'être question offrent une composition analogue à celle des combinaisons correspondantes du phosphore, qui sont aussi isomorphes avec les arsénates. Les acides pyroarsénique et méta-arsénique sont instables en solution aqueuse, comme c'est le cas pour les acides correspondants du phosphore; ils se transforment dans l'eau en acide arsénique ordinaire.

Combinaisons de l'arsenic avec le soufre.

L'arsenic forme avec le soufre trois combinaisons : le bisulfure d'arsenic, As_2S_2 , le trisulfure d'arsenic, As_2S_3 et le pentasulfure d'arsenic, As_2S_5 .

Le *bisulfure d'arsenic* (As_2S_2) se trouve dans la nature sous forme de réalgar. On fabrique dans les usines métallurgiques sous le nom de *verre d'arsenic rouge* ou *verre rouge* (réalgar artificiel) une combinaison offrant à peu près la même composition et qui est employée pour la préparation du feu indien blanc et avec de la chaux pour l'épilage des peaux qui doivent être tannées. Le bisulfure d'arsenic n'est plus actuellement que peu employé comme couleur, tandis que autrefois il l'était très fréquemment.

Le *trisulfure d'arsenic* (As_2S_3) se rencontre dans la nature sous forme d'orpiment. On l'obtient artificiellement en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution acide d'acide arsénieux. Chauffé à l'abri du contact de l'air, il fond en un liquide rouge jaune et se volatilise sans décomposition à 700°. Chauffé à l'air, il brûle en se transformant en acide arsénieux et acide sulfureux.

Il est insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré, tandis que les sulfures d'antimoine et d'étain se dissolvent dans cet acide. Il est soluble dans les alcalis et les carbonates alcalins, avec formation d'arsénite et de sulfoarsénite alcalins. ($2\text{As}_2\text{S}_3 + 4\text{KOH} = \text{KAsO}_2 + 3\text{KAsS}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.) Le trisulfure d'arsenic est reprécipité de ces dissolutions par les acides.

Le trisulfure d'arsenic était autrefois une couleur très appréciée, mais il est maintenant remplacé par le jaune de chrome et l'acide picrique. Il est encore employé aux mêmes usages que le réalgar.

Le *pentasulfure d'arsenic* (As_2S_5) peut être obtenu par fusion de trisulfure d'arsenic avec du soufre, ainsi que par traitement de sulfoarséniure de sodium (Na_2AsS_4) avec des acides. On obtient le sulfoarséniure de sodium en traitant du trisulfure d'arsenic par un polysulfure du sodium.

Combinaisons de l'arsenic avec l'hydrogène.

L'arsenic forme avec l'hydrogène deux combinaisons : l'hydrogène arsénié gazeux de la formule AsH_3 et l'hydrogène arsénié ou hydruure d'arsenic solide, de la formule As_4H_2 .

L'hydrogène arsénié gazeux se produit lorsqu'on dégage de l'hydrogène de liquides arsénicaux et c'est un poison très violent.

L'hydruure d'arsenic solide est une masse brune, que l'on prépare en décomposant par l'eau l'arséniure de sodium pur.

Arsenic et chlore.

On obtient le chlorure d'arsenic (AsCl_3) en brûlant de l'arsenic pulvérisé dans le chlore gazeux, ainsi que comme produit de distillation lorsqu'on chauffe de l'acide arsénieux avec de l'acide chlorhydrique. C'est un liquide oléagineux incolore, qui à l'air se volatilise sous la forme de vapeurs blanches très vénéneuses.

Combinaisons de l'arsenic avec d'autres métaux.

L'arsenic se combine avec une série de métaux avec lesquels il forme les composés désignés sous le nom de speiss. Ces combinaisons ne présentent que peu d'analogie avec les alliages ; elles ressemblent plutôt aux combinaisons des métaux avec un élément non métallique.

Minerais d'arsenic.

L'arsenic et ses combinaisons importantes pour l'industrie sont extraits aussi bien de minerais d'arsenic proprement dits que de minerais de cobalt et de nickel.

Parmi les minerais d'arsenic proprement dits, nous devons citer l'arsenic natif, la pyrite arsénicale et le fer arsénical. Les autres minéraux contenant de l'arsenic, l'arsénolithe (arsenic oxydé, fleurs d'arsenic), le réalgar et l'orpiment, ne se rencontrant qu'en quantités peu importantes, ne sont pas l'objet d'un traitement spécial pour produits arsénicaux ; ils sont traités en même temps que les minerais d'arsenic proprement dits.

L'*arsenic natif*, nommé aussi cobalt à mouches, mort aux mouches, arsenic noir, contient généralement de petites quantités de fer, de cobalt, de nickel,

d'antimoine, d'argent et souvent aussi d'or. On le rencontre ordinairement avec des minerais d'argent, de plomb, de cobalt et de nickel et il se trouve dans l'Erzgebirge (Freiberg), dans le Harz (Saint-Andreasberg), en Hongrie (Kapnik), en Norvège (Kongsberg), en France (Sainte-Marie-aux-Mines et Allemont), en Angleterre (Cornouailles).

La *pyrite arsénicale* ou *mispickel* a pour formule $\text{FeS}_2 + \text{FeAs}_2$ et contient 46,1 p. 100 d'arsenic, 19,6 p. 100 de soufre et 34,3 p. 100 de fer. Une partie de ce dernier métal (0 à 9 p. 100) est souvent remplacée par du cobalt, dans lequel cas le *mispickel* passe pour minerai de cobalt. Il contient aussi de petites quantités d'argent et d'or. C'est le minerai d'arsenic le plus commun et on le trouve dans l'Erzgebirge, en Silésie (Reichenstein), en Hongrie, en Styrie, en Angleterre (Cornouailles et Devon), en Suède, en France (Puy-de-Dôme et Haute-Loire), au Canada (Deloro). Le *mispickel* accompagne fréquemment des minerais d'argent, de nickel, de cobalt, d'étain, de plomb et de cuivre, ainsi que la pyrite.

Le *fer arsénical* se rencontre à l'état compact sous forme de *löllingite* et à l'état cristallisé sous forme de *leucopyrite*.

La *löllingite* a pour formule Fe^2As^3 et contient 66,8 p. 100 d'arsenic, tandis que la *leucopyrite*, FeAs_2 en renferme 72,84 p. 100. Le *fer arsénical* contient souvent de petites quantités d'or, comme à Ribas en Espagne et à Reichenstein en Silésie. Dans le *fer arsénical* de Reichenstein, il y avait, d'après *Güttler*, 0,0022 à 0,0024 p. 100 d'or.

Ce minerai se rencontre plus rarement et en moins grandes quantités que la pyrite arsénicale, par exemple en Silésie (Reichenstein), en Bohême, en Styrie (Schladming), en Carinthie (Lölling, près Hùstenberg). Comme la pyrite arsénicale, le *fer arsénical* accompagne fréquemment des minerais d'argent, de cobalt, de nickel, d'étain, de plomb et de cuivre, ainsi que la pyrite.

Les minéraux arsénifères suivants se rencontrent rarement et toujours en petites quantités : arsénolithe, arsénite, arsenic oxydé, arsenic blanc ou fleurs d'arsenic (As_2O_3), réalgar (As_2O_2) et orpiment (As_2S_3) ; ces minéraux ne jouent aucun rôle dans la préparation des produits arsénicaux.

Parmi les *minerais de cobalt et de nickel arsénifères*, nous devons mentionner le cobalt gris ou cobaltine, le cobalt arsénical ou smaltine, le *fer arsénical* cobaltifère, le *nickel arsénical* blanc et la *nickeline*.

Les produits arsénicaux ne sont pas seulement extraits des minerais d'arsenic proprement dits et des minerais arsénifères de cobalt et de nickel, une grande partie de ces produits est obtenue secondairement lors du traitement de minerais d'étain, d'argent, de plomb et de cuivre contenant de la pyrite arsénicale et du *fer arsénical*. [Le traitement du cinabre des Asturies, qui contient fréquemment du réalgar et de l'orpiment, fournit également un produit arsénical avec lequel on prépare, à Munon, du trisulfure d'arsenic ; voyez p. 278 et 281.]

EXTRACTION MÉTALLURGIQUE DE L'ARSENIC ET DE SES COMBINAISONS.

Dans les usines métallurgiques on n'extrait pas seulement de l'arsenic métallique, on y prépare aussi de l'acide arsénieux et du sulfure d'arsenic, ainsi que des mélanges de sulfure d'arsenic et d'acide arsénieux. Tous ces produits, parmi

lesquels l'arsenic offre le moins d'importance au point de vue industriel, sont désignés sous le nom de *produits arsénicaux*.

Le traitement des minerais et des produits métallurgiques pour produits arsénicaux a lieu par voie sèche. La voie humide n'a été proposée que pour l'extraction de combinaisons arsénicales des résidus de la fabrication des couleurs de goudron. La voie électrométallurgique a été proposée pour l'extraction de l'arsenic du sulfure d'arsenic, mais jusqu'à présent elle n'a point été adoptée.

Nous avons donc à distinguer :

1. L'extraction des produits arsénicaux de minerais et de produits métallurgiques.
2. Les méthodes proposées pour l'extraction de combinaisons arsénicales des résidus de l'industrie des couleurs de goudron.

I. Extraction des produits arsénicaux de minerais et de produits métallurgiques.

Nous avons ici à distinguer :

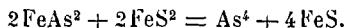
1. L'extraction de l'arsenic.
2. La fabrication de l'acide arsénieux.
3. La fabrication du réalgar artificiel.
4. La fabrication de l'orpiment artificiel.

1. Extraction de l'arsenic.

A. Extraction de l'arsenic par voie sèche.

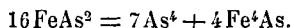
L'extraction de l'arsenic au moyen de la voie sèche n'est plus guère effectuée actuellement que par chauffage de pyrite arsénicale et de fer arsénical à l'abri du contact de l'air. Autrefois, l'arsenic était aussi préparé par réduction d'acide arsénieux à l'aide du charbon. Mais ce mode de préparation a été abandonné, parce qu'il donnait la majeure partie de l'arsenic sous la forme de sa modification amorphe et que c'est la forme cristalline que l'on désire obtenir.

Si l'on chauffe la pyrite arsénicale ($\text{FeAs}^2 + \text{FeS}^2$) à l'abri du contact de l'air, une partie de l'arsenic se volatilise et peut être recueillie. Théoriquement, le processus chimique se passe d'après l'équation :



Mais, en réalité, il reste dans le résidu une grande quantité d'arsenic (jusqu'à la moitié).

Lorsqu'on chauffe du fer arsénical (FeAs^2) à l'abri du contact de l'air, il se volatilise également de l'arsenic et il reste une combinaison plus pauvre en arsenic. La décomposition aurait lieu d'après l'équation :



Mais, en réalité, il reste également dans le résidu de grandes quantités d'arsenic.

Afin de ne pas perdre, lors de la sublimation de ces minerais, l'arsenic resté dans les résidus, ces derniers sont soumis à un grillage oxydant dans des fours à réverbère, de façon à transformer l'arsenic en acide arsénieux et à le recueillir sous cette forme.

Comme on ne désire obtenir l'arsenic que sous la forme de sa modification cristalline, la sublimation et surtout le maintien de la température convenable dans les récipients demandent beaucoup de soin. On ne peut pas cependant éviter d'obtenir une partie de l'arsenic sous la forme amorphe pulvérulente. Cet arsenic est ajouté lors de la préparation des produits arsénicaux.

La sublimation est effectuée dans des vases en argile réfractaire en forme de tubes ou de pots cylindriques, qui sont disposés horizontalement dans un four (fourneau de galère) en deux séries, une sur chacun des longs côtés de la grille. Plusieurs séries de ces vases peuvent aussi être superposées. A l'extrémité antérieure des tubes sont adaptés des récipients en argile de forme cylindrique. Ces derniers sont munis sur le côté frontal de portes en tôle, afin que l'on puisse, vers la fin de la sublimation, se rendre compte de la marche de l'opération. Les joints entre les tubes et les récipients, ainsi que les portes de ceux-ci, doivent être bien lutés avec de l'argile. Pour éviter des pertes d'arsenic par vaporisation, les tubes sont munis extérieurement d'une glaçure. Ces derniers ont 13 à 18 cm. de diamètre et jusqu'à 71 cm. de longueur. La charge d'un tube est de quelques kilogrammes de pyrite arsénicale. Afin de favoriser la formation d'arsenic cristallin, on enfonce dans le tube une lame de tôle enroulée en spirale, de façon qu'elle pénètre dans le tube à une profondeur de 10 cm. et de la même quantité dans le récipient qui y est adapté. L'arsenic qui se dépose dans ce tube a la forme d'écaillés cristallines brillantes et il offre une couleur grise.

Lorsque les tubes ou les pots ont été remplis, on y introduit la lame de tôle spiraliforme et on commence à chauffer. Les récipients ne sont placés que lorsque des vapeurs d'arsenic commencent à se montrer. Dès que, ayant ouvert les portes des récipients, on n'aperçoit plus de vapeurs d'arsenic, l'opération est terminée. Si, pour la préparation de l'arsenic, on se sert du mispickel, il passe aussi, au commencement de la sublimation, du sulfure d'arsenic, qui est également recueilli dans le récipient (Freiberg). En ajoutant du carbonate de potassium ou de la chaux vive à la pyrite arsénicale, on peut empêcher la sublimation de sulfure d'arsenic.

La durée de l'opération (avec des charges de quelques kilogrammes par tube) est de 8 à 12 heures, suivant la teneur en arsenic de la matière.

La sublimation terminée, on enlève les récipients, après quoi on retire les résidus des tubes.

La partie de la spirale de tôle pénétrant dans le récipient contient l'arsenic cristallin, tandis que la modification amorphe de l'arsenic se trouve surtout dans les parties plus froides du récipient. On déroule la spirale avec précaution, afin d'en retirer les lamelles d'arsenic qui s'y sont déposées. Ces lamelles possèdent un éclat particulièrement vif et elles sont livrées directement au commerce; elles perdent assez promptement leur éclat par suite de la formation d'un léger enduit de sous-oxyde d'arsenic. Suivant *Boettger*, on peut faire disparaître facilement cet enduit au moyen d'une solution bouillante de bichromate de potassium, additionnée d'une petite quantité d'acide sulfurique.

A *Freiberg*¹, des minerais tenant 76 p. 100 de pyrite arsénicale ou 35 p. 100 d'arsenic sont traités pour arsenic dans des fourneaux de galère avec 26 tubes disposés en séries superposées (de chaque côté, il y a deux séries, dont l'infé-

¹ *Preuss. Zeitschrift*, t. XVIII, p. 189.

rieure se compose de 7 tubes et la supérieure de 6). La charge de tous les tubes d'un four s'élève à 350 kilogr. de minerai avec 35 p. 100 d'arsenic. L'opération dure 10 à 12 heures. On obtient 75 kilogr. d'arsenic dans les spirales en tôle mentionnées précédemment et 12 kilogr. de sulfure d'arsenic dans les récipients. Les résidus argentifères retiennent 3 p. 100 d'arsenic. Afin d'en retirer l'argent qu'ils renferment, on les ajoute lors de la fonte pour plomb argentifère.

Le sulfure d'arsenic recueilli dans les récipients est employé pour la préparation de réalgar.

A *Reichenstein* en Silésie¹, on extrait de l'arsenic du fer arsénical. Le four contenait autrefois 28 tubes vernissés de 68 à 73 cm. de longueur et 13 cm. de diamètre. Le four tout entier était chargé avec 250 kilogr. de fer arsénical sous forme de schlich. De l'arsenic extrait, 90 p. 100 étaient à l'état cristallin et 10 p. 100 à l'état amorphe. Les résidus, qui contenaient encore 1/3 de la teneur en arsenic des minerais, étaient traités pour acide arsénieux.

A *Ribas*², en Espagne, on pratiquait autrefois l'extraction de l'arsenic. Le four avait 22 tubes de 71 cm. de longueur et de 18 cm. de diamètre. Sa charge totale s'élevait à 400-475 kilogr. de minerai. L'opération durait 9 heures. On consommait pendant ce temps 200 briquettes de tourbe et 2,08 à 3 hectolitres de houille.

On emploie l'arsenic dans la préparation du plomb de chasse.

B. Extraction de l'arsenic par voie électrométallurgique.

L'extraction de l'arsenic par voie électrométallurgique a été proposée par *Siemens* et *Halske* pour des minerais et des produits métallurgiques qui contiennent le métal sous forme de sulfure³.

Le sulfure est dissous à l'état de sel double par traitement avec des sulfures, des sulphydrates ou des polysulfures alcalins, et la solution est soumise à l'électrolyse.

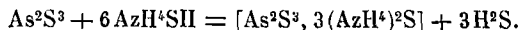
La dissolution par le sulphydrate de sodium a lieu d'après l'équation :



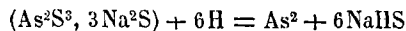
celle par le sulphydrate de potassium d'après l'équation :



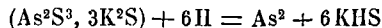
et celle par le sulphydrate d'ammonium d'après l'équation :



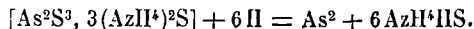
De ces dissolutions, l'arsenic est séparé comme il a été dit à propos de l'antimoine (p. 448). La précipitation par le courant a lieu d'après les équations :



ou



ou



Dans les compartiments des anodes sont décomposés des chlorures, dont le chlore fait entrer en dissolution sous forme de combinaisons chlorées les métaux

¹ Kerl, *Metallhüttenkunde*, p. 506.

² *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1853, p. 764.

³ Brevet allemand n° 67973, du 29 juin 1892.

contenus dans les résidus du minerai, ou qui, s'il n'y a pas de ces métaux, peut être employé pour le blanchiment.

Jusqu'à présent, ce procédé n'a pas trouvé emploi et il n'a que peu de chance d'être adopté dans la pratique, parce que des minerais d'arsenic proprement dits, le fer arsénical et la pyrite arsénicale, l'arsenic ne peut pas être extrait simplement sous forme de combinaisons sulfurées.

2. Fabrication de l'acide arsénieux.

L'acide arsénieux est obtenu par grillage oxydant de minerais d'arsenic proprement dits, ainsi que de minerais arsénifères d'or, d'argent, de nickel, de cobalt, de plomb, de cuivre et d'étain.

Les minerais d'arsenic proprement dits sont le mispickel, le fer arsénical et l'arsenic natif. Les autres minerais, surtout les minerais d'étain, de cuivre et d'or, contiennent ordinairement de grandes quantités de ces combinaisons arsénicales, surtout de mispickel.

La presque totalité de l'acide arsénieux est actuellement fabriquée dans les Cornouailles et le Devonshire en Angleterre avec le mispickel, ainsi qu'avec des minerais de cuivre et d'étain mélangés de mispickel. Les principales mines des Cornouailles sont celles de Botallack, de Levant, d'East-Pool, de South Crofty, de Tincroft, de Wheal Agar, de Callington United, de Danescombe et de Drake-walls ; dans le Devonshire, les mines de Devon Great Consols et de Gawton sont les plus importantes.

La fabrication de l'acide arsénieux consiste à transformer en cet acide par grillage oxydant des minerais arsénifères l'arsenic contenu dans ces derniers et à recueillir l'acide arsénieux sous forme de poussières ou fumées dans des chambres ou des canaux.

Dans la plupart des cas, les poussières renferment, outre de l'acide arsénieux, des corps étrangers et ont par suite besoin d'être purifiées par une nouvelle sublimation.

Par cette nouvelle sublimation, l'acide arsénieux est obtenu en cristaux ou sous forme de poudre blanche, et c'est sous cette dernière forme qu'il est en majeure partie livré au commerce (la poudre est obtenue par mouture des cristaux).

Une faible partie est livrée au commerce en masses fondues sous le nom d'*acide arsénieux vitreux* (verre blanc d'arsenic, verre blanc). Ce dernier est préparé avec l'acide arsénieux purifié au moyen d'une troisième sublimation à plus haute température.

Nous avons par suite à distinguer :

- A. La fabrication de l'acide arsénieux brut.
- B. La purification de l'acide arsénieux brut.
- C. La préparation de l'acide arsénieux vitreux.

A. Fabrication de l'acide arsénieux brut.

Les réactions chimiques qui se passent lors du grillage oxydant des corps, qui, à l'état pur ou en mélange avec d'autres minerais, constituent la matière première de la fabrication de l'acide arsénieux (fer arsénical, pyrite arsénicale, arsenic natif), sont les suivantes :

Le *fer arsénical* (FeAs^2) dégage d'abord (au rouge sombre) des vapeurs d'arsenic et ensuite, la température s'élevant, des vapeurs d'acide arsénieux, tandis que le fer est transformé partie en peroxyde, partie en arséniate de peroxyde. Ce dernier ne se forme qu'en quantité relativement faible.

La *pyrite arsénicale* ou *mispickel* ($\text{FeS}^2 + \text{FeAs}^2$) dégage avant le rouge des vapeurs d'arsenic ; au rouge, elle se transforme avec dégagement d'acide sulfureux et d'acide arsénieux en un mélange de peroxyde de fer, de sulfate de fer et d'arséniate de fer.

L'*arsenic natif* est converti en acide arsénieux.

Le grillage est pratiqué dans des fours à mouffles ou à réverbère. Dans les premiers, la dépense en combustible est élevée, mais l'acide arsénieux n'est souillé ni par des particules de minerai, ni par des particules de charbon et du noir de fumée, corps qui lors de la nouvelle sublimation transforment l'acide arsénieux en arsenic métallique. Afin d'éviter ces derniers inconvénients, le

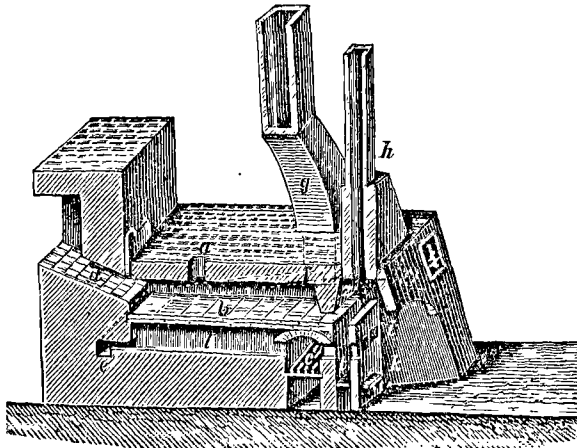


Fig. 327. — Four à moufle de Reichenstein (Silésie), pour la préparation de l'acide arsénieux.

mieux est de chauffer les fours à réverbère à l'aide du gaz. Les fours doivent être en communication avec des canaux et des chambres de condensation convenablement disposés, dans lesquels est recueilli l'acide arsénieux. On établit sur le même plan les canaux ou les chambres, de façon qu'on puisse en extraire commodément le contenu. Lorsqu'on emploie des fours à mouffles, les canaux doivent être refroidis suffisamment pour que le tirage s'y fasse dans de bonnes conditions et empêcher la formation de gros cristaux d'acide arsénieux. Le mieux est de construire les canaux en plomb laminé, que, si c'est nécessaire, on arrose avec de l'eau. Les bâtiments en forme de tours avec canaux superposés (dits tours à poison) ne sont plus actuellement en usage, parce qu'ils donnaient lieu à un tirage trop vif et qu'il était difficile d'en extraire les matières condensées.

La disposition d'un *four à moufle*, comme celui qui était autrefois employé à Reichenstein, en Silésie, est représentée par la figure 327.

b est le moufle, dont la sole est longue de 3 m. 45 et large de 2 m. 20. *c* est la grille. Les gaz du foyer se rendent, par les cinq canaux *l* qui se trouvent sous la

sole du moufle, vers la partie postérieure du four, ils descendent ensuite dans le canal transversal *e* et de ce dernier ils pénètrent, par les canaux *f* établis sur les deux côtés longs du moufle, dans la double cheminée *g*. L'acide arsénieux dégagé dans le moufle passe par le canal *d* dans un système de canaux à poussières. L'air nécessaire pour l'oxydation pénètre par les ouvertures *i*. La cheminée *h* sert pour l'entraînement des vapeurs s'échappant par la porte de travail *z* du moufle. Les résidus du grillage sont déversés, après ouverture du registre *k*, dans le canal *t*. Les minerais sont chargés sur la sole par l'ouverture *a*.

A Saint-Andreasberg, dans le Harz, on se servait autrefois de moufles en fonte de 2 m. 30 de longueur, 50 cm. de largeur et 35 cm. de hauteur.

A Freiberg, on emploie pour le grillage des fours à réverbère à une sole, avec deux ouvertures de travail de chaque côté de celle-ci. Ces fours sont chauffés au moyen de gaz de générateur, qui est préparé avec du coke de gaz. La sole a 4 m. 60 de longueur et 3 m. 30 de largeur.

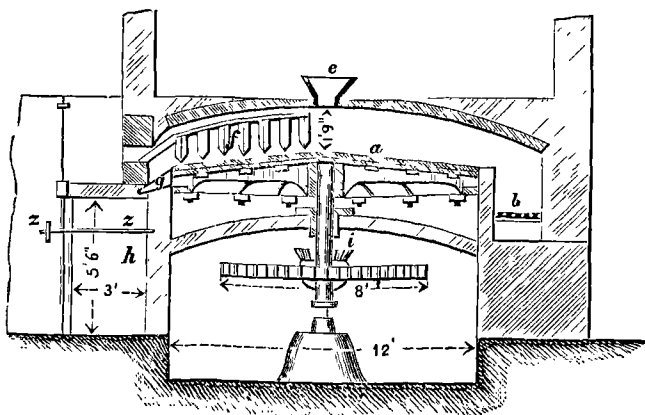


Fig. 328. — Four à sole rotative de Brunton pour la préparation de l'acide arsénieux ; coupe verticale.

Dans les Cornouailles et le Devonshire, qui sont actuellement les pays produisant le plus d'acide arsénieux, on grille les minerais (pyrite arsénicale pure et pyrite contenant des minerais d'étain et de cuivre) dans des fours à réverbère disposés comme des fours à pelletage continu, ou avec sole rotative de *Brunton*, ou bien avec cylindre rotatif d'*Oxland*.

Les fours à pelletage continu ne sont munis d'ouvertures de travail que sur l'un des longs côtés. Par l'autre côté long, ils sont accouplés deux par deux. Un pareil four double a extérieurement 7 m. 315 de longueur et 4 m. 876 de largeur. La cloison longitudinale séparant les deux fours a 0 m. 457 d'épaisseur. Chaque four a intérieurement 1 m. 90 de largeur et 6 m. 096 de longueur; la plus grande hauteur de la voûte au-dessus de la sole s'élève à 0 m. 406. Le foyer à grille pour chaque four a 1 m. 219 de longueur et 0 m. 609 de largeur. La face supérieure du pont de chauffe est à 0 m. 228 au-dessus de la sole. Le nombre des ouvertures de travail de chaque four est de 5 à 6. Le minerai est chargé par une trémie à l'extrémité du four opposée au pont de chauffe et retiré près de ce dernier.

La disposition du *four Brunton* est mise en évidence par les figures 328 et 329. *a* est la sole fixée à un arbre vertical; *b* est la grille; *c* est une trémie pour l'introduction des minerais dans le laboratoire; *f* est le râble fixe, qui pendant que la sole tourne brasse le minerai et le pousse peu à peu du milieu de la sole vers l'ouverture *g*, par laquelle, suivant la position de la soupape *z*, il tombe dans l'une des chambres *h*, où il se refroidit. L'ouverture du rampant qui est en communication avec la cheminée, n'est pas visible dans les figures.

Dans les fours *Brunton* actuellement en usage, le diamètre de la sole est de 4 m. 57 à 4 m. 87. Suivant la nature du minerai, la sole fait 5 à 10 tours par heure.

Le *four Oxland* est représenté p. 379 par les figures 296 et 297. La longueur du cylindre incliné, garni de briques réfractaires et muni de côtes longitudinales, est égale à 7 m. 20 — 9 m. 14 et son diamètre à 1 m. 50 environ. Pour ac-

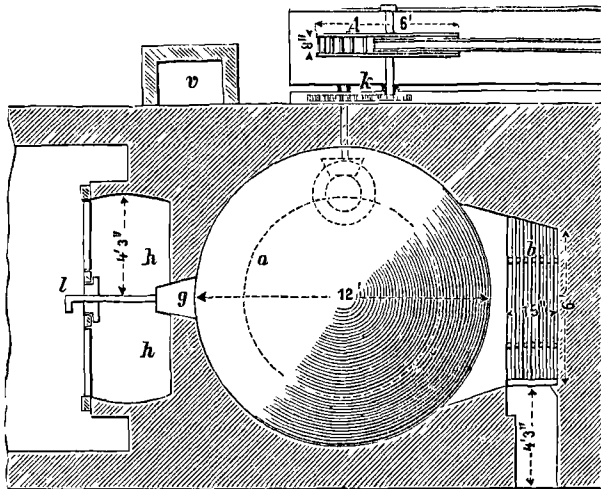


Fig. 329. — Four à sole rotative de Brunton; coupe horizontale.

tionner le four, il faut une force de 2 à 3 chevaux. Ce four exige moins de combustible et de main-d'œuvre que le four à pelletage continu et le four *Brunton*, mais les frais de réparation sont plus grands. Il est aussi difficile d'y entretenir une température et un tirage uniformes. Par suite du tirage énergique, de fines particules de minerai sont facilement entraînées et viennent se déposer avec l'acide arsénieux dans les canaux à poussières.

A *Deloro*, au *Canada*¹, on grillait autrefois du mispickel aurifère, tenant 42 p. 100 d'arsenic et 20 p. 100 de soufre, dans deux cylindres rotatifs superposés et l'on recueillait l'acide arsénieux ainsi produit dans des chambres à poussières. Les fours étaient construits d'après le type *Oxland*, mais, au lieu de côtes saillantes, ils étaient pourvus de quatre diaphragmes, qui s'étendaient jusqu'à l'axe du four et le partageaient en quatre compartiments. Dans la moitié supérieure du four, les cloisons ne possédaient pas d'ouvertures, de sorte que le minerai

¹ *The mineral Industry*, 1893, p. 35.

dans sa marche jusqu'au milieu du four devait rester dans les différents compartiments; dans la moitié inférieure, les cloisons étaient au contraire pourvues de fentes, par lesquelles le minerai pouvait passer d'un compartiment dans l'autre et se mettre ainsi en contact intime avec l'air. Celui-ci était aspiré à travers le cylindre par un exhausteur établi dans le voisinage de la cheminée.

Le cylindre supérieur avait 9 m. de longueur et 1 m. 67 de diamètre. Il communiquait au moyen d'un tube avec le cylindre inférieur, dont la longueur était égale à 18 m. et le diamètre à 1 m. 98. Le cylindre inférieur ne travaillait qu'avec le tirage de la cheminée. Il était pourvu, à partir de l'extrémité inférieure jusqu'à une distance de 1 m. 21 de l'extrémité supérieure, des mêmes cloisons de séparation que le cylindre supérieur; à partir de l'extrémité de ces cloisons jusqu'à son extrémité supérieure, il était muni de côtes spiraliformes et non droites comme dans les autres fours de cette espèce. La majeure partie de l'arsenic était éliminée dans le four supérieur.

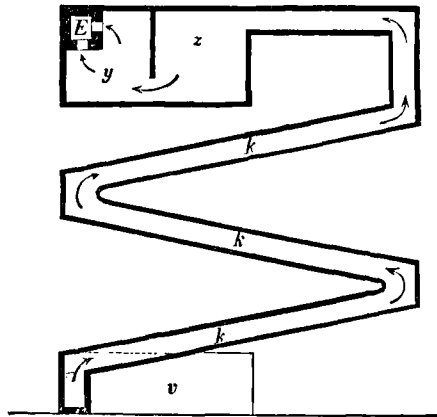


Fig. 330. — Canal et chambres de condensation pour l'acide arsénieux.

L'acide arsénieux obtenu dans les chambres à poussières était soumis à une nouvelle sublimation dans des fours à réverbère.

Tous les fours de grillage sont en communication avec des *canaux* ou des *chambres* dans lesquels l'acide arsénieux volatilisé est recueilli après condensation sous forme de poussières. Ces appareils sont en maçonnerie ou en plomb laminé. Pour les minerais purs, on a aussi proposé des chambres dont les parois et la couverture sont faites avec de la tôle protégée contre la rouille ¹.

Dans ces chambres, en grillant des minerais purs, il se précipiterait de l'acide arsénieux sous forme de la poudre la plus fine.

La figure 330 représente le plan d'un canal pour recueillir l'acide arsénieux. *v* est le four de grillage; *k* est le canal en zigzag, qui débouche dans la chambre à poussières *z*. De cette dernière, les gaz passent dans la chambre *y* et ensuite dans la cheminée *E*. La majeure partie de l'acide arsénieux se dépose dans les angles du canal. Dans le voisinage du four, les parois du canal sont en maçon-

¹ *The Mineral Industry*, 1893, p. 34.

périodiquement, ainsi que lors du râblage des masses soumises au grillage, on interrompt la communication entre le four et les appareils condensateurs, et que pendant le temps que dure cette interruption on fait communiquer le four avec une cheminée auxiliaire. Une partie de l'acide arsénieux serait, lors de la nouvelle sublimation, réduit en arsenic par les matières charbonneuses.

La température doit être maintenue à un degré tel qu'il ne se volatilise que de l'acide arsénieux. Dans les fours à râbles, la masse soumise au grillage est râblée de temps en temps avec soin. L'opération est terminée lorsque la masse ne produit plus de flammes. L'extraction des résidus se fait près du pont de chauffe, vers lequel la charge est peu à peu poussée. La durée du grillage dépend de la teneur des minerais en arsenic, soufre et fer.

L'acide arsénieux est retiré périodiquement des condensateurs.

Dans le four à moufle de *Reichenstein*, décrit précédemment, on chargeait 400 à 500 kilogr. de pyrite arsénicale sous forme de schlich, que l'on grillait sous une épaisseur allant jusqu'à 105 mm. L'opération durait 12 heures. La consommation de combustible (houille) s'élevait à 7 p. 100 du poids du minerai brut. Les résidus du grillage contenaient encore 3 à 5 p. 100 d'arsenic et, afin d'en extraire l'or qu'ils renfermaient, ils étaient traités par le chlore d'après le procédé *Platner*. De l'acide arsénieux rassemblé dans les condensateurs (*farine* ou *fleurs d'arsenic*), une partie était livrée au commerce, tandis que le reste était traité pour acide arsénieux vitreux.

A *Saint-Andreasberg*, dans le Harz, on grillait autrefois dans les mouffles en fonte mentionnés précédemment de l'arsenic natif tenant 65 p. 100 As, 4,5 p. 100 Pb et 0,5 p. 100 Ag; les charges s'élevaient à 200-300 kilogr. et leur grillage durait jusqu'à 22 heures. On consommait dans ce temps en combustible 4,4 m. cube de bois de hêtre. La farine d'arsenic obtenue était traitée pour acide arsénieux vitreux. Les résidus (50 à 52 p. 100 du poids des minerais) contenaient 1 à 2 p. 100 d'argent et 22 à 16 p. 100 d'arsenic. Ils étaient traités pour argent.

A *Ribas en Espagne*¹, on grillait autrefois en 24 heures dans un four à moufle 1000 kilogr. de fer arsénical, en consommant 6,2 hectolitres de houille, tandis que dans un four à réverbère chauffé au gaz, on grillait dans le même temps 3 tonnes de minerai avec 200 kilogr. de coke.

A *Freiberg*², on prépare l'acide arsénieux avec des minerais d'arsenic plombifères, offrant une teneur en arsenic relativement faible (jusqu'au dessous de 12 p. 100), ainsi qu'avec des poussières arsénifères provenant des canaux à fumées des autres fours de grillage. Le traitement de ces matières a lieu dans les fours à réverbère avec chauffage au gaz décrit précédemment. Comme combustible, on emploie du coke, qui produit une flamme sans noir de fumée. Chaque four est en communication avec un canal de 250 m. de long, pour recueillir l'acide arsénieux. Les minerais d'arsenic sont grillés par charges de 600 à 1100 kilogr. pendant 5 à 8 heures, suivant leur teneur en arsenic. Les résidus, qui ne contiennent plus que 1,5 à 2 p. 100 d'arsenic, vont au traitement pour plomb.

Les fleurs d'arsenic grises déposées dans le voisinage du four sont purifiées par une nouvelle sublimation. Le reste est partie livré au commerce, partie traité pour acide arsénieux vitreux.

Dans les *Cornouailles* et le *Devonshire*, on traite en 24 heures, dans un des

¹ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1853, p. 767.

² *Preuss. Zeitschrift*, t. XVIII, p. 189.

nerie, mais plus loin elles sont faites avec du plomb laminé, qui est la matière la plus convenable.

La disposition de la tour à poison autrefois en usage est mise en évidence par la figure 331. Cette tour se compose d'une série de chambres superposées et juxtaposées, que traverse l'une après l'autre le courant des fumées en pénétrant dans la tour par la série inférieure, comme le montrent les flèches; en sortant de la dernière chambre le courant pénètre dans la cheminée z qui se trouve au-dessus. Ce dispositif n'est efficace que lorsque les fumées sont suffisamment refroidies, son établissement est coûteux et il ne peut être que difficilement nettoyé, ce qui, vu la toxicité de l'acide arsénieux, a une grande importance. C'est pour cela qu'actuellement il n'est plus employé.

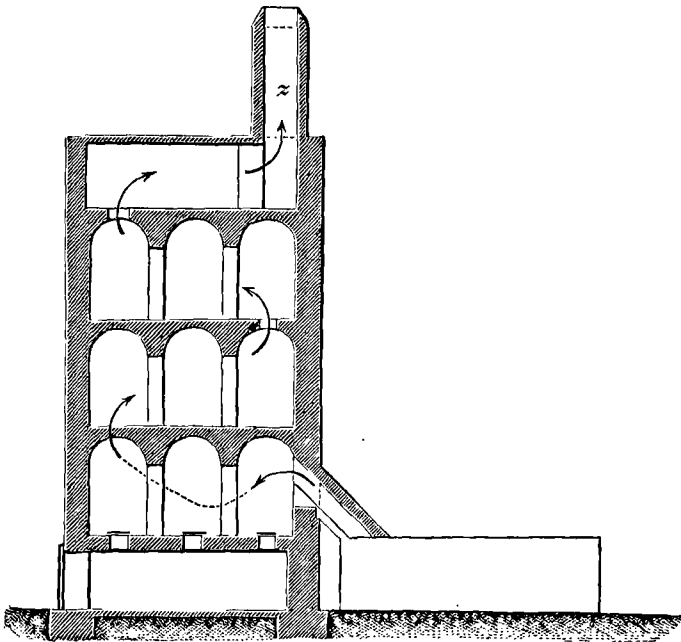


Fig. 331. — Ancienne tour de condensation pour l'acide arsénieux (tour à poison).

Dans les Cornouailles et le Devonshire, la précipitation de l'acide arsénieux a lieu dans des canaux en zigzag construits en maçonnerie et communiquant avec les fours par des canaux droits longs de 30 à 60 m. Les canaux en zigzag ont 1 m. 50 à 1 m. 70 de hauteur, 0 m. 91 à 1 m. 21 de largeur et dans quelques cas plus de 300 m. de longueur. De ces canaux, les gaz et les vapeurs non condensés sont amenés par plusieurs conduits longs de 60 m. dans des cheminées hautes de 18 à 36 m. A Gawton, la longueur totale des canaux entre le four et les cheminées s'élève à environ un mille anglais (= 1609 m.).

Dans le travail avec les différents fours, il faut veiller à ce que l'acide arsénieux ne soit souillé ni par de la poussière de minerai, ni par des particules de charbon. C'est pour cela que, lors du chargement et de la vidange des fours, qui ont lieu

fours doubles à pelletage continu, décrits précédemment (p. 462), 8 à 10 tonnes de minerai, avec une dépense en houille de 150 kilogr. par tonne de minerai grillé. Le service d'un four double est fait par six hommes, qui font des journées de 8 heures.

Dans un des *fours Brunton* décrits précédemment (p. 463), on grille en 24 heures, la sole faisant 5 à 10 tours par heure, 4 à 5 tonnes de minerai, en dépensant 75 à 100 kilogr. de houille par tonne de minerai. Le service du four exige un homme pour la journée de 12 heures.

Dans le *four Oceland* mentionné p. 463, on grille, en 24 heures, 20 à 25 tonnes de minerai tenant 15 p. 100 d'arsenic, et on consomme 50 kilogr. de charbon par tonne de minerai. Le service du four exige un homme et un gamin.

B. Purification de l'acide arsénieux brut.

Ce n'est que lorsqu'on grille des minerais purs que l'on obtient un acide arsénieux pur qui puisse être livré tel quel au commerce. Dans la plupart des cas, l'acide arsénieux est souillé par des corps étrangers (particules de minerai, éléments volatils des minerais, cendre, charbon) et il a par conséquent besoin d'être purifié par une nouvelle sublimation.

Cette opération est effectuée dans des fours à réverbère chauffés au gaz ou à l'aide de foyers à grille. Le premier mode de chauffage doit être préféré au second, parce que avec lui la pureté de l'acide arsénieux n'est pas altérée par des particules de noir de fumée, de cendre et de charbon. Les fours sont en communication avec des canaux ou des chambres à poussières, où est recueilli l'acide arsénieux volatilisé.

A *Freiberg*, où l'on traite des poussières assez impures, on se sert pour la préparation de l'acide arsénieux pur des fours à réverbère avec chauffage au gaz décrits précédemment. Les poussières sont chauffées pendant 8 heures par charges de 600 kilogr., et l'on envoie ainsi dans les canaux de condensation 85 p. 100 de leur teneur en arsenic. Les résidus passent au traitement pour plomb. On consomme en 24 heures 500 à 600 kilogr. de coke.

Dans les *Cornouailles* et le *Devonshire*, où l'acide arsénieux brut provenant de chambres de condensation contient environ 70 p. 100 d'anhydride arsénieux pur, la nouvelle sublimation est pratiquée dans des fours à réverbère avec foyer à grille offrant la disposition des fours indiqués précédemment pour le grillage des minerais. Deux fours accouplés par l'un de leurs côtés longs forment un four double, dont la longueur et la largeur extérieures s'élèvent à 4 m. 87. La plus grande hauteur de la voûte au-dessus de la sole s'élève à 45 cm. ; le nombre des ouvertures de travail sur chacun des longs côtés du four double est de 3. Comme combustible, on emploie un mélange à parties égales de coke et d'antracite. Les gaz et les vapeurs s'échappant du four arrivent, par un canal long de 30 m. environ, dans 12 chambres en zigzag, ayant chacune 2 m. 13 de hauteur, 4 m. 26 de longueur et 1 m. 219 de largeur. Dans ces chambres, ils parcourent un chemin de 51 mètres. De la dernière chambre, les gaz et les vapeurs passent dans la cheminée. Dans le canal conduisant aux chambres en zigzag se déposent les corps étrangers entraînés, tandis que dans les chambres elles-mêmes il se précipite de l'acide arsénieux pur en cristaux. Ceux-ci sont moulus dans des moulins disposés comme ceux en usage pour la mouture des grains et la poudre obtenue est emballée dans des tonneaux en bois.

C. — Fabrication de l'acide arsénieux vitreux.

Pour obtenir l'*acide arsénieux vitreux* (verre d'arsenic blanc, verre blanc), on volatilise l'acide ordinaire et on précipite les vapeurs à une température assez haute pour que l'acide condensé s'agglomère par fusion.

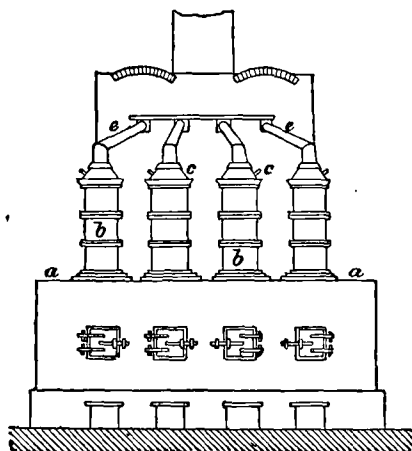


Fig. 332. — Appareil pour la fabrication de l'acide arsénieux vitreux ; vue antérieure.

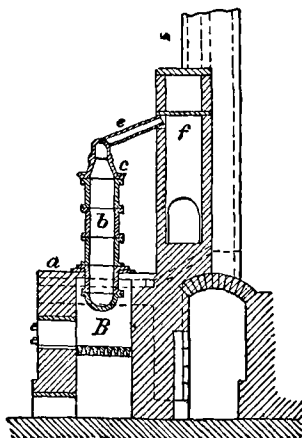


Fig. 333. — Appareil pour la fabrication de l'acide arsénieux vitreux ; coupe verticale.

L'opération est effectuée dans des chaudières en fonte munies de hausses cylindriques.

Si le produit à transformer en acide arsénieux vitreux est pur, il est traité directement pour cet acide ; dans le cas contraire, il est d'abord traité dans le même appareil pour acide arsénieux purifié.

L'appareil consiste en une chaudière en fonte munie de hausses cylindriques

en fonte ou en tôle et chauffée à l'aide d'un foyer à grille. La chaudière doit être faite avec de la fonte exempte autant que possible de graphite, parce que ce dernier réduit l'acide arsénieux en sous-oxyde d'arsenic, qui communique au verre d'arsenic une couleur grise.

L'acide arsénieux volatilisé dans la chaudière se dépose sur les parois intérieures des hausses. La hausse supérieure est munie d'un chapiteau, qui au moyen d'un tube en tôle est mis en communication avec une chambre à poussières, où est recueilli l'acide arsénieux non condensé.

La disposition de l'appareil est mise en évidence par les figures 332 et 333. B est le foyer avec la grille large de 89 cm. a est la chaudière en fonte suspendue dans le foyer ; elle contient 125 kilogr. de farine d'arsenic ; elle a 73 cm. de profondeur et 38 cm. de largeur. Sur la chaudière sont placés les cylindres en tôle b, munis de poignées. Les joints de ces cylindres sont lutés avec un mélange d'argile, de poils et de sang. Sur le cylindre supérieur on pose le chapiteau en plomb c, qui par le tube en tôle e est mis en communication avec les chambres à poussières f.

Lorsqu'on emploie de l'acide arsénieux impur sa transformation en acide vitreux est précédée d'un *raffinage*, dans le même appareil. Dans cette opération, la température doit être maintenue de façon que l'acide arsénieux ne s'agglomère pas dans la chaudière, parce que l'acide aggloméré ne sublime plus. En observant la température exacte, on obtient la majeure partie de l'acide arsénieux sur les parois des hausses sous la forme d'un sublimé ténu, peu compact. Le reste va se condenser dans la chambre à poussières. La sublimation est terminée lorsque un fil de fer introduit dans le chapiteau par la petite ouverture dont ce dernier est muni et qui est fermée pendant le travail ne se recouvre plus d'un enduit blanc. Dans ce cas, on laisse refroidir le four et on enlève le sublimé. Ce dernier est traité pour acide arsénieux vitreux.

Les résidus restés dans la chaudière sont ajoutés lors du grillage de minerais. Si avec de l'acide arsénieux brut, on veut préparer immédiatement de l'acide arsénieux impur fondu, dit *verre brut* (acide arsénieux vitreux brut), on tient la température assez haute pour que l'acide arsénieux volatilisé s'agglomère par fusion en masses vitreuses sur les parois des cylindres. Le produit ainsi obtenu est coloré en gris par les impuretés de l'acide brut entraînées par les vapeurs de ce dernier et il a par conséquent besoin, pour être converti en verre blanc, de subir encore une sublimation.

La couleur grise du verre brut peut être produite aussi bien par de l'arsenic métallique que par de fines particules de schlich contenues dans la farine d'arsenic.

La préparation de l'acide arsénieux vitreux pur a lieu dans des chaudières en fonte avec hausses en tôle offrant la disposition indiquée précédemment. La température est maintenue assez élevée pour que les parois des cylindres en tôle soient chaudes, afin que l'acide arsénieux volatilisé puisse s'y agglomérer par fusion en masses vitreuses. Si la température est trop haute, il passe trop d'acide arsénieux dans les chambres à poussières ; si elle est trop basse, il se forme trop d'acide arsénieux pulvérulent sur les parois des cylindres et le verre n'a pas un joli aspect. On reconnaît que l'on a atteint la température convenable à ce que des gouttes d'eau projetées sur les cylindres à l'aide d'un balai se volatilisent subitement en produisant un sifflement sur le second cylindre à partir de la chaudière, mais s'évaporent doucement sur le troisième.

Ici l'opération est également terminée, lorsqu'un fil de fer introduit dans le chapiteau ne se recouvre plus d'un enduit blanc. Elle dure 8 à 12 heures avec des charges de 125 à 150 kilogr.

Lorsqu'elle est achevée, on laisse refroidir le four (14 à 16 heures) et ensuite on enlève le verre d'arsenic qui s'est déposé sur les parois des hausses sous la forme d'une croûte de 26 à 52 mm. d'épaisseur.

Le verre d'arsenic représente la modification amorphe de l'acide arsénieux et fraîchement préparé il est transparent et offre un éclat vitreux avec une cassure conchoïdale. Avec le temps, il finit par se transformer en la modification cristalline de l'acide arsénieux, en devenant porcelané et prenant l'éclat de la cire.

A Saint-Andreasberg¹, dans le Harz supérieur, on traitait autrefois pour verre brut par charges de 125 kilogr. de la farine d'arsenic impure (acide arsénieux brut) et le produit brut ainsi obtenu était transformé, par charges de 175 kilogr., en verre pur. Chaque sublimation durait 8 à 12 heures. De 100 parties de farine d'arsenic, on retirait 89 parties de verre d'arsenic et 7 parties de résidus (avec 40 à 60 p. 100 d'acide arsénieux); les pertes et l'acide arsénieux pulvérisés représentaient les 4 autres parties. Pour la préparation de 100 kilogr. de verre d'arsenic, il fallait (pour les deux opérations) 1,49 m. cube de bois.

A Ribas, en Espagne, 200 kilogr. de farine d'arsenic raffinée étaient convertis en 7 heures en verre blanc, avec une dépense en combustible de 67 kilogr. de bois et 33 kilogr. de houille. Le rendement en verre d'arsenic s'élevait à 96 p. 100.

A Freiberg, on transforme en verre d'arsenic, en 8 à 12 heures, 125 à 150 kilogr. de farine d'arsenic, avec une dépense de 0,50 à 0,75 hectol. de houille. Le rendement est de 57,5 p. 100. Les chaudières de Freiberg ont 54 cm. de diamètre et 47 cm. de profondeur. Elles sont surmontées de trois cylindres ayant chacun 56 cm. de diamètre avec une hauteur totale de 94 cm. Le chapiteau placé sur le cylindre supérieur se rétrécit à son extrémité supérieure à 14 cm. de diamètre et il débouche avec cette largeur dans le tube conduisant les vapeurs dans les chambres à poussières. On peut traiter dans une chaudière jusqu'à 150 charges.

3. Fabrication du réalgar artificiel.

Le *réalgar artificiel*, aussi nommé *verre rouge*, *rubis d'arsenic*, *sandarac*, est une combinaison de soufre et d'arsenic qui, par sa composition, se rapproche du réalgar naturel. C'est une masse amorphe de couleur variant du rouge aurore au rouge hyacinthe et donnant un trait jaune orangé.

On le prépare en sublimant un mélange de fer arsénical et de pyrite de fer ou de fer arsénical et de soufre. Dans les deux cas, il se produit par la combinaison d'arsenic et de soufre, corps qui sont expulsés lors de la sublimation et se réunissent à l'état de vapeurs. En fondant ensemble du soufre et de l'arsenic, on obtient des combinaisons auxquelles manque la belle couleur désirée. De même, en fondant de l'acide arsénieux avec du soufre, on ne peut pas obtenir un verre rouge avec les qualités requises.

La composition de la charge d'après les proportions stœchiométriques entre le soufre et l'arsenic ne peut guère servir de base pour la préparation d'un bon verre rouge. Il vaut mieux déterminer par des expériences particulières la meilleure composition de la charge pour un produit d'une couleur déterminée.

¹ Kerl, *Metallhüttenkunde*, p. 513.

La préparation du verre rouge comprend deux opérations distinctes. On obtient d'abord par la sublimation un produit variable (verre brut), auquel on doit donner la nuance désirée en le fondant avec du soufre ou de l'arsenic (raffinage).

Nous avons donc à distinguer :

A. La préparation du verre brut.

B. La transformation du verre brut en verre rouge ou le raffinage du verre brut.

A. Préparation du verre brut.

Le verre brut est préparé par sublimation dans des fours à tubes.

La matière soumise à la sublimation consiste, comme on l'a dit, en un mélange de pyrite de fer et de fer arsénical ou de soufre et de fer arsénical. On emploie ordinairement parties égales de pyrite de fer et de fer arsénical. A Freiberg, la préparation mécanique donne un mélange de ces corps avec la composition désirée, tandis que, dans d'autres localités, ce mélange doit être l'objet d'une préparation spéciale.

Le four à sublimer de Freiberg contient en trois séries douze tubes en argile, ayant chacun 1 m. 40 de longueur, 12 cm. de diamètre et 17 mm. d'épaisseur de paroi. Ces tubes sont protégés contre l'action des flammes des deux foyers du four par d'autres tubes, dits protecteurs, placés au-dessous d'eux. La charge est introduite par l'extrémité postérieure des tubes. Ceux-ci sont fermés en ce point par une plaque d'argile. L'extrémité antérieure va se rétrécissant jusqu'au récipient qui y est adapté. Ce dernier est une boîte en tôle, qui est munie d'une ouverture pour la sortie de la vapeur d'eau dégagée pendant la sublimation, ainsi que pour observer la marche de celle-ci.

Le mélange de pyrite de fer et de fer arsénical, qui à Freiberg est soumis à la sublimation, contient 10 à 15 p. 100 d'arsenic et 30 à 35 p. 100 de soufre. Il renferme de petites quantités d'argent qui est extrait des résidus de la sublimation. La charge d'un tube, qui n'est rempli qu'aux deux tiers, s'élève à 30 kilogr.; elle est chauffée au rouge. L'opération dure 8 à 12 heures. Au bout de ce temps, les résidus sont retirés; ils contiennent encore 0,5 p. 100 d'arsenic et 23 à 24 p. 100 de soufre. On les grille et ensuite on les ajoute lors de la préparation de plomb argentifère. Les récipients ne sont vidés qu'après le traitement de trois charges. Leur contenu se compose de verre brut compact et de verre brut pulvérulent. Le premier passe au raffinage, tandis que le dernier est ajouté lors de la sublimation. Dans un four, on traite en 24 heures 600 à 700 kilogr. de minerai, avec une dépense en combustible (houille) de 400 à 500 kilogr. Il faut en tout, pour le service de six fours, 4 ouvriers dans la journée de 8 heures.

A Reichenstein, on chauffait autrefois pendant 6 à 7 heures, dans des tubes en argile vernissés, comme ceux qui servaient pour la préparation de l'arsenic, 250 kilogr. de fer arsénical et 29 kilogr. de soufre brut. On obtenait 75 kilogr. de verre brut¹.

A Ribas, en Espagne², on soumettait autrefois à la sublimation pendant 6 à 7 heures, dans des tubes en argile, un mélange à parties égales de fer arsénical et de pyrite de fer. De 400 kilogr. de charge, on retirait 75 kilogr. de verre brut et on dépensait en combustible 100 kilogr. de bois et 150 kilogr. de houille.

¹ Fresenius, *Zeitschr.*, 1871, p. 308.

² *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1853, p. 774.

B. Raffinage du verre brut.

La sublimation est généralement effectuée de façon que le verre brut produit soit relativement riche en arsenic et pauvre en soufre. Il faut par conséquent, pour obtenir la nuance exacte, lui ajouter ordinairement encore du soufre. Ce n'est qu'exceptionnellement que l'on rend le verre brut pauvre en arsenic, de façon qu'on doive lors du raffinage y ajouter encore de l'arsenic. Le raffinage est pratiqué dans des bassins ou chaudières en fonte, dont le fond est muni d'un tube d'écoulement. Dans ces vases, le verre brut est fondu à une température rapidement élevée jusqu'au rouge et ensuite brassé. Les impuretés, dites scories de raffinage, qui se séparent à la surface de la masse fondue, sont enlevées, après quoi les quantités nécessaires de soufre ou d'arsenic sont ajoutées et incorporées par brassage à l'aide d'une baguette de fer. Dès que la masse fondue s'écoule en un liquide peu épais d'une baguette de fer et qu'après le refroidissement elle présente la couleur nécessaire, ainsi qu'une compacité suffisante, on enlève la scorie nouvellement formée et l'on coule le verre raffiné dans des moules en tôle coniques fermant hermétiquement ; après refroidissement, on casse le verre en morceaux, que l'on réduit ensuite en poudre fine.

La scorie de raffinage est traitée pour acide arsénieux.

A Freiberg, on emploie des chaudières en fonte de 418 mm. de diamètre et 575 mm. de profondeur. La charge est de 150 kilogr. de verre brut et de 18 à 27 kilogr. de soufre. L'opération dure 1 à 2 heures. Le verre rouge obtenu contient 75 p. 100 d'arsenic et 25 p. 100 de soufre. La pulvérisation a lieu dans des moulins à boulets.

A Reichenstein¹, en Silésie, on fondait autrefois dans des chaudières 200 kilogr. de verre brut avec 30 p. 100 de soufre. On obtenait ainsi 214 kilogr. de verre rouge.

A Ribas, en Espagne², on raffinait en deux heures dans des chaudières en fer 200 kilogr. de verre brut. La quantité du soufre ajouté s'élevait à 20-25 kilogr.

4. Fabrication de l'orpiment artificiel.

L'*orpiment artificiel*, aussi nommé verre jaune d'arsenic, verre jaune, est un acide arsénieux coloré en jaune par du sulfure d'arsenic. D'après cela, il diffère beaucoup, quant à sa composition, de l'orpiment naturel (As_2S_3).

On le prépare en sublimant de l'acide arsénieux et du soufre, opération dans laquelle le soufre est ajouté en proportion convenable pour l'obtention de la nuance désirée.

La sublimation est pratiquée dans les mêmes appareils que ceux dont on se sert pour la préparation du verre blanc, lesquels ont été décrits précédemment. La température y est maintenue assez haute pour que le sublimé s'agglomère par fusion sur les parois extérieures des hausses cylindriques.

A Freiberg, on dépose sur le fond de la chaudière 2 à 4 kilogr. de soufre et l'on étend par dessus 125 kilogr. d'acide arsénieux. On chauffe la masse jusqu'à ce qu'un fil de fer introduit dans le chapiteau ne présente plus d'enduit. Pendant

¹ Fresenius, *loc. cit.*

² *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1833, p. 774.

la sublimation, une partie de l'acide arsénieux est réduite en arsenic par le soufre avec formation d'acide sulfureux, et l'arsenic se combine avec une autre partie du soufre en se transformant en sulfure. Il passe dans le verre une petite quantité de soufre non combiné. Le verre jaune se trouve sur les parois de la hausse inférieure de l'appareil sous la forme d'une masse fondue avec une couleur variant du jaune citron au jaune orangé. Dans la hausse immédiatement supérieure, on obtient un produit dépourvu d'homogénéité (et strié), qui est refondu. On obtient en outre une partie du sublimé sous la forme d'une poudre jaune qui lors de la préparation du verre jaune est ajoutée dans la chaudière de sublimation.

De 125 kilogr. d'acide arsénieux et 2 à 4 kilogr. de soufre, on retire en verre jaune (verre et poudre) les $\frac{7}{8}$ du poids total de ces corps.

A Reichenstein, en Silésie, on préparait autrefois du verre jaune en sublimant de l'acide arsénieux avec 5 p. 100 de soufre.

D'après *Buchner*¹, différentes sortes de verres jaunes contenaient les quantités suivantes de soufre :

N° 1 (très transparent et strié) 2,5 p. 100 S, correspondant à 6,4 p. 100 As^2S^3 .

N° 2 (deux fois raffiné, coloration intense) 1,05 p. 100 S, correspondant à 2,68 p. 100 As^2S^3 .

N° 3 (coloration jaune moins intense) 1,34 p. 100 S, correspondant à 3,43 p. 100 As^2S^3 .

Dans ces verres tout le soufre n'était pas chimiquement combiné, une petite quantité restant lors du traitement par l'ammoniaque.

Lorsqu'on purifie l'acide sulfurique contenant de l'arsenic par l'hydrogène sulfuré, on obtient un sulfure d'arsenic correspondant à la composition de l'orpiment naturel. Ce sulfure est cependant peu convenable pour la préparation de verres d'arsenic colorés. (On obtenait en sublimant la masse fondue dans des cornues en fer un verre d'un vilain aspect, coloré en brun noirâtre par des corps organiques.) A Freiberg, il est, après dessiccation, ajouté lors du grillage des minerais dans des kilns, afin d'en retirer le soufre sous forme d'acide sulfureux, pour l'utiliser à la fabrication d'acide sulfurique, et l'arsenic sous forme d'acide arsénieux.

II. Extraction de combinaisons arsénicales des résidus de l'industrie des couleurs de goudron.

Il a été proposé une série de procédés pour extraire, sous forme d'acide arsénieux ou d'acide arsénique, l'arsenic des résidus et des lessives de la préparation de l'aniline, dans lesquels il se trouve surtout à l'état d'arséniate et d'arsénite de chaux. La plupart des procédés reviennent à réduire à l'état de métal les acides de l'arsenic par calcination avec des corps contenant du carbone et à brûler au contact de l'air les vapeurs du métal, afin de le transformer en acide arsénieux.

*Winkler*² propose de sursaturer les eaux-mères de la fuchsine avec du carbonate sodique, afin de former de l'arséniate de sodium, et d'évaporer ensuite dans des chaudières jusqu'à l'apparition d'une pellicule cristalline à la surface du

¹ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1871, p. 245.

² *Verh. d. Vereins zur Beförderung des Gewerbl.*, 1876, Heft 3, p. 211 ; *Deutsche Industrie-Zeitung*, 1876, p. 333.

liquide. Ce dernier est maintenant brassé dans des caisses avec de la pierre calcaire pulvérisée et de la poudre de houille jusqu'à ce qu'il en résulte une masse solide. Pour 100 kilogr. d'arséniate de sodium, on ajoute 30 kilogr. de pierre calcaire et 25 kilogr. de poudre de houille. Dans l'opération de réduction qui va suivre, ces corps sont destinés à décomposer l'arséniate de sodium, parce que celui-ci n'est pas décomposé par le charbon seul. Le mélange est chauffé dans un four à moufles à deux soles. Sur la sole supérieure, il se déshydrate, tandis que sur l'inférieure il est porté au rouge et dégage des vapeurs d'arsenic, en même temps qu'il se forme du carbonate de sodium et de la chaux. Les vapeurs arsénicales sont amenées dans des appareils condensateurs, où elles sont brûlées par de l'air et transformées en acide arsénieux. Ce dernier est recueilli dans des chambres de condensation.

Le carbonate de sodium est extrait des résidus par lixiviation et employé à la sursaturation des lessives. La chaux peut aussi servir de nouveau.

D'après d'autres méthodes (*Rando et C^{ie}, Tabourin et Lemaire*), les résidus d'aniline doivent, après lavage et dessiccation, être calcinés avec du coke ; l'arsenic ainsi réduit doit être transformé par combustion en acide arsénieux, qui est recueilli dans des chambres de condensation.

Bolley propose, en vue de la formation de chlorure d'arsenic, de chauffer les résidus avec de l'acide chlorhydrique concentré ou avec du sel marin et de l'acide sulfurique. Le chlorure d'arsenic qui se volatilise doit être étendu avec de l'eau, afin de séparer la majeure partie de l'arsenic sous forme d'acide arsénieux.

Stopp propose d'extraire l'arsenic des résidus d'aniline à l'état d'acide arsénique. A cet effet, on met ces résidus en digestion avec de l'acide chlorhydrique, afin de faire entrer l'arsenic en dissolution. Celle-ci est saturée par du carbonate sodique, après quoi l'arsenic est précipité par la chaux. Le précipité est traité par l'acide sulfurique et l'acide azotique, et la chaux est ainsi précipitée sous forme de sulfate, tandis que l'acide arsénique reste dans le liquide.

L'auteur ignore si les procédés dont il vient d'être question ont acquis quelque importance pratique.

MÉTALLURGIE DU NICKEL

Propriétés physiques du nickel.

Le nickel a une couleur presque blanc d'argent tirant sur le gris d'acier ; il possède un grand éclat.

Le poids spécifique du nickel coulé est égal à 8,35, celui du nickel laminé à 8,6-8,9.

Il est très dur et susceptible de recevoir un beau poli, il est extrêmement malléable, de sorte qu'on peut facilement le marteler, le laminier et l'étirer en fils. On peut le réduire en feuilles de 0 mm. 02 d'épaisseur et en fils de 0 mm. 01 de diamètre.

La ténacité du nickel dépasse celle du fer. D'après *Deville*, un fil de nickel (avec 0,3 p. 100 Si et 0,1 p. 100 Cu) se rompit avec une charge de 90 kilogr., tandis qu'il suffit d'une charge de 60 kilogr. pour rompre un fil de fer de même grosseur. *Kollmann* a trouvé que la ténacité absolue et l'allongement de nickel avec 5 p. 100 de magnésium provenant de la fabrique de *Fleitmann*, à Iserlohn, étaient identiques à la ténacité absolue et à l'allongement de l'acier Bessemer de dureté moyenne. La charge déterminant la rupture a donné par millimètre carré 55 à 65 kilogr. avec un allongement de 15 à 21 p. 100, tandis que la limite d'élasticité était à 38 kilogr.

Le nickel est attiré par l'aimant et alors il devient lui-même magnétique. Le chauffage du métal à 350° lui ferait perdre cette propriété.

Au rouge blanc, il peut non seulement se souder à lui-même, mais encore avec le fer et certains alliages. *Fleitmann*, d'Iserlohn, qui, se basant sur cette propriété, a inventé la fabrication des objets plaqués de nickel, soude le fer et l'acier avec du nickel pur ou contenant du fer, et il réunit aussi par soudage à l'aide du marteau ou du laminoir le nickel avec des alliages de cuivre et de nickel. Pour que le soudage réussisse dans ce cas, l'exclusion complète de l'air des surfaces à souder ensemble est absolument indispensable ; *Fleitmann* réalise cette condition à l'aide des moyens les plus différents.

La dilatation du nickel par la chaleur s'élève, de 0 à 100°, suivant *Fizeau*, à 0,001286.

Sa chaleur spécifique est égale à 0,1108.

Le nickel est difficilement fusible. D'après d'anciennes indications, il fond à 1600°, tandis que, d'après les recherches récentes de *Schertel*, son point de fusion serait entre 1392 et 1420°. Suivant *Knute Styffe*¹, le nickel fond à 1430°.

¹ *Oesterr. Zeitschrift*, 1894, p. 340.

Le nickel fond plus facilement lorsqu'il renferme du carbone.

Le nickel fondu a la propriété d'absorber l'oxyde de carbone, qu'il laisse dégager en se refroidissant. Les alliages du nickel avec le cuivre possèdent aussi cette propriété et à un degré d'autant plus élevé que leur teneur en nickel est plus grande et que lors de la fusion la température est plus haute. Dans le cas de la présence de certains corps (carbone et oxydes) dans le nickel fondu, il peut aussi se dégager, à certaines températures, de l'oxyde de carbone résultant de l'action de ces corps l'un sur l'autre. Le gaz enfermé dans le nickel rend ce métal poreux et par suite impropre au laminage et au martelage. On ne peut obtenir de nickel sans bulles qu'en observant des précautions particulières, dont il sera question plus loin.

La pureté du nickel du commerce est fréquemment altérée par des corps étrangers, dont quelques-uns, même en faible quantité, influencent défavorablement les précieuses qualités du métal. Les impuretés les plus nuisibles sont l'arsenic, le soufre, le protoxyde de nickel et le chlore.

L'*arsenic*, dans la proportion de 1 p. 100, rend le nickel cassant, et alors ce dernier ne peut pas être laminé.

Le *soufre*, dans la proportion de 1 p. 100, rend le nickel impropre au laminage. D'après les expériences effectuées dans l'usine à nickel de Berndorf, près Vienne, une pareille quantité de soufre dans des alliages, par exemple dans l'argentan, ne présente aucun inconvénient.

Le *fer* diminue la malléabilité de l'argentan et la fait même disparaître lorsque le nickel employé pour la préparation de l'alliage contient 1 p. 100 de fer.

Les alliages de nickel riches en fer se distinguent, comme cela a été constaté en 1890, par une ténacité et une résistance particulières. Le nickel a la propriété d'augmenter la limite d'élasticité et la résistance du fer. Ces alliages trouvent emploi pour la fabrication de plaques de blindage, de canons et d'armes. Leur teneur en nickel varie de 3 à 27 p. 100. La teneur en carbone des alliages s'élève à environ 0,06 p. 100, celle des alliages transformés en acier au nickel va jusqu'à 0,4 p. 100.

Le *cuivre* donne au nickel une coloration variant du jaune au rouge brun, mais il n'exerce aucune influence nuisible sur ses propriétés, tant que sa quantité ne dépasse pas une fois et demie la teneur en nickel.

Le *cobalt* rehausse la couleur blanche du nickel, et jusqu'à une teneur de 6 p. 100 il n'agit pas défavorablement sur sa ténacité et sa résistance.

Une teneur plus élevée rendrait le nickel cassant.

Le *carbone* est absorbé par le nickel fondu et il ne semble pas influencer défavorablement les précieuses qualités du métal, s'il n'y a pas en même temps d'oxydes. Il rend le nickel plus facilement fusible, mais aussi cassant dans certaines circonstances. La séparation du carbone du nickel fondu sous la forme de graphite se produit surtout, suivant *Jungk*¹, lorsque le métal contient de grandes quantités de cobalt. Le carbone est séparé du nickel par le silicium de la même manière que du fer. D'après *Gard*, le nickel ordinaire peut contenir séparé sous forme de lamelles de graphite la majeure partie du carbone qu'il renferme. Un nickel préparé par *Gard* avec 2,1 p. 100 de carbone (dont 2,03 p. 100 étaient sous forme de graphite) se montra très magnétique, mou et assez ductile. En faisant passer sur du nickel un courant d'hydrogène carboné, il porta à 12 p. 100 sa

¹ *Dingler's Journal*, t. CCXXII, p. 94, t. CCXXXVI, p. 480.

teneur en carbone, qui était probablement chimiquement combiné. *Boussingault* a obtenu à haute température dans le four de cémentation un nickel, qui possédait la teneur en carbone de l'acier très dur, mais avait conservé les principales propriétés du métal primitif. D'après cela, le nickel ne semble pas, comme le fer, pouvoir être rendu plus dur par une augmentation de sa teneur en carbone. Mais on peut, en augmentant leur teneur en carbone, donner une dureté plus grande aux alliages de fer riches en nickel (acier au nickel).

D'après *Fleitmann*, le nickel absorbe le *cyanogène*, qui rendrait le métal cassant. Suivant *Ledebur*, le nickel absorbe le *protoxyde de nickel*, corps qui influence défavorablement la ténacité et la malléabilité du métal, comme le protoxyde de cuivre la ténacité et la malléabilité du cuivre. D'après le même auteur, la teneur en oxygène (provenant du protoxyde de nickel) du nickel fondu cassant, non ductile, s'élevait à 0,304 p. 100, tandis que celle du nickel ductile était de 0,084 p. 100 et celle de l'argentan coulé de 0,061 p. 100.

D'après *Ledebur*, le protoxyde de nickel transforme à la température de fusion le carbone contenu dans le nickel en oxyde de carbone, qui, ainsi qu'on l'a dit précédemment, rend les lingots poreux.

Le nickel absorbe aussi du *silicium* dans les mêmes circonstances que le fer (lorsqu'il est réduit de son oxyde par le charbon à haute température en présence d'acide silicique). Ainsi, *Gard* a trouvé dans un pareil nickel, outre 9,5 p. 100 de carbone, 6,19 p. 100 de silicium. Comme cela a lieu pour le fer, le silicium sépare le carbone du nickel sous la forme de graphite.

Le nickel contenant du silicium offre les propriétés physiques de la fonte grise.

Le *phosphore*, lorsqu'il reste au-dessous de trois millièmes dans le nickel, n'exerce pas d'influence nuisible sur les propriétés de ce dernier. Au-dessus de cette proportion, il rend le métal plus dur et diminue sa malléabilité.

Le *chlore*, dont on trouve jusqu'à 0,18 p. 100 dans le nickel préparé par voie humide, rend le métal impropre à la préparation d'argentan laminable.

Propriétés chimiques du nickel.

Le nickel réduit de ses oxydes au moyen de l'hydrogène à une température relativement basse est pyrophorique. Le nickel préparé par d'autres procédés ne s'altère à la température ordinaire ni dans l'air sec, ni dans l'air humide. L'acide carbonique contenu dans ce dernier n'a pas non plus d'influence sur le métal. Lorsqu'on chauffe le nickel au contact de l'air, il prend d'abord, comme l'acier, différentes colorations (couleurs de recuit) et se recouvre au rouge d'une couche gris-verdâtre de protoxyde de nickel, qui, le chauffage continuant, se transforme en oxyde salin (battitures). Il brûle dans l'oxygène, comme le fer, en se transformant en protoxyde.

Au rouge, le nickel décompose très lentement la vapeur d'eau, dont l'oxygène devenu libre le transforme en protoxyde de nickel cristallisé coloré en vert olive.

Il n'est que peu attaqué par les acides chlorhydrique et sulfurique froids.

L'acide azotique étendu et l'eau régale le dissolvent facilement; l'acide azotique concentré, comme cela a lieu pour le fer, le rend au contraire passif. Comme cause de ce fait, on admet la formation d'une couche d'oxyde salin de nickel.

Les alcalis en fusion n'attaquent que très peu le nickel. C'est pour cela qu'on l'emploie pour la confection de creusets de fusion pour laboratoires.

Réactions chimiques des combinaisons du nickel ¹.

Oxydes du nickel.

On connaît deux oxydes du nickel, ainsi que les hydrates correspondants : le protoxyde de nickel (NiO) et le sesquioxyde de nickel (Ni²O³).

Protoxyde de nickel, NiO.

Le protoxyde de nickel possède une couleur verte. Il se forme lorsqu'on chauffe du nickel dans l'oxygène, dans l'air et dans la vapeur d'eau, ainsi que dans le grillage oxydant du sulfure de nickel et du nickel arsénical, en outre lorsqu'on chauffe au rouge de l'hydrate de protoxyde, Ni(OH)², et du sulfate de nickel.

Le protoxyde de nickel est réduit au rouge intense par le charbon ainsi que par l'oxyde de carbone à l'état de métal, sans que ce dernier fonde.

L'hydrogène, à une température relativement basse (230°), réduit le protoxyde de nickel pulvérulent en métal, qui, comme on l'a dit, est pyrophorique.

De mélanges de protoxyde de nickel et de peroxyde de fer, le nickel est réduit à l'état de métal par le charbon et l'oxyde de carbone avant le fer.

Le protoxyde de nickel se combine avec l'acide silicique en formant des silicates.

Tandis que lorsqu'on chauffe de l'oxydure de cuivre avec du sulfure de cuivre en proportions correspondantes tout le cuivre est séparé avec dégagement d'acide sulfureux, il n'y a pas de réaction quand on chauffe du protoxyde de nickel avec du sulfure de nickel.

Si l'on chauffe du protoxyde de nickel avec de l'arséniure ou du sulfure de fer, il se forme du protoxyde de fer et de l'arséniure ou du sulfure de nickel. En présence d'acide silicique, le protoxyde de fer forme avec ce dernier un silicate de fer.

Le protoxyde de nickel et le sulfure de cuivre n'agissent pas l'un sur l'autre.

Le protoxyde de nickel se dissout dans les acides. L'acide sulfurique le transforme en sulfate, l'acide chlorhydrique en protochlorure.

Hydrate de protoxyde de nickel, Ni(OH)².

On obtient l'hydrate de protoxyde de nickel en précipitant des solutions de sels de nickel par des oxydes solubles des métaux alcalins et alcalino-terreux. C'est une poudre vert-clair qui par calcination se transforme en protoxyde de nickel.

Tous les sels de nickel dérivent du protoxyde.

Sesquioxyde de nickel, Ni²O³.

Le sesquioxyde de nickel possède une couleur noire. On l'obtient en chauffant modérément le carbonate ou l'azotate de protoxyde de nickel. Il peut être réduit en nickel tout comme le protoxyde. Il n'agit pas plus sur le sulfure de nickel que le protoxyde. On ne connaît pas de sels correspondant au sesquioxyde de nickel.

¹ Il ne sera question ici que des réactions importantes à connaître pour l'extraction du nickel.

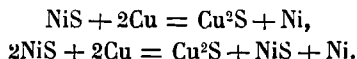
Il se dissout dans les acides sulfurique et azotique (avec formation des sels de protoxyde correspondants) en abandonnant de l'oxygène, dans l'acide chlorhydrique (sous forme de protochlorure) en mettant du chlore en liberté et dans l'ammoniaque en dégageant de l'azote.

On obtient l'hydrate du sesquioxyde de nickel en traitant par le chlore de l'hydrate de protoxyde de nickel en suspension dans de l'eau.

Protosulfure de nickel, NiS.

Le protosulfure de nickel se rencontre dans la nature sous forme de millerite ou trichopyrite. On l'obtient sous la forme d'une masse cassante de couleur jaune bronze en chauffant du nickel avec du soufre. On l'obtient sous forme de poudre, mélangé avec du nickel métallique, en chauffant au rouge du sulfate de nickel avec du charbon, de l'oxyde de carbone ou de l'hydrogène. A l'état hydraté, il prend naissance sous forme d'un précipité brun noir, lorsqu'on ajoute des sulfures alcalins à des sels de nickel. Il est difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique étendu. Il se dissout en faible quantité, avec une couleur brune, dans les sulfures alcalins.

Le sulfure de nickel est décomposé par le cuivre, avec séparation de nickel métallique, d'après les équations :



Si l'on soumet le sulfure de nickel à un grillage oxydant au contact de l'air, une partie du soufre se dégage sous forme d'acide sulfureux, tandis que le nickel est oxydé. Une autre partie de l'acide sulfureux dégagé se convertit en acide sulfurique et forme du sulfate de nickel. Si le grillage est continué pendant un temps suffisamment long et à la température nécessaire, on obtient du protoxyde de nickel, et, s'il n'en est pas ainsi, on obtient un mélange de protoxyde de nickel, de sulfate de nickel et de sulfure de nickel indécomposé.

Si l'on soumet au grillage oxydant des combinaisons ou des mélanges de sulfure de nickel et de sulfure de fer, on obtient, l'opération étant bien conduite, un mélange de protoxyde de nickel et de peroxyde de fer. En présence de quantités suffisantes de soufre, le grillage, vu la grande fixité du sulfate de nickel, peut aussi être conduit de façon que la plus grande partie du nickel soit obtenue sous forme de sulfate, et la plus grande partie du fer à l'état de peroxyde. Si l'on interrompt le grillage avant l'élimination du soufre, on obtient un mélange d'oxydes, de sulfates et de combinaisons sulfurées du nickel et du fer.

Si l'on soumet au grillage oxydant des combinaisons ou des mélanges de sulfure de nickel et de sulfure de cuivre, on obtient, le grillage étant bien conduit, un mélange de protoxyde de nickel et de bioxyde de cuivre. Si l'on interrompt le grillage avant l'élimination du soufre, on obtient un mélange d'oxydes, de sulfates et de combinaisons sulfurées du nickel et du cuivre. Comme le sulfate de nickel se décompose à une température plus élevée que le sulfate de cuivre, on peut, s'il y a une quantité de soufre suffisante pour la formation de sulfates, diriger aussi le grillage de façon qu'une grande partie du nickel soit transformée en sulfate et la majeure partie du cuivre en bioxyde.

Si l'on grille des combinaisons ou des mélanges de sulfure de nickel, de sulfure de fer et de sulfure de cuivre, on obtient, si le grillage est continué pendant un temps suffisant et à la température convenable, un mélange de

protoxyde de nickel, de bioxyde de cuivre et de peroxyde de fer. Si l'on interrompt le grillage avant l'élimination du soufre, on obtient un mélange d'oxydes, de sulfates et de combinaisons sulfurées du nickel, du fer et du cuivre.

Lorsqu'il y a suffisamment de soufre pour la formation de sulfates, le grillage peut aussi être conduit de façon que le fer et le cuivre soient en majeure partie transformés en oxydes, tandis que la majeure partie du nickel se trouve sous forme de sulfate dans la masse grillée.

Si l'on chauffe avec du charbon et de l'acide silicique des mélanges d'oxydes et de combinaisons sulfurées du nickel et du fer contenant encore suffisamment de soufre pour transformer le nickel en sulfure, le nickel se combine au soufre, tandis que le fer s'unit sous forme d'oxydure à l'acide silicique. S'il y a plus de soufre qu'il n'en faut pour la combinaison du nickel, il reste avec le fer et il se forme un composé de sulfure de nickel et du sulfure de fer ou une matre de nickel.

Si l'on chauffe avec du charbon et de l'acide silicique des mélanges d'oxydes et de combinaisons sulfurées du nickel, du cuivre et du fer, qui contiennent encore suffisamment de soufre pour convertir le cuivre et le nickel en sulfures, le cuivre et le nickel se combinent au soufre, tandis que le fer s'unit sous forme de protoxyde à l'acide silicique. S'il y a plus de soufre qu'il n'en faut pour la combinaison du cuivre et du nickel, il reste avec le fer et il se forme un composé de sulfure de cuivre, de sulfure de nickel et de sulfure de fer ou une matre de cuivre et de nickel.

Si dans une combinaison fondue de sulfure de nickel et de sulfure de fer (matte de nickel) on fait passer un courant d'air comprimé, en présence d'acide silicique, le sulfure de fer est converti en silicate avec dégagement d'acide sulfureux, tandis que le sulfure de nickel reste inaltéré.

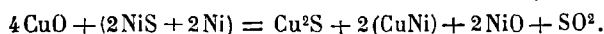
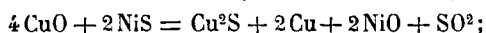
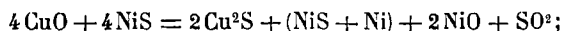
Si dans le sulfure de nickel fondu qui est resté on fait passer un courant d'air, le nickel s'oxyde et, en présence d'acide silicique, est scorifié à l'état d'oxydure. Il n'est donc pas possible, contrairement à ce qui a lieu pour le cuivre, de séparer le métal du sulfure de nickel fondu par insufflation d'air dans ce dernier.

Dans les mattes de nickel, le nickel se trouve toujours sous forme de monosulfure (NiS). La combinaison Ni²S, le sous-sulfure de nickel, n'existe pas. Si par conséquent dans une matre de nickel le soufre ne suffit pas pour la combinaison du nickel sous forme de monosulfure, le nickel en excès s'y trouve à l'état métallique. Le sulfure de nickel fondu a la propriété de dissoudre le nickel métallique et de le laisser se séparer par le refroidissement.

Le sulfure de nickel n'agit pas à chaud sur les oxydes du nickel. Il n'est pas, par suite, possible, contrairement à ce qui a lieu pour le cuivre, d'extraire le nickel par la réaction d'oxydes et de sulfures les uns sur les autres.

Le sulfure de nickel et les oxydes du fer ne réagissent pas non plus les uns sur les autres.

Le sulfure de nickel et le bioxyde de cuivre se décomposent d'après *Schreder*¹, suivant les proportions des deux corps, d'après les équations suivantes :



¹ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1878, p. 377 ; 1879, p. 17.

Au rouge, le sulfure de nickel n'est oxydé par la vapeur d'eau que très lentement et incomplètement.

Le charbon et l'hydrogène décomposent le sulfure de nickel à chaud très lentement en formant du sulfure de carbone ou de l'hydrogène sulfuré. L'oxyde de carbone n'agit pas sensiblement sur le sulfure de nickel chauffé au rouge.

Si l'on fond du sulfure de nickel avec du silicate acide de fer ¹, il ne passe dans la scorie qu'une très faible partie du nickel. Mais une partie beaucoup plus grande du sulfure de cobalt qui peut être présent passe dans la scorie.

Si l'on fond des combinaisons ou des mélanges de sulfure de nickel, de sulfure de fer et de sulfure de cuivre avec du sulfate de sodium et du charbon ou avec du sulfure de sodium, le sulfure de cuivre et le sulfure de fer forment avec le sulfure de sodium une matte, dans laquelle il ne passe qu'une partie relativement faible de sulfure de nickel. Presque tout le nickel passe dans une matte (matte de nickel), avec une petite quantité de sulfure de fer et de sulfure de cuivre. La matte de cuivre-fer-sodium-nickel est plus facilement fusible et spécifiquement plus légère que la matte de nickel et elle se rassemble sur celle-ci, de sorte que les deux sortes de mattes peuvent être facilement séparées l'une de l'autre. En soumettant à plusieurs reprises la matte de nickel au traitement qui vient d'être indiqué, on peut en séparer presque complètement le fer, de façon à obtenir finalement du sulfure de nickel.

Si l'on mélange des combinaisons ou des mélanges de sulfure de nickel, de sulfure de cuivre et de sulfure de fer avec du sel marin et si on les grille, le cuivre est transformé en chlorure, tandis que le fer et le nickel sont oxydés. En dissolvant le chlorure de cuivre (le bichlorure avec de l'eau, le protochlorure avec des chlorures alcalins ou de l'acide chlorhydrique étendu), on peut éliminer le cuivre du mélange des oxydes.

Nickel et arsenic.

Le nickel a une très grande affinité pour l'arsenic et s'y combine dans les proportions les plus différentes. On nomme ces combinaisons de l'arsenic avec le nickel *speiss de nickel*.

Si l'on soumet l'arséniure de nickel à un grillage oxydant, l'arsenic est oxydé et transformé en acide arsénieux, tandis que le nickel est converti en oxyde. Une partie de l'acide arsénieux se dégage inaltérée, l'autre partie est oxydée et transformée en acide arsénique (As²O⁵), qui se combine avec le protoxyde de nickel en formant un arséniate. Les arséniates de nickel ne peuvent pas être décomposés par la chaleur seule. C'est pour cela qu'on obtient comme produit du grillage un arséniate de nickel basique.

L'arséniate de nickel peut être réduit au moyen du charbon en un arséniure de nickel, qui contient moins d'arsenic que l'arséniure de nickel soumis au grillage. On peut réaliser une pareille réduction dans une certaine mesure, pendant le grillage en mélangeant de la poudre de charbon ou des corps contenant du carbone (sciure de bois, aiguilles de pin) parmi la masse soumise au grillage. En répétant ce dernier, on élimine encore une certaine quantité d'arsenic et par fusion réductrice de la masse grillée on peut maintenant préparer un arséniure

¹ Badoureau, *Annales des Mines*, 1877, p. 237 ; *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1878, p. 185, 205, 228, 244 et 259.

de nickel plus pauvre en arsenic. Par des grillages et des fusions réitérés et convenablement conduits, il est possible de séparer l'arsenic d'avec le nickel jusqu'à ce qu'il n'en reste plus que de faibles quantités, lesquelles peuvent être éliminées par fusion de l'arséniure de nickel avec du salpêtre et du sel de soude. L'arsenic est alors transformé en arséniate de sodium, qui peut être séparé de l'oxydure de nickel par lixiviation.

Indépendamment du nickel, les speiss de nickel renfermant aussi, ordinairement, du fer, du cobalt et du cuivre. En soumettant de pareils speiss au grillage oxydant, on obtient un mélange d'oxydes, d'arséniates et de combinaisons arsénicales indécomposées des métaux en question.

L'arséniate de fer peut être en majeure partie transformé en peroxyde de fer en mélangeant des corps contenant du charbon parmi la masse soumise au grillage; l'acide arsénique est alors converti par le charbon, avec formation d'acide carbonique, en acide arsénieux et sous-oxyde d'arsenic.

Si des sulfures métalliques sont mélangés ou combinés avec les arséniures en question, il se forme aussi des sulfates pendant le grillage.

Abstraction faite des sulfates formés aux dépens des sulfures métalliques, des arséniures métalliques sont aussi convertis en sulfates par les vapeurs de l'acide sulfurique produit lors du grillage.

Des métaux nickel, cobalt et fer, le nickel est celui qui a la plus grande affinité pour l'arsenic, vient ensuite le cobalt, puis le fer.

Si l'on chauffe avec du charbon et de l'acide silicique des mélanges d'oxydes, d'arséniures et d'arséniates du nickel et du fer, qui contiennent assez d'arsenic pour combiner tout le nickel à l'état d'arséniure (Ni^2As), tout le nickel s'unit à l'arsenic, tandis que le fer se combine à l'acide silicique sous forme d'oxydure. S'il y a plus d'arsenic qu'il n'en faut pour combiner le nickel, l'excès de ce dernier reste avec le fer et il se forme un speiss de nickel ferrugineux.

Si l'on chauffe avec du charbon et de l'acide silicique des mélanges d'oxydes, d'arséniures et d'arséniates du nickel, du cobalt et du fer contenant assez d'arsenic pour combiner le nickel et le cobalt à l'état de Ni^2As et Co^2As , le nickel et le cobalt se combinent avec l'arsenic, tandis que le fer est scorifié à l'état d'oxydure par l'acide silicique. S'il n'y a pas assez d'arsenic pour la combinaison de tout le nickel et de tout le cobalt, il se scorifie une quantité correspondante de cobalt. Une petite quantité de nickel passe aussi dans la scorie avec le cobalt. S'il y a plus d'arsenic qu'il n'en faut pour la combinaison du nickel et du cobalt, il reste avec le fer et l'on obtient un speiss de cobalt et de nickel contenant du fer.

En présence d'acide silicique et de peroxyde de fer le cuivre passe dans le speiss avant le fer, si l'arsenic est en quantité suffisante, autrement il est séparé à l'état métallique ou réduit en oxydure et scorifié.

Si en même temps que le cuivre il y a du soufre dans le mélange d'oxydes, d'arséniures et d'arséniates, le cuivre, bien qu'il y ait une quantité d'arsenic suffisante pour sa combinaison, s'unit au soufre. Si le cuivre et le soufre sont en grandes quantités, la combinaison sulfurée se sépare sous forme de matte.

Si l'on fond du protoxyde de nickel, du protoxyde de cobalt et du bioxyde de cuivre avec de l'acide silicique et de l'arséniure de fer, il se forme, en présence d'une quantité suffisante d'arsenic, un speiss de nickel-cobalt-cuivre, tandis que le fer est transformé en protoxyde et scorifié par l'acide silicique.

En fondant du protoxyde de nickel et du protoxyde de cobalt avec de l'arsenic

ou de la pyrite arsénicale, presque tout le nickel, suivant *Badouveau* (loc. cit.), passerait dans le speiss, mais le cobalt seulement en partie.

Si l'on fond un speiss de nickel-fer et si l'on fait arriver de l'air sur la masse fondue, le fer est d'abord oxydé et scorifié si l'on ajoute de l'acide silicique. Le nickel n'est oxydé qu'après l'élimination du fer. Le processus peut être dirigé de façon que le fer seul soit éliminé, tandis que le nickel reste combiné avec l'arsenic.

Si le speiss contient du cobalt, il est oxydé et scorifié après l'élimination du fer, par conséquent avant le nickel. On reconnaît que du cobalt est passé dans la scorie à la couleur bleue de celle-ci. Si donc on veut conserver le cobalt dans le speiss, on doit interrompre le processus d'oxydation dès que la scorie commence à offrir la coloration bleue. Comme avec le cobalt il se scorifie toujours une certaine quantité de nickel, la couleur bleue de la scorie indique aussi le passage de nickel dans cette dernière.

Si, lors de la fusion oxydante, on ajoute aussi, outre du quartz, du spath pesant (baryte sulfatée), le fer peut être complètement éliminé, parce que le spath pesant et l'arséniure de fer réagissent l'un sur l'autre en donnant naissance à de l'arséniate de fer et à du sulfure de baryum, qui sont absorbés par la scorie. Le cuivre qui peut être présent est transformé par le sulfure de baryum en sulfure de cuivre et, s'il est en grande quantité, il se sépare sous forme d'une matte.

Sulfate de nickel, NiSO₄ + 7H₂O.

Le sulfate de nickel est soluble dans l'eau. A haute température, il est décomposé en protoxyde de nickel et acide sulfurique ou acide sulfureux et oxygène. Il est moins facilement décomposable par la chaleur que les sulfates du fer et du cuivre. Un mélange de sulfates du fer, du cuivre et du nickel peut être chauffé de façon que les sulfates du fer et du cuivre se décomposent en oxydes et acide sulfurique ou acide sulfureux et oxygène, tandis que le sulfate de nickel reste en majeure partie indécomposé. Du mélange d'oxydes et de sulfate de nickel, on peut extraire ce dernier par lixiviation avec de l'eau ou (le sel basique) avec des acides étendus.

Si l'on chauffe au rouge du sulfate de nickel avec du charbon, il est réduit en sulfure de nickel et il se forme de l'acide carbonique. En même temps, une partie du sulfate est, avec formation d'acide carbonique et d'acide sulfureux, toujours réduite en nickel métallique, qui est mélangé au sulfure de nickel.

L'oxyde de carbone et l'hydrogène réduisent également au rouge le sulfate de nickel en sulfure.

Des solutions du sulfate de nickel, le nickel peut être précipité par les sulfures alcalins à l'état de sulfure, par l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de sodium, le lait de chaux et le lait de magnésie à l'état d'hydrate de protoxyde, par une solution de carbonate de sodium à l'état de carbonate basique.

Du sulfate de nickel, le nickel peut être précipité à la cathode par le courant électrique, tandis que le radical acide se rend à l'anode.

Avec le sulfate d'ammonium, il forme un sel double, NiSO₄(AzH₄)₂SO₄, qui est employé pour le nickelage galvanique.

Protochlorure de nickel.

Le protochlorure de nickel est soluble dans l'eau. Avec les sulfures alcalins,

les alcalis, les terres alcalines et la solution de carbonate sodique il se comporte comme le sulfate de nickel.

Le nickel peut, des solutions de son protochlorure, être précipité à la cathode au moyen du courant électrique, tandis que le chlore se rend à l'anode.

Silicates de nickel.

Des silicates de nickel, le nickel peut être réduit par le charbon, si l'acide silicique est scorifié par des bases convenables. Comme le fer, le nickel absorbe alors du carbone et du silicium. Si l'on fond avec du charbon et des fondants des silicates de nickel contenant du fer, une partie du fer est aussi réduite et l'on obtient un ferro-nickel contenant du charbon et du silicium.

En fondant des silicates de nickel avec de la pyrite de fer, de la pyrite de cuivre, ainsi qu'avec des sulfures alcalins et alcalino-terreux, on peut faire passer le nickel dans une matte ou dans un mélange de matte et de métal.

En fondant des silicates de nickel avec de l'arsenic ou de la pyrite arsénicale, on ne peut faire passer que très incomplètement le nickel dans un speiss.

Le nickel de certains silicates (garniérite, silicate de nickel et de magnésie) peut être dissous au moyen d'acides (acide sulfurique, acide chlorhydrique).

Nickel-carbonyle, Ni(CO)⁴.

C'est une combinaison du nickel avec l'oxyde de carbone, qui prend naissance lorsqu'on fait passer de l'oxyde de carbone sur du nickel à 50-150°. Il constitue un liquide bouillant à +43°, se solidifiant à -25° et se décomposant à 200° en nickel et oxyde de carbone. Les vapeurs du nickel-carbonyle sont très vénéneuses.

Alliages du nickel.

Le nickel s'allie avec un grand nombre de métaux. Il trouve son principal emploi dans la préparation d'alliages, parmi lesquels nous devons surtout mentionner les alliages de cuivre, de zinc et de nickel, qui sont connus sous les noms de nouvel argent, de cuivre blanc, d'argentan, d'alpaka, ainsi que les alliages de nickel et de fer, le ferro-nickel et l'acier au nickel. L'argentan argenté est connu sous les noms d'argent de Chine et de métal de Christophe. Le nouvel argent se compose ordinairement de 5 parties de cuivre, 2 parties de nickel et 2 parties de zinc. Les monnaies de billon d'un certain nombre de pays sont faites avec des alliages de nickel. Ainsi, en Allemagne, aux États-Unis de l'Amérique du Nord (depuis 1866), en Belgique (depuis 1860), au Brésil (depuis 1872), au Venezuela (depuis 1877), ces monnaies se composent de 75 parties de cuivre et 25 parties de nickel. Les monnaies de billon du Chili sont formées, depuis 1873, de 70 parties de cuivre, 20 parties de nickel et 10 parties de zinc.

Actuellement, on emploie de très grandes quantités de nickel pour la fabrication du ferro-nickel qui, à son tour, sert pour la confection de plaques de blindage, de canons et d'armes. Le nickel a la propriété, comme cela a été constaté récemment par des ingénieurs du Creusot, de relever considérablement la limite d'élasticité du fer et d'augmenter sa résistance, lorsqu'il est mélangé à ce dernier dans une proportion déterminée (3 à 27 p. 100). Le ferro-nickel préparé à Seraing (usines Cockerill) pour la confection de canons et d'armes de guerre contient 7,50 p. 100 de nickel et 0,06 p. 100 de carbone. Les plaques de blindage de la *Beth-*

Jéhem Iron Company, qui étaient exposées à Chicago, contenaient 3,25 à 3,50 p. 100 de nickel et 0,35 p. 100 de carbone. Des plaques de blindage des usines de Wittkowitz, près Mährisch-Ostrau, contenaient 8 p. 100 de nickel et 0,2 p. 100 de carbone.

A Bethléhem, on a aussi produit un acier avec 27,5 p. 100 de nickel. Pour obtenir le ferro-nickel, on ajoute dans le four Martin le nickel à la charge de fer, soit sous forme de nickel métallique, soit sous forme de protoxyde. De petites quantités de protoxyde de nickel sont réduites en métal par le carbone du fer, tandis que, lorsqu'on en emploie de grandes quantités, il faut ajouter du charbon pour la réduction.

D'après un brevet des ingénieurs de la Société Carnegie, à Homestead¹, on charge dans le four Martin de l'oxydure de nickel plus ou moins riche en fer qui a été préalablement moulé en briquettes avec du charbon et des substances organiques agglutinantes.

Aux États-Unis de l'Amérique du Nord, les plaques de ferro-nickel sont transformées d'un côté en acier par cémentation d'après le procédé *Harvey* et elles sont ensuite traitées par trempe et recuit comme des plaques mixtes d'acier et de fer (plaques compound). Les plaques obtenues d'après ce procédé offrent sur un côté la nature du fer, sur l'autre côté la nature de l'acier et c'est pour cela qu'elles se sont montrées excellentes. Actuellement l'acier au nickel est la meilleure matière des plaques de blindage, des tourelles blindées et des abris de canons.

Le prix du nickel et certaines difficultés techniques s'opposent encore actuellement à l'emploi d'alliages de fer et de nickel pour la confection de matériaux de construction.

Des métaux qui sont plus facilement oxydables que le nickel, celui-ci peut être séparé par une fonte oxydante des alliages qui le renferment (comme c'est le cas pour le cuivre.)

Minerais de nickel.

Le nickel ne se rencontre dans la nature qu'en combinaison avec d'autres corps.

Dans ces combinaisons, il se trouve à côté d'autres métaux soit comme élément prédominant, soit en faibles quantités.

Les minerais de nickel proprement dits et les minéraux qui renferment le nickel en quantité relativement faible comme élément secondaire ou en mélange et combiné avec d'autres éléments offrent une égale importance pour l'extraction du nickel.

La majeure partie du nickel est actuellement extraite de silicates de ce métal (garniérite) et de pyrites magnétiques nickelifères.

Parmi les minerais de nickel proprement dits, nous devons mentionner les suivants :

Nickeline, *nickeline rouge* ou *Kupfernichel*, NiAs, avec 43,5 p. 100 de nickel.

— Dans ce minerai, le nickel est souvent remplacé dans une faible proportion par du cobalt et du fer, l'arsenic jusqu'à 28 p. 100 par de l'antimoine et en petite quantité par du soufre. Ce minerai se trouve ou se trouvait en Allemagne (Riechels-

¹ v. Ehrenwerth, *Das Berg- und Hüttenwesen auf der Weltausstellung in Chicago*, Vienne, 1895.

dorf, Olpe, Sangerhausen, Kamsdorf, Schneeberg, Annaberg, Harzgerode, Wittichen), en Autriche-Hongrie (Schladming, Leogang, Dobschau), en France (Alle mont dans l'Isère et Balen dans les Basses-Pyrénées), en Angleterre (Pengelly, Fowey Consols et Saint-Austell Consols dans les Cornouailles) et en Ecosse (Bathgate Silver mine).

La *chloantite* ou *nickeline blanche*, NiAs^2 , contient 28,2 p. 100 de nickel et 71,8 p. 100 d'arsenic. Une petite quantité du nickel est souvent remplacée par du cobalt et du fer.

Ce minéral se trouve dans les mêmes gisements que la nickeline rouge.

Les minerais suivants ne se rencontrent pas en quantité telle qu'ils puissent être traités isolément pour nickel :

La *breithauptite* ou nickel antimonial, NiSb , avec 31,5 p. 100 Ni (Saint-Andreasberg, au Harz), l'*ullmannite* ou antimoine sulfuré nickelifère, $\text{NiSb}^2 + \text{NiAs}^2$, avec 26,1 p. 100 de nickel (Siegen), la *gersdorffite* ou disomose (arséniosulfure de nickel), $\text{NiAs}^2 + \text{NiS}^2$, avec une teneur moyenne en nickel de 35 p. 100 (Siegen, Schladming, Harzgerode, Helsingland), l'*annabergite* ou nickel arséniaté (ocre de nickel), $\text{Ni}^2\text{As}^2\text{O}^8 + 8\text{H}^2\text{O}$, avec 29,5 p. 100 de nickel (se rencontre dans les affleurements supérieurs des gisements de minerai de nickel) et la *moresonite* ou nickel sulfaté, $\text{NiSO}^4 + 7\text{H}^2\text{O}$ (se trouve aux affleurements supérieurs des minerais de nickel).

La *millerite* ou trichopyrite, NiS , avec 64,5 p. 100 de nickel se rencontre rarement isolément en grandes quantités, elle est au contraire souvent mélangée intimement avec de la pyrite de fer et de la pyrite de cuivre (Nanzenbach près Dillenburg, mine de Gap en Pennsylvanie, Sudbury au Canada, Arkansas). De pareilles pyrites de fer et de cuivre contenant de la millerite constituent une matière très appréciée pour l'extraction du nickel.

La *nécopyrite* ou fer sulfuré nickelifère, $2\text{FeS} + \text{NiS}$, avec 18 à 21 p. 100 de nickel se trouve à Lillehammer, dans le sud de la Norvège.

La *garniérite* est un silicate hydraté de nickel et de magnésie, qui a été découvert en 1863 par *Garnier*, dans la Nouvelle-Calédonie. Ce minerai forme le remplissage de crevasses et de cavités d'une serpentine résultant de la métamorphose d'enstatite (un silicate de magnésie) et il est en outre accompagné de différents silicates de magnésie, de chrysoprase, de magnétite, de chromite et d'autres minéraux. Par suite de sa grande abondance, la garniérite de la Nouvelle-Calédonie forme, avec la pyrite magnétique et la pyrite de cuivre nickelifères de Sudbury au Canada (Ontario), la principale matière pour l'extraction du nickel. La garniérite contient ordinairement :

| | |
|-------------------------------|---------------|
| Protoxyde de nickel | 9 à 17 p. 100 |
| Acide silicique | 41 » 46 » |
| Peroxyde de fer | 5 » 14 » |
| Alumine | 1 » 7 » |
| Magnésie | 6 » 9 » |
| Eau | 8 » 16 » |

Elle peut contenir jusqu'à 40 p. 100 de nickel, mais une pareille teneur ne se rencontre que rarement. La teneur des minerais en nickel se serait élevée dans ces dernières années à 7-8 p. 100. La quantité du fer contenu dans ces minerais, fer qui y est toujours mélangé mécaniquement, dépasse souvent la teneur en nickel. Par suite du mélange de différents silicates de magnésie, la composition

de la garniérîte est variable. *Garnier* et *Thiollier*, se basant sur leurs analyses, lui ont attribué la formule $(NiMg)SiO_3 + nH_2O$.

Meissonnier a découvert, en 1876, dans la province de Malaga, en Espagne, un silicate de nickel et de magnésie analogue à la garniérîte et qui contient à l'état impur 8,96 p. 100 de nickel. Mais ce gisement est peu important. Dans ces derniers temps, on a aussi trouvé dans le voisinage de la station de Riddle, dans l'Orégon, un silicate de nickel et de magnésie avec une teneur moyenne en nickel de 5 p. 100.

La *rewdanskite* de Rewdansk, près Jekaterinenburg dans l'Oural, la *genthite*, qui se rencontre au Texas et en Pennsylvanie, et la *pimélite* de Reichenstein, en Silésie, sont des combinaisons de nickel de composition analogue à celle de la garniérîte. Mais ces minéraux ne se rencontrent également qu'en petites quantités et ne peuvent par suite être l'objet d'un traitement isolé pour nickel.

Parmi les minerais dans lesquels le nickel ne constitue pas le principal élément, on doit surtout mentionner certaines *pyrites*, le *fer sulfuré magnétique* et le *cuivre sulfuré*. Le fer arsénical renferme souvent aussi du nickel.

Des pyrites et des cuivres sulfurés nickelifères se rencontrent dans les environs de Dillenburg (Nanzenbach), de Gladenbach, ainsi que de Saint-Blaise dans la Forêt-Noire. La teneur des minerais de Dillenburg s'élevait en moyenne à 5 p. 100 Ni et 5 p. 100 Cu, celle des minerais de Saint-Blaise à 2-2,5 p. 100 Ni et 0,75 p. 100 Cu.

Des *fers sulfurés magnétiques nickelifères* se trouvent en Suède (Klefva et Smaland, Hudigswall, environs de Gefle, de Fahlun et de Sagmyrna), en Norwège (fjord de Langesand, Ringerige près Nakkerud, Kragerö, Moss, Snarum, Christiansand), en Piémont (Varollo), en Pennsylvanie (Lancastre, mine de Gap), dans le Massachusetts (Dracut), l'Orégon et en grandes quantités près de Sudbury, au Canada. Les minerais de Klefva contenaient 1,5 p. 100 de nickel, ceux de Sagmyrna 0,5 à 0,8 p. 100, ceux de Kragerö, 1,75 p. 100, ceux de Varollo 1,70 à 1,44 p. 100, ceux de la mine de Gap en Pennsylvanie 1,75 p. 100 (avec 1 p. 100 Cu et 0,1 p. 100 Co). Le cuivre sulfuré de Ringerige en Norwège contenait 33,24 p. 100 Cu, 0,42 à 1,75 p. 100 Ni et 0,01 p. 100 Co. Les fers sulfurés magnétiques (pyrrhotites de Sudbury-Ontario), qui forment de grands dépôts lenticulaires dans des bancs de diorite entre le système du Saint-Laurent et celui de l'Huron, contiennent 1,5 à 9 p. 100 de nickel et sont mélangés de cuivre sulfuré. Ils renferment en moyenne 3 p. 100 de nickel et un peu plus de 3 p. 100 de cuivre. La teneur en cuivre semble diminuer avec la profondeur des dépôts, tandis que celle en nickel paraît augmenter. Ainsi, par exemple, aux niveaux supérieurs de la Copper Cliff Mine, la teneur en cuivre des minerais s'élevait à 4 p. 100, celle en nickel à 4,5 p. 100, tandis que actuellement au niveau le plus bas la teneur en cuivre est tombée à 0,5 p. 100, tandis que celle en nickel s'est élevée à 8-10 p. 100.

Les minerais de Sudbury fournissent maintenant, avec la garniérîte, la principale matière pour l'extraction du nickel.

Les fers arsénicaux nickelifères de Dobschau, en Hongrie, offraient une teneur en nickel de 0,25 à 17 p. 100; de pareils minerais provenant de Schladming, en Styrie, contenaient 11 p. 100 de nickel et 1 p. 100 de cuivre.

Actuellement, la presque totalité du nickel produit est extraite de la *garniérîte* de la Nouvelle-Calédonie et du *fer sulfuré magnétique nickelifère* de Sudbury (Canada).

Produits métallurgiques nickélifères.

Comme produits métallurgiques nickélifères pouvant avec les minerais servir à l'extraction du nickel, il faut surtout mentionner les speiss. Dans ceux-ci s'accumulent, lors du traitement de minerais de plomb, de cuivre, de cobalt et d'argent, les petites quantités de nickel contenues dans ces minerais. S'il n'y a pas d'arsenic dans les minerais en question, le nickel passe dans d'autres produits intermédiaires, comme les mattes, le cuivre brut, le cuivre affiné, les lessives et des déchets comme les scories et les lous de fer, desquels corps le nickel est également extrait.

EXTRACTION DU NICKEL

L'extraction du nickel peut avoir lieu :

1. Par voie sèche,
2. Par voie humide,
3. Par voie électrométallurgique.

On emploiera toujours la *voie sèche* pour des minerais et des produits métallurgiques avec une teneur élevée ou moyenne en nickel, si l'on peut, sans avoir recours à la *voie humide*, préparer avec ces matières un métal pur (ou du protoxyde de nickel), ou si la pureté du nickel est sans importance.

On s'en servira pour des minerais pauvres lorsque leur nickel peut être concentré sans grands frais dans des produits intermédiaires (mattes et speiss), et si avec ces derniers on peut, sans le secours de la *voie humide*, préparer du nickel pur ou du protoxyde de nickel, ou si on n'a pas l'intention de préparer un métal pur.

On n'aura recours à la *voie humide* pour des minerais que si ces derniers sont pauvres en nickel et si la concentration de leur métal par *voie sèche* (dans des mattes ou des speiss) est trop coûteuse.

Pour des *produits métallurgiques* on s'en servira s'il s'agit de préparer avec des combinaisons de nickel contenant du cuivre du protoxyde de nickel ou du nickel sans cuivre ou bien si le traitement des produits par la *voie humide* (pour métal, alliages ou sulfates) est plus avantageux que par la *voie sèche*.

Jusqu'à présent, la *voie électrométallurgique* n'a pas trouvé emploi pour des minerais. Elle n'a pas encore été fréquemment employée pour l'extraction du nickel de produits métallurgiques. En présence de la difficulté de la préparation de nickel compact à l'aide du courant électrique, on ne peut guère admettre que l'extraction du nickel par la *voie électrométallurgique* prenne un grand développement¹.

Le nickel métallique contient encore fréquemment des métaux étrangers, du protoxyde de nickel et des gaz enfermés mécaniquement dans sa masse, substances qui sont un obstacle à son emploi industriel. C'est pour cela que dans ces cas il a besoin d'être purifié au moyen d'opérations particulières de raffinage, lesquelles sont effectuées par *voie sèche*.

¹ [D'après une communication du D. H. Browne à W. Borchers, la *Orford copper Company* (constable Hook, New-Jersey, États-Unis) livre cependant au commerce depuis quelque temps un nickel compact obtenu par électrolyse, d'après un procédé qui est tenu secret ; voy. plus loin : Extraction du nickel par *voie électrométallurgique*.]

Dans la plupart des cas, les usines métallurgiques ne s'occupent que de la préparation de produits intermédiaires nickélifères (mattes, speiss). La préparation du nickel métallique et sa purification sont ordinairement pratiquées dans des fabriques et tenues secrètes. Depuis que le nickel est employé pour la fabrication de ferro-nickel, on prépare de grandes quantités de protoxyde de nickel, que lors de la fabrication de l'acier ou du fer on ajoute soit seul, soit avec des corps réducteurs. Si l'oxyde est ajouté seul, sa réduction en nickel est produite par le carbone du fer. Le protoxyde de nickel est aussi employé pour préparer des couleurs.

I. Extraction du nickel par voie sèche.

A. Extraction du nickel de minerais.

Les minerais de nickel les plus importants sont actuellement les combinaisons sulfurées et les silicates de ce métal. Les combinaisons arsénicales du nickel viennent en seconde ligne. Si l'on fait abstraction du procédé de *Mond* (transformation du nickel en nickel-carbonyle et décomposition de ce dernier en nickel et oxyde de carbone), qui jusqu'à présent n'a pas encore été adopté dans la pratique, les espèces de minerais dont il vient d'être question sont traités par des procédés extrêmement différents. C'est pour cela que l'extraction du nickel de chaque espèce de minerai doit être décrite séparément.

1. EXTRACTION DU NICKEL DE SES COMBINAISONS SULFURÉES.

Les combinaisons sulfurées de nickel dont il y a lieu de s'occuper comme minerais de ce métal sont le fer sulfuré magnétique et les pyrites nickélifères, auxquels est ordinairement mélangé du cuivre sulfuré, par conséquent des corps qui se composent essentiellement de soufre et de fer, ainsi que de petites quantités de nickel et de cuivre. La teneur en nickel de ces corps oscille généralement entre 1 et 5 p. 100. Le sulfure de nickel pur, la millerite ou trichopyrite, ne se rencontre pas en quantités telles qu'il puisse être traité isolément pour nickel, mais il est fréquemment associé en quantités plus ou moins grandes aux minerais en question et est par suite traité en même temps que ces derniers.

Dans le traitement par voie sèche des minerais sulfurés de nickel, il faut donc non seulement éliminer les gangues, mais encore séparer le nickel d'avec le soufre et le fer et aussi, dans la plupart des cas, d'avec le cuivre. Si les minerais ne contiennent pas de cuivre, il n'y a donc qu'à séparer le nickel d'avec le soufre et le fer, et alors leur traitement est plus simple que celui de minerais cuprifères.

L'extraction du nickel de minerais exempts de cuivre repose essentiellement sur ce fait, que l'affinité chimique du *fer* pour l'*oxygène* est plus grande que celle du nickel et du soufre. Par suite de cela, il est possible de transformer en oxyde le fer des minerais en question et de le scorifier, et de séparer le nickel en majeure partie sous forme de sulfure. Le sulfure de nickel peut à une température suffisamment élevée être transformé en *protoxyde* par l'*oxygène* de l'air. Le protoxyde de nickel peut, au moyen de charbon, être réduit en nickel.

La préparation du sulfure de nickel avec les minerais a lieu au moyen d'opérations de grillage et de fusion, la transformation du sulfure de nickel en pro-

toxyde par un grillage oxydant et la réduction du protoxyde de nickel en métal par une calcination ou une fusion réductrice.

A cause de la faible teneur en nickel de la plupart des minerais (1-5 p. 100), il n'est pas possible d'en extraire le sulfure de nickel par un seul grillage et une seule fusion. Tout comme cela a lieu dans l'extraction du cuivre de minerais sulfurés ferrifères, on prépare d'abord, au moyen d'un grillage oxydant et d'une fonte réductrice subséquente des minerais, une combinaison de sulfure de fer et de sulfure de nickel, une matte de nickel ferrifère, et lorsque celle-ci est suffisamment riche en nickel on la transforme par une fusion oxydante en une matte de nickel sans fer. Si la matte de nickel ferrifère est encore trop pauvre en nickel, on fait précéder la fusion oxydante d'opérations de concentration, qui consistent en un grillage oxydant et une fonte réductrice subséquente.

La matte de nickel sans fer ainsi obtenue est, au moyen d'un grillage à mort, qui comporte ordinairement deux grillages, transformée en protoxyde de nickel, lequel, ainsi qu'on l'a dit, est réduit en nickel par une calcination ou une fusion.

La première opération à laquelle les minerais sont soumis, le grillage oxydant, transforme les sulfures métalliques qu'ils renferment en un mélange d'oxydes, de sulfates et de sulfures indécomposés.

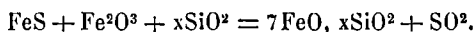
Par la fusion subséquente en fours à cuve du produit du grillage avec du charbon et de l'acide silicique ou des corps contenant de l'acide silicique, la plus grande partie du fer est scorifiée, tandis que la partie du sulfure de fer restée indécomposée lors du grillage et de la fusion forme avec le nickel des minerais une matte, dite matte de nickel.

Comme le nickel, ainsi qu'on l'a dit, ne se trouve dans les minerais qu'en quantité assez faible (1 à 5 p. 100), on laisse dans le minerai, lors de son grillage, afin d'éviter la scorification du nickel, beaucoup plus de soufre qu'il n'en faut pour la combinaison du nickel. On obtient, par suite, lors de la fusion, une matte de nickel, qui contient encore de grandes quantités de sulfure de fer.

De cette matte, la matte de nickel brute, on élimine le fer avec une quantité correspondante de soufre par une fusion oxydante dans des bas-foyers, des fours à réverbère ou des convertisseurs. Si la matte de nickel brute est pauvre en nickel et très riche en fer, on concentre son nickel au moyen d'un grillage oxydant et d'une fusion subséquente de la matte grillée avec du charbon et de l'acide silicique ou des corps contenant de l'acide silicique dans des fours à cuve ou sans addition de charbon dans des fours à réverbère.

Lors du grillage de la matte de nickel brute et de la fonte de la matte grillée en fours à réverbère avec du charbon et des corps contenant de l'acide silicique, les processus chimiques, abstraction faite de ce qu'il n'y a plus de gangues à scorifier, sont les mêmes que lors du grillage et de la fonte des minerais.

Lors de la fusion en four à réverbère de la matte grillée, le peroxyde de fer qu'elle renferme est transformé par le soufre du sulfure de fer en protoxyde de fer, le soufre en présence d'acide silicique enlevant au peroxyde de fer la quantité d'oxygène nécessaire pour se convertir en acide sulfureux et transformer le peroxyde de fer en protoxyde, par exemple d'après l'équation :



Le protoxyde de nickel contenu dans la matte grillée et une quantité équivalente de sulfure de fer se transforment en sulfure de nickel et oxydure de fer,

qui est scorifié. Le protoxyde de nickel ne réagit pas sur le sulfure de nickel. La fonte au four à réverbère donne comme produits du sulfure de nickel avec des quantités plus ou moins grandes de sulfure de fer (suivant la teneur en fer de la matte) et un silicate de protoxyde de fer.

Si la matte de nickel brute et la matte concentrée brute (à l'état cru) est soumise à une fusion oxydante dans des fours à réverbère en présence d'acide silicique, le fer est transformé en protoxyde et scorifié, tandis que le sulfure de nickel reste inaltéré. Le nickel qui a pu s'oxyder se change avec le sulfure de fer en oxydure de fer et sulfure de nickel. Ici également le protoxyde de nickel ne réagit pas sur le sulfure de nickel. Comme produits de la fusion, on obtient aussi dans ce cas du sulfure de nickel avec des quantités plus ou moins grandes de sulfure de fer et du silicate de protoxyde de fer.

Dans la fonte au four à réverbère, une addition de spath pesant (baryte sulfatée) et de charbon ou de sel de Glauber et de charbon agit favorablement, ces corps étant réduits par le charbon en sulfure de baryum ou de sodium, qui transforment en sulfure le nickel oxydé, tandis que la baryte ou la soude produites forment avec l'acide silicique une scorie facilement fusible.

Si la matte de nickel brute ou la matte concentrée est soumise à une fusion oxydante dans des bas-foyers, où l'on souffle de l'air comprimé, le fer est transformé en protoxyde et scorifié par l'acide silicique du revêtement du foyer, tandis que le sulfure de nickel reste indécomposé. Si l'oxydation a été continuée pendant un temps suffisamment long, il ne reste que de très petites quantités de sulfure de fer avec le sulfure de nickel. Mais l'élimination complète du fer entraîne toujours de grandes pertes en nickel par scorification.

L'élimination du fer de la matte de nickel peut être obtenue très rapidement et complètement dans le convertisseur Bessemer. Indépendamment du fer, l'arsenic et l'antimoine qui peuvent se trouver dans la matte sont éliminés complètement. Le fer est transformé en oxydure par le courant d'air soufflé dans la matte fondue et scorifié par l'acide silicique du revêtement du convertisseur, ainsi que par le quartz ajouté. Le nickel qui a pu s'oxyder se transforme avec le sulfure de fer non encore décomposé en sulfure de nickel et protoxyde de fer, et ce dernier est également scorifié. A la fin de l'opération, on obtient du sulfure de nickel et un silicate de fer, qui contient toujours une certaine quantité de nickel.

Il n'est pas possible, en continuant le soufflage, de séparer le nickel à l'état métallique dans le convertisseur, comme on sépare le cuivre du sulfure de cuivre dans l'extraction de ce métal par le procédé Bessemer. Cela tient surtout à ce que le protoxyde et le sulfure de nickel ne se transforment pas en nickel et acide sulfureux (comme l'oxydure de cuivre et le sulfure de cuivre se convertissent en cuivre et acide sulfureux), et à ce que aux températures qu'exige le processus, il n'est pas possible d'oxyder le soufre sans qu'en même temps il s'oxyde aussi du nickel. Avec certaines proportions de soufre et de nickel dans la matte, le nickel est même oxydé plus facilement que le soufre. Enfin, la chaleur dégagée par l'oxydation du sulfure de nickel ne suffit pas pour fondre le nickel ou le maintenir liquide.

Si les *minerais de nickel renferment du cuivre*, comme c'est le cas ordinaire, le cuivre, par suite de sa grande affinité pour le soufre, reste dans la matte et l'on obtient par grillage oxydant de celle-ci et fusion subséquente de la matte grillée une matte contenant du sulfure de fer, du sulfure de cuivre et du sulfure de

nickel. De cette matte, le fer peut être éliminé de la même manière que de la matte de nickel sans cuivre, et l'on obtient alors une matte se composant de sulfure de nickel et de sulfure de cuivre, et qui est ordinairement traitée pour alliages de cuivre et de nickel. Dans ce but, elle est transformée au moyen d'un grillage oxydant en un mélange de bioxyde de cuivre et de protoxyde de nickel, qui est réduit par fusion avec du charbon en un alliage cuivre-nickel.

Si les minerais ou les mattes ne contiennent que de petites quantités de cuivre, on en prépare, de la même manière qu'avec des minerais ou des mattes sans cuivre, un nickel cuprifère, qui est surtout employé pour la préparation d'alliages. Mais, si l'on doit préparer un nickel ou un protoxyde de nickel sans cuivre, comme cela est exigé pour la fabrication du ferro-nickel, il faut, par une opération particulière, éliminer le cuivre de la matte résultant de la fonte des minerais (matte brute), ou de la matte brute enrichie dans sa teneur en nickel et en cuivre ou enfin de l'alliage cuivre-nickel. L'élimination du cuivre de ces corps peut avoir lieu à l'aide de la voie sèche seule ou combinée avec la voie humide.

Le procédé par voie sèche consiste actuellement à transformer le cuivre ainsi que le fer contenu dans la matte en une combinaison de sulfure de cuivre, de fer et de sodium, en laissant le nickel sous forme de sulfure, ce à quoi on arrive en fondant la matte avec du sel de Glauber et du charbon; on peut aussi transformer le cuivre en chlorure, en soumettant la matte à un grillage chlorurant, et séparer ensuite par lixiviation le chlorure de cuivre.

(Lorsqu'on se sert de la voie humide, dont il sera ultérieurement question, la matte est ordinairement grillée à mort et le nickel est ensuite dissous avec le cuivre et le fer au moyen d'acides. De la dissolution, le cuivre, le fer et le nickel sont précipités séparément. La voie électrométallurgique aurait aussi trouvé emploi, mais il n'a été fourni à ce sujet aucune indication détaillée.)

D'après l'exposé qui précède, nous avons à distinguer relativement au traitement des minerais sulfurés de nickel pour nickel brut ou alliages de cuivre et de nickel :

1. Le traitement des minerais pour matte de nickel brute.
2. L'élimination du fer de la matte de nickel brute ou le raffinage de celle-ci.
3. Le traitement de la matte de nickel cuprifère raffinée (matte de cuivre et de nickel) pour alliages de cuivre et de nickel.
4. Le traitement de la matte de nickel cuprifère raffinée (matte de cuivre et de nickel) pour matte de nickel sans cuivre.
5. Le traitement de la matte de nickel raffinée ou de la matte de nickel sans cuivre pour protoxyde de nickel ou nickel brut.

1. Traitement des minerais pour matte de nickel brute.

Le traitement des minerais sulfurés de nickel pour matte de nickel brute consiste en un grillage oxydant de ces minerais et en une fusion réductrice subséquente en fours à cuve des minerais grillés. Ce n'est que lorsque les minerais sont mélangés avec de grandes quantités de gangues terreuses, ce qui ne se présente que rarement, qu'on supprime tout à fait le grillage et que l'on fond les minerais non grillés pour matte de nickel brute, afin de scorifier les gangues.

Grillage des minerais.

Les minerais qui doivent être soumis au grillage, fer sulfuré magnétique et pyrites nickelifères, sont ordinairement mélangés avec du cuivre sulfuré et fréquemment avec des combinaisons de l'arsenic et de l'antimoine, ainsi qu'avec des silicates, du quartz et des terres.

Par le grillage, on se propose d'éliminer le soufre des minerais mais en conservant une quantité suffisante, pour, lors de la fusion réductrice succédant au grillage, combiner tout le nickel et tout le cuivre, ainsi qu'une partie du fer. S'il y a du cobalt, ce métal doit être combiné complètement au soufre. L'arsenic et l'antimoine doivent autant que possible être éliminés des minerais par le grillage.

Comme la teneur en nickel des minerais est assez faible (1 à 4 p. 100, rarement plus de 5 p. 100), le grillage ne doit pas être poussé assez loin pour décomposer tout le sulfure de fer, parce que autrement, lors de la fusion, une certaine quantité de nickel serait scorifiée avec le fer, et une autre quantité, par suite de la formation de lousps de fer inévitable dans ce cas, serait réduite avec le fer et passerait dans les lousps. Le degré auquel la désulfuration doit être poussée dépend de la teneur des minerais en nickel, cobalt, soufre et fer. Si c'est possible, la désulfuration pour des minerais avec 4 à 5 p. 100 et plus de nickel doit être telle que l'on puisse obtenir lors de la fusion, sans grandes pertes en nickel, une matte tenant 15 à 25 p. 100 de nickel. Lorsqu'on fond des minerais plus pauvres (1 à 2 p. 100 Ni), on travaille pour mattes ne tenant que 5 à 10 p. 100 de nickel, parce qu'ici les pertes en nickel (par scorification et formation de lousps de fer) ont une importance beaucoup plus grande qu'avec des minerais plus riches en nickel. En outre, le grillage doit être poussé d'autant moins loin qu'il y a plus de cobalt dans les minerais, parce que le cobalt a pour le soufre une affinité moins grande que le nickel et que lors de la fonte il se scorifie avant ce dernier. Lorsque les minerais renferment une quantité de cobalt extractible, la masse grillée doit par suite contenir un excès de soufre.

Pendant le grillage des minerais de nickel, une partie du soufre se dégage sous forme d'acide sulfureux, une autre partie est transformée en acide sulfurique. Le fer, le nickel et le cuivre, auxquels leur soufre est enlevé, sont convertis en oxydes. L'acide sulfurique résultant de l'oxydation de l'acide sulfureux, par suite du contact de ce dernier avec les parties incandescentes de la masse du minerai et des parois du four portées au rouge, se combine avec une partie de ces oxydes en donnant naissance à des sulfates de fer, de nickel et de cobalt. En élevant la température pendant le grillage, on peut décomposer ces sulfates en oxydes et acide sulfurique ou acide sulfureux et oxygène. Le sulfate de fer se décompose le premier, puis à une plus haute température le sulfate de cuivre et à une température encore plus élevée le sulfate de nickel.

Si l'on a continué le grillage pendant un temps suffisamment long à la température convenable, on obtient un mélange de peroxyde de fer, de protoxyde de nickel et de bioxyde de cuivre. Mais si on l'interrompt après l'élimination d'une certaine quantité de soufre des minerais, comme cela est nécessaire pour la préparation de la matte de nickel brute dont nous nous occupons, on obtient comme produits du grillage un mélange d'oxydes, de sulfates et de sulfures indécomposés du fer, du nickel et du cuivre. Le peroxyde de fer, le sulfure de fer et des sels de fer basiques sont en quantité prédominante dans la masse grillée. Si les minerais renfermaient de la blende, la masse grillée contient aussi du

sulfure de zinc, de l'oxyde de zinc et des sulfates de zinc neutre et basique. Dans le cas de la présence d'arsenic et d'antimoine dans les minerais, le produit du grillage contient des arsénates et des antimonates, ainsi que des antimoniures et des arséniures métalliques indécomposés. En présence de galène, on y rencontre aussi du sulfure, de l'oxyde et du sulfate de plomb. Le grillage laisse inaltérés le quartz, le spath pesant et les silicates. Le carbonate de calcium est transformé en sulfate.

Pratique du grillage.

Le grillage des minerais de nickel sulfurés peut être pratiqué en tas, en stalles, en fours à cuve, en fours à réverbère et en fours à moufles.

Le choix de l'appareil dépend de la nécessité de rendre inoffensifs les gaz du grillage, de la possibilité de leur emploi pour la préparation de produits utilisables (surtout d'acide sulfurique), du prix des combustibles et de celui de la main-d'œuvre.

Le *grillage en tas* des minerais en roche exige beaucoup de temps, avec un grand nombre de minerais ses résultats sont imparfaits, il ne permet pas de rendre inoffensifs ou d'utiliser les gaz du grillage et, s'il n'est pas pratiqué dans des halles de grillage, il donne lieu à des pertes en métaux résultant de l'entraînement par les eaux pluviales de sulfate de nickel ou de cuivre; mais, par contre, les frais d'établissement et de main-d'œuvre qu'il exige sont peu élevés et, comme les minerais sont généralement riches en soufre, il n'entraîne pas non plus de grandes dépenses en combustible.

Si le *minerai menu* ne doit pas être aggloméré en morceaux, on s'en sert pour former la base et la couverture des tas de grillage des minerais en roche. L'agglomération du menu exige une grande dépense de main-d'œuvre, tandis que son grillage jusqu'au degré désiré oblige d'observer une proportion déterminée entre sa quantité et celle du minerai en roche. Le grillage du menu en tas a d'ailleurs tous les inconvénients du grillage en tas du minerai en roche.

Pour les raisons qui précèdent, le grillage en tas n'est employé que lorsqu'on ne peut pas utiliser les gaz dégagés pour la fabrication d'acide sulfurique (ou d'autres produits) à cause du manque de débouchés pour cet acide ou lorsque la nature des minerais ne permet pas cette fabrication, et lorsqu'en même temps le sol a si peu de valeur qu'il n'y a pas grand inconvénient à ce qu'il soit endommagé par les gaz de grillage, tandis que d'un autre côté les combustibles et la main-d'œuvre sont à des prix élevés.

Ces conditions se présentent pour le principal siège du grillage de minerais de nickel sulfurés, les environs de Sudbury, province d'Ontario, au Canada, et partiellement aussi pour la Suède et la Norvège.

Les minerais canadiens sont des pyrites magnétiques avec quelques unités (3) p. 100 de nickel et 3 à 4 p. 100 de cuivre. A Sudbury, il n'y a pas de débouchés pour l'acide sulfurique. En outre, les minerais, à cause de leur compacité et de leur teneur en soufre relativement faible, ne se grillent pas bien dans des fours à cuve (kilns, brûleurs à pyrites, fours Malétra), comme ceux qui sont en usage pour la fabrication de l'acide sulfurique. Pour obtenir des gaz qui puissent être utilisés à la fabrication d'acide sulfurique, il faudrait les mélanger avec d'autres minerais ou les griller dans des fours à moufles. Ces circonstances, ainsi que la teneur en métal assez faible s'opposent à l'exportation des minerais dans des

contrées où leur soufre pourrait être utilisé. Le meilleur mode d'utilisation est actuellement leur traitement sur les lieux mêmes pour mattes de nickel, sans s'occuper de mettre à profit ou de rendre inoffensifs les gaz résultant du grillage. C'est pour cela qu'à Sudbury le grillage des minerais est effectué en tas.

En Suède (Klefva, Sagmyrna) et en Norvège (usine à nickel de Ringerick, Kragerö), pays dans lesquels la plupart des usines à nickel ne sont plus actuellement en activité, on rencontre des conditions analogues. Les minerais sont pauvres en nickel, il n'y a pas de marché pour l'acide sulfurique et le sol n'est pas cher. C'est pour cela que dans ces pays le grillage en tas est aussi en usage.

Le *grillage en stalles* demande, de même que le grillage en tas, une grande dépense de temps, mais il exige un capital d'établissement et une dépense en main-d'œuvre plus grands que le grillage en tas et il est très nuisible à la santé des ouvriers au moment du déchargement des stalles. Il exclut l'utilisation des gaz dégagés pour la préparation d'acide sulfurique, mais il permet de les rendre partiellement inoffensifs en les conduisant dans de hautes cheminées. Le tirage étant bien conduit, il permet un grillage plus uniforme et exige moins de temps que le grillage en tas. Avec des minerais riches en soufre, la dépense en combustible est tout aussi faible que dans le grillage en tas. Le menu ne peut être employé que pour former la base et la couverture des masses contenues dans les stalles ou bien il doit être aggloméré.

C'est pour cela que le grillage en stalles n'est usité que dans les localités où une utilisation des gaz dégagés n'est pas possible, mais où l'on doit restreindre autant que possible leurs effets délétères sur la végétation en les faisant passer dans de hautes cheminées.

On l'a employé autrefois à l'usine de Dillenburg (Isabellenhütte) et à l'usine de la Sesia, près Varollo, en Piémont.

Les *fours à cuve* doivent être employés en première ligne pour des minerais riches en soufre, et aussi bien pour le minerai en roche que pour le menu, lorsque les gaz dégagés doivent être traités pour acide sulfurique. Mais il faut admettre pour cela que la teneur en soufre et la nature des minerais sont telles que la température de grillage puisse être entretenue par la chaleur résultant de l'oxydation du soufre et que les minerais se grillent convenablement. En outre, ces derniers ne doivent s'agglomérer ni fondre facilement, et les minerais en morceaux ne doivent pas décrépiter à la température de grillage.

Les fours à cuve sont employés en seconde ligne, sans qu'on ait l'intention d'utiliser ou de rendre inoffensifs les gaz du grillage, lorsque les combustibles sont chers et la main-d'œuvre bon marché (dans ce cas, les gaz peuvent être dégagés directement dans l'atmosphère ou on peut les rendre partiellement inoffensifs en les conduisant dans de hautes cheminées), ou lorsque les minerais doivent être grillés rapidement. En pareils cas, les minerais en morceaux peuvent être grillés dans des kilns, les minerais pulvérulents dans des fours *Gerstenhöfer* ou *Malétra*. Les minerais en roche pauvres en soufre sont dans ces cas chargés par couches alternantes avec des combustibles, tandis que pour les minerais pulvérulents on peut se servir de fours à réverbère.

L'auteur ignore si des fours à cuve sont employés dans le but d'utiliser les gaz résultant du grillage de minerais de nickel à la fabrication d'acide sulfurique.

À Dillenburg, on se servait autrefois de fours à cuve pour le grillage des minerais de nickel. Comme les minerais (pyrites nickélières) contenaient beau-

coup de gangues, on était obligé, pour maintenir la température convenable pour le grillage, de les charger par couches alternantes avec du combustible.

Le grillage en *fours à réverbère* exclut l'utilisation des gaz dégagés pour la fabrication d'acide sulfurique, il exige le broyage préalable des minerais et une grande dépense en combustible et en main-d'œuvre ; mais il est rapide et il permet d'arriver exactement au degré de désulfuration désirée.

Les fours à réverbère n'ont pas encore jusqu'à présent trouvé emploi pour le grillage des minerais de nickel sulfurés, parce que les frais de grillage dans ces fours sont trop élevés pour la faible teneur en nickel de ces minerais. Mais ce mode de grillage conviendrait pour des minerais offrant une grande teneur en nickel et pour une production rapide, si l'on n'a pas l'intention d'utiliser les gaz dégagés ou si la nature des minerais s'y oppose, cas dans lesquels les gaz doivent autant que possible être rendus inoffensifs par leur évacuation dans de hautes cheminées.

Les *fours à moufles* exigent une grande dépense en combustible et en main-d'œuvre, mais ils permettent de rendre les gaz inoffensifs et de les utiliser, et en outre de griller les minerais exactement au degré voulu. Comme pour les fours à réverbère, il faut que les minerais en roche soient préalablement broyés.

A cause du prix élevé du grillage, ils n'ont pas encore trouvé emploi pour les minerais de nickel sulfurés.

Ils conviennent lorsqu'on veut préparer de l'acide sulfurique avec des minerais, qui ne peuvent pas être grillés en fours à cuve, parce que leur teneur en soufre est trop faible, ou bien parce qu'ils s'agglomèrent, fondent ou décrépitent.

Grillage en tas.

Il est pratiqué de la même manière que le grillage en tas normal des pyrites ou des fers sulfurés magnétiques contenant du cuivre sulfuré (voy. t. I, p. 25).

A *Sudbury*, au Canada, les minerais, pyrites magnétiques contenant du nickel et du cuivre (en moyenne 3 p. 100 Ni et un peu plus de 3 p. 100 Cu), sont concassés dans des broyeurs en morceaux de 101 mm., 45 mm. et 19 mm. de côté et ensuite réunis sur un lit de bois en tas de 4 m. 5 à 4 m. 5 de hauteur, sur 25 m. de longueur et 12 m. de largeur au plus. Un tas contient 600 à 3000 tonnes et plus de minerai. Les tas sont pourvus dans leur milieu d'une petite cheminée, afin d'entretenir le courant d'air et d'entraîner les gaz résultant du grillage. Le lit de bois se compose de 1 corde (3,568 m. cubes) de bois par 20 tonnes de minerai. On le dispose sur une couche de minerai menu épaisse de 15 à 25 cm., qui est grillée en même temps que les morceaux jusqu'à une certaine profondeur (ordinairement jusqu'à la moitié de son épaisseur). Sur le lit de grillage, on place les plus gros morceaux, puis les morceaux de moyenne grosseur et enfin le menu. Le tas tout entier est enveloppé d'une couverture de schlich épaisse de 15 à 20 cm. La durée du grillage oscille, suivant la grandeur des tas, entre 6 et 20 semaines ; celle d'un tas contenant 1000 tonnes est de 60 à 80 jours.

La teneur en soufre des minerais est réduite par le grillage (un seul) de 30-40 p. 100 à 4-7 p. 100¹.

Dans l'usine de Smaland, près Klefva (Suède), actuellement inactive, des pyrites magnétiques nickélifères avec 1,08 à 2,03 p. 100 de nickel et 0,38 à 1,03 p. 100 de cuivre étaient soumises à un seul grillage dans des tas avec lit de bois,

¹ *The mineral industry*, 1894, p. 459.

contenant 5000 quintaux suédois (de 42 kilogr.). A Sagmyrna, en Suède (dont l'usine est également inactive), on grillait trois fois des pyrites magnétiques avec 0,6 p. 100 de nickel et 0,7 p. 100 de cuivre. Les tas contenaient 300 à 400 tonnes de minerai. Un tas brûlait 3 à 4 semaines.

En Norvège, dans l'usine à nickel de Ringerick (devenue également inactive), on grillait aussi avec du bois des pyrites magnétiques tenant 0,42 à 1,75 p. 100 de nickel dans des tas contenant 300 à 400 tonnes de minerai. Le grillage durait 1 à 3 mois. Les minerais étaient triés après le grillage. Ceux qui étaient mal grillés étaient ajoutés lors du grillage de minerais frais.

Grillage en stalles.

A Isabellenhütte près Dillenburg et à l'usine de Sésia près Varollo en Piémont, on grillait autrefois en stalles des minerais sulfurés de nickel. A Isabellenhütte, les stalles furent plus tard remplacées par des fours à cuve.

A l'usine de Sésia, près Varollo¹, des pyrites nickélifères tenant 1,20 à 1,44 p. 100 de nickel étaient grillées à deux feux dans des stalles de 4 m. de longueur, 3 m. de largeur et 3 m. de hauteur. La charge d'une stalle s'élevait à 60-80 tonnes de minerai. On consommait pour son grillage 2 tonnes de bois.

Grillage en fours à cuve.

A l'usine Isabellenhütte, près Dillenburg, depuis déjà longtemps inactive, on grillait dans des kilns des pyrites nickélifères tenant en moyenne 3 p. 100 de nickel et 5 p. 100 de cuivre; les kilns étaient hauts de 2 m. et ils avaient en largeur et en profondeur 1 m. 33 à l'extrémité supérieure et 66 cm. à l'extrémité inférieure; afin d'entretenir la température convenable pour le grillage, des couches de lignite étaient intercalées entre celles du minerai. Les gaz résultant du grillage étaient conduits dans une cheminée haute de 30 mètres. En 24 heures, on grillait 2 à 3 tonnes de minerai.

A la Gap Mine, en Pennsylvanie (maintenant épuisée), on grillait aussi dans des kilns des pyrites magnétiques contenant 1,75 p. 100 de nickel, 0,1 p. 100 de cobalt et 1 p. 100 de cuivre².

Fonte des minerais grillés pour matte de nickel brute.

La fonte directe des minerais pour matte brute n'est pratiquée que lorsque ces derniers sont pauvres en soufre, comme cela avait lieu autrefois à Kragerö, en Norvège, avec des pyrites magnétiques disséminées dans la roche et contenant 1,25 p. 100 de nickel. La règle est la fonte de minerais *grillés*.

Les minerais de nickel grillés représentent un mélange d'oxydes, de sulfates et de sulfures indécomposés du nickel, du cuivre et du fer, dans lequel la majeure partie du nickel et du cuivre est encore combinée au soufre. On y trouve aussi généralement des arséniures et des antimoniures métalliques, des arsénates et des antimonates, ainsi que du quartz, des silicates et du sulfate de calcium. Dans un grand nombre de cas, le minerai grillé renferme aussi de petites quantités de cobalt sous la forme de sulfure, d'oxyde et de sulfate.

¹ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1878, p. 185.

² *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1874, p. 142, 1875, p. 58.

La fusion des minerais avec du charbon et des fondants a pour but de scorifier autant que possible le fer et de rassembler dans une matte tout le nickel, tout le cobalt et tout le cuivre. La scorification du fer a lieu par réduction du peroxyde de fer en oxydure et combinaison de ce dernier à de l'acide silicique, ainsi que par décomposition d'une partie du sulfure de fer par le protoxyde de nickel et, s'ils sont présents, par les oxydes du cuivre en présence d'acide silicique et de charbon. Les oxydes du nickel et du cuivre sont alors convertis par le sulfure de fer en sulfure de nickel et sulfure de cuivre, tandis qu'une quantité correspondante de fer est transformée en silicate. Le silicate de nickel (dont il se forme une certaine quantité par scorification), ainsi que le silicate de cuivre produit de la même manière sont aussi convertis par le sulfure de fer, avec formation de silicate de fer, en sulfure de nickel et sulfure de cuivre. Mais le silicate de cobalt ne peut pas être transformé en sulfure par le sulfure de fer. Une partie des oxydes du nickel et du cuivre est réduite par l'oxyde de carbone et le charbon en nickel et cuivre métalliques. Le nickel est dissous par le sulfure de nickel présent. Le cuivre se transforme en sulfure aux dépens du soufre d'une partie du sulfure de fer. Le fer est alors séparé à l'état métallique, si le sulfure de fer n'est pas réduit en sous-sulfure de fer (Fe^2S), degré de sulfuration dont l'existence n'a pas jusqu'à présent été démontrée. Jusqu'à ce que cette démonstration ait été faite, il est donc préférable d'admettre que le fer est séparé à l'état de métal. Ce dernier est dissous par le monosulfure de fer de la même manière que le nickel par son monosulfure. Le peroxyde de fer qui peut encore être présent peut aussi être réduit en oxydure par le fer métallique et scorifié. Une autre partie du bioxyde de cuivre réagit, comme dans le procédé anglais d'extraction du cuivre, sur du sulfure de cuivre. Le cuivre ainsi mis en liberté se sulfure aux dépens du sulfure de fer. Le sulfate de nickel, autant qu'il n'est pas décomposé par la chaleur en protoxyde de nickel et acide sulfurique ou acide sulfureux et oxygène, est réduit en sulfure de nickel.

Le sulfate de cuivre, s'il n'est pas décomposé en bioxyde et acide sulfurique ou acide sulfureux et oxygène, est réduit en sulfure de cuivre. Les sulfates du fer sont partie décomposés directement par la chaleur en peroxyde de fer et acide sulfurique ou acide sulfureux et oxygène, partie transformés par l'oxyde de carbone en protoxyde de fer et acide sulfureux, tandis que l'oxyde de carbone est converti en acide carbonique.

Tout le sulfure de nickel et tout le sulfure de cuivre, ainsi que le sulfure de cobalt qui peut être présent, forment avec le sulfure de fer resté indécomposé, ainsi qu'avec les sulfures de nickel, de cuivre ou de cobalt qui se trouvaient dans les minerais grillés, la matte de nickel brute. Tant qu'il y a une quantité suffisante de sulfure de fer, il ne peut rester dans la scorie sous forme de silicate qu'une petite quantité de nickel, parce que le silicate de nickel se transforme en majeure partie avec le sulfure de fer en sulfure de nickel et silicate de fer. De même le cuivre scorifié est transformé par le sulfure de fer en sulfure de cuivre. Le cobalt scorifié reste au contraire dans la scorie.

Les antimoniates et les arsénates sont réduits en antimoniures et arséniures métalliques, une partie de leur antimoine et de leur arsenic est aussi volatilisée. En présence de pyrite indécomposée, une partie de l'arsenic des arséniures est volatilisée sous forme de sulfure. Les arséniures et les antimoniures qui restent, s'ils ne sont qu'en petite quantité, passent dans la matte, autrement ils se séparent, combinés à du nickel et à du cobalt, sous forme de speiss. Le gypse.

qui peut être présent est réduit en sulfure de calcium, qui, de même que le sulfure de fer, réagit sur les oxydes du nickel et du cuivre.

Le quartz et les silicates sont scorifiés. Si les oxydes du fer contenus dans le minerai grillé ne suffisent pas pour la combinaison du quartz et des silicates on ajoute, pour former la scorie, des scories basiques (de traitement pour matte) ou des minerais basiques, tandis que si les minerais sont de nature basique, on doit ajouter des minerais quartzeux et argileux ou des scories acides. Si les minerais sont trop fortement grillés (de façon que l'on ait à craindre une scorification de nickel), on ajoute des minerais crus, tandis que, avec des minerais trop fortement grillés (qui donneraient une grande quantité de matte pauvre en nickel), il faut ajouter des scories nickélifères.

Si c'est possible, on compose le lit de fusion, de façon à obtenir une matte tenant 15 à 25 p. 100 de nickel. Mais ordinairement, par suite de la faible teneur en nickel des minerais, on est obligé de travailler pour une matte moins riche en nickel.

La scorie ne doit être ni trop riche, ni trop pauvre en acide silicique. Une trop grande teneur de la scorie en acide silicique rend celle-ci difficilement fusible et alors, par suite de sa consistance pâteuse, elle enveloppe et retient facilement des particules de matte; en outre, elle augmente la consommation de combustible et, par suite de sa haute température de fusion, elle donne lieu à la réduction du fer des matières ferrugineuses contenues dans le lit de fusion. Comme, lors de l'extraction du fer au haut fourneau, le fer est réduit de ses oxydes et même de ses silicates, le fer peut également ici, et avec lui une partie du nickel, être séparé d'un lit de fusion devenu trop difficilement fusible par la teneur élevée en acide silicique. Le fer se dépose alors ordinairement sur le fond du four à cuve sous forme de *loups*, qui en augmentant de volume ne tardent pas à obstruer le four. L'expérience a appris que la teneur en acide silicique de la scorie ne doit guère dépasser 42 p. 100.

Une teneur en acide silicique trop faible ou une teneur trop élevée en fer rend les scories spécifiquement lourdes, et alors elles ne se séparent que difficilement de la matte et enveloppent des particules de celles-ci. En outre, si les fours à cuve sont en maçonnerie, elles attaquent cette dernière, en dissolvant, par suite de leur nature basique, l'acide silicique et les silicates acides qu'elle renferme. De plus, ces scories offrant une teneur élevée en fer, il en est facilement séparé du fer, qui se dépose sous forme de *loups* sur le fond du four et raccourcit ainsi les campagnes de fusion. Bien qu'une faible teneur en acide silicique des scories ne soit pas aussi nuisible qu'une teneur élevée, l'expérience a cependant montré qu'elle ne peut guère être abaissée au-dessous de 24 p. 100 et l'on admet comme limite inférieure de cette teneur 18 p. 100.

La teneur en acide silicique la plus convenable pour les scories est, comme l'a appris l'expérience, entre 24 et 36 p. 100.

Relativement au degré de silicification, ces scories, qui doivent contenir comme base principale du protoxyde de fer, se trouvent entre les singulosilicates et les bisilicates. Dans nombre de cas, elles représentent aussi des mélanges de sous-silicates et de singulosilicates ainsi que des singulosilicates.

Indépendamment de l'oxydure de fer, il peut y avoir aussi comme bases, mais en quantités limitées, de la chaux, de la magnésie et de l'alumine. Cependant la magnésie et l'alumine même en faibles proportions rendent les scories difficilement fusibles, tandis que la chaux peut se trouver dans celles-ci en quantités plus grandes.

La fonte des minerais a lieu dans des *fours à cuve*. Depuis quelque temps, ces fours sont disposés comme les nouveaux fours à cuve à section horizontale circulaire, elliptique ou rectangulaire dont on se sert pour la fonte de minerais de cuivre ferrifères grillés (voy. t. 1, p. 80). L'usage de ces fours a procuré les mêmes avantages (augmentation de la quantité de minerai passée en un temps déterminé et diminution de la consommation de combustible) que ceux qui sont résultés de leur emploi pour la fonte des minerais de cuivre. Des fours de cette espèce doivent donc être toujours employés pour la fonte de minerais sulfurés de nickel grillés. Aux usines de la *Canadian Copper Company*, près de Sudbury, on passe en 24 heures 125 tonnes de minerai dans un four *Herreshof* à chemise d'eau de 2 m. 70 de hauteur et dont la section au niveau des tuyères est égale à 1 m. 90 \times 0 m. 99 (voy. t. 1, p. 95).

La hauteur des fours dépend de la teneur en fer du lit de fusion et de la nature du combustible. Plus les fours sont élevés, plus y est facile la réduction du fer. Il faut donc employer pour des lits de fusion riches en fer des fours plus bas que pour des lits pauvres en ce métal. Lorsqu'on se sert de charbon de bois, les fours, les autres conditions étant d'ailleurs les mêmes, doivent être plus élevés que lorsqu'on emploie du coke, parce que avec le charbon de bois la combustion se propage rapidement vers les couches supérieures et que par suite avec des fours bas une partie de ce combustible serait brûlée au gueulard sans être utilisée.

En général, la hauteur oscille entre 2 et 6 mètres. Lorsqu'on se sert de coke, on dépasse rarement 4 m. 50 (de la pierre de sole au gueulard), tandis que lorsqu'on emploie du bois la hauteur va jusqu'à 6 mètres. La distance des tuyères au gueulard est de 2 à 3 mètres avec le coke, de 4 à 5 mètres avec le charbon de bois. A Sudbury, au Canada, où l'on se sert de fours à chemise d'eau et à section horizontale elliptique (fours *Herreshof*), la hauteur s'élève du plan des tuyères au gueulard à 2-3 mètres avec emploi de coke.

La section horizontale des fours est circulaire, rectangulaire ou ovale. La pression du vent oscille, abstraction faite de cas particuliers, entre 15 et 20 mm. de mercure. Suivant que les minerais sont facilement ou difficilement fusibles et par suite suivant que le vent doit être soufflé sous une faible ou sous une forte pression, on donne au diamètre des fours ou au côté court du rectangle, au niveau du plan des tuyères, 0 m. 75 à 1 m. 75 et on l'élargit un peu en allant vers l'ouverture du gueulard. (Relativement à la construction et aux dimensions des fours, on peut se reporter à ce qui a été dit dans le t. 1, p. 80 et suivantes relativement aux fours à cuve pour la fonte des minerais de cuivre.)

Les tuyères doivent être distribuées aussi symétriquement que possible sur la périphérie du plan qui leur correspond. (Dans les anciens dispositifs, les tuyères se trouvaient dans la paroi postérieure du four.)

Actuellement, le vent est toujours produit au moyen de ventilateurs (ventilateur de *Root*).

Le vent n'est pas chauffé, parce que, s'il l'était, du fer serait réduit.

Lorsque la teneur en fer du lit de fusion est élevée, il faut employer de préférence des *fours à rigole*, parce que si les masses fondues séjournent pendant longtemps dans le four, il pourrait s'en séparer du fer et se former des lous sur la sole du four. On garnit avec des briques ou une brasque les bassins destinés à recevoir la matte de nickel brute (bassins de coulée). On n'emploie pas de bassins revêtus de fer, parce que ce métal est facilement détruit par la matte de nickel.

En Suède (Klefva, Sagmyrna), on a aussi employé des fours à bassin.

La disposition d'un four à chemise d'eau employé à Sudbury, au Canada, est mise en évidence par les figures 334 et 335. Les nombres inscrits sur ces figures indiquent des mesures métriques (voy. aussi t. I, fig. 90 et 91, p. 98).

X est la chemise d'eau en tôle à chaudière en acier; l'espace w entre les deux parois est large de 0 m. 0508. U est le tuyau adducteur du vent. C'est un four

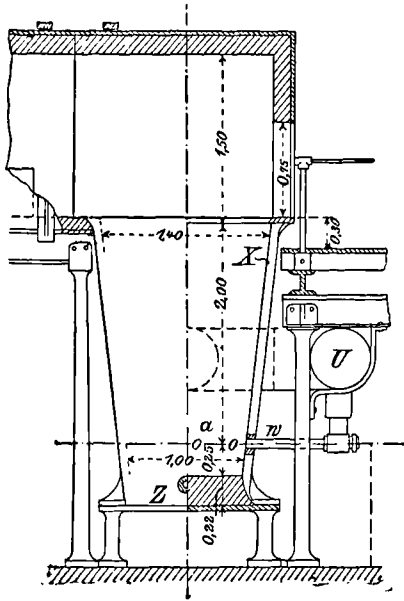


Fig. 334. — Four à chemise d'eau de Sudbury (Canada) pour la fonte des minerais de nickel grillés pour matte brute.

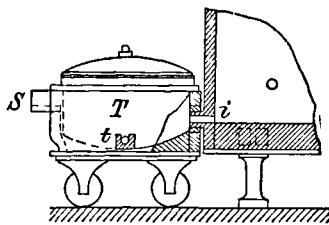


Fig. 335. — Bassin de réception du four de Sudbury.

à rigole. Les masses fondues s'en écoulent, par le tube refroidi i , dans le bassin collecteur T, reposant sur des roues. Le tube est à double paroi et en bronze. Il est refroidi au moyen d'eau. Le bassin T, entouré latéralement d'une chemise d'eau, est muni d'un couvercle mobile et d'un fond fait d'une masse réfractaire. La scorie s'écoule par la gouttière S placée à la partie supérieure du bassin, tandis que la matte est percée par le trou de coulée t , muni d'un tube réfrigérant en bronze à double paroi, dans lequel circule de l'eau. Le fond du four est

formé d'une plaque en forme de cuvette, sur laquelle se trouve une légère couche de sable, recouverte elle-même d'une série de briques réfractaires. Sur la couche de briques, on laisse se fixer une couche des masses fondues solidifiées montant jusqu'au bord supérieur de l'œil et sur laquelle les masses liquides s'écoulent par l'œil dans le bassin T. Les masses liquides se tenant toujours pendant le travail au-dessus du bord inférieur de l'œil, le vent de la soufflerie ne peut pas sortir par ce dernier. Pendant que l'on perce la matte, on ferme avec de l'argile l'orifice d'écoulement des scories du bassin de réception, de façon que le vent ne peut pas non plus sortir par cet orifice.

Dans d'autres fours de cette espèce, la section horizontale a la forme d'un rectangle avec angles arrondis. Les longs côtés mesurent au niveau des tuyères 1 m. 828, les côtés courts 0 m. 914. Le nombre des buses est de 12, 5 sur chacun des longs côtés et 2 sur le côté postérieur. La hauteur du four s'élève, du niveau des tuyères au gueulard, à 2 mètres environ.

Le travail pour la fonte des minerais de nickel grillés est identique avec celui de la fonte des minerais de cuivre grillés.

On obtient comme produits une matte de nickel brute et une scorie. Lorsque le lit de fusion est riche en fer, il se forme aussi des *loups de fer*, qui contiennent une grande quantité de nickel.

La *matte de nickel brute* renferme, suivant la nature des minerais qui l'ont produite, ainsi que suivant le mode de grillage, 3,25 à 25 p. 100 de nickel.

La plus faible teneur en nickel de 3,25 p. 100 se rencontrait dans la matte brute préparée autrefois à Kragerö, en Norvège, avec des minerais qui contenaient de la pyrite magnétique disséminée dans la roche (avec 1,25 p. 100 de nickel), et qui, pour cette raison, étaient fondus sans être grillés ¹.

A Klefva, en Suède ², on préparait avec des minerais offrant la composition suivante :

| | 1 ^{re} qualité. | 2 ^e qualité. |
|---------------------------|--------------------------|-------------------------|
| Nickel | 2,03 | 1,08 |
| Cobalt. | 0,10 | 0,07 |
| Fer. | 57,68 | 43,24 |
| Manganèse | 0,12 | 0,20 |
| Cuivre. | 0,38 | 1,03 |
| Soufre. | 33,52 | 24,45 |
| Acide silicique | 0,40 | 14,75 |
| Alumine | 0,20 | 4,32 |
| Chaux | 0,12 | 2,73 |
| Magnésie | 0,09 | 2,04 |

une matte de nickel brute, qui contenait :

| | |
|-----------------|-------|
| Nickel. | 4,70 |
| Cuivre. | 2,30 |
| Soufre. | 31,05 |
| Fer. | 60,95 |

¹ Balling, *Metallhüttenkunde*, p. 570.

² Balling, *loc. cit.*, p. 568.

³ Schweder, *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1878, p. 423 ; 1879, p. 18, 79, 106 et 122.

La matte brute de Sagmyrna, en Suède, préparée avec des minerais analogues, contenait 5 p. 100 de nickel.

La matte brute préparée à l'usine à nickel de Ringerick¹, en Norwège, avec des pyrites magnéliques tenant 0,42 à 1,75 p. 100 de nickel, renfermait 5 à 6 p. 100 de nickel et 3,6 à 3,8 p. 100 de cuivre. Cette matte offrait, d'après *Schwoeder*, la composition suivante :

| | I. | II. |
|-----------------|-------|-------|
| Soufre. | 26,50 | 28,30 |
| Fer. | 59,62 | 55,30 |
| Nickel. | 5,70 | 6,01 |
| Cuivre. | 3,65 | 3,80 |
| Résidu. | 3,88 | 5,92 |

La matte brute préparée à l'usine de Sésia avec des pyrites à 2,2 p. 100 de nickel avait une teneur en nickel de 7 p. 100.

Avec des minerais tenant 3 p. 100 de nickel et 5 p. 100 de cuivre, qui se composaient de pyrite, de cuivre pyriteux et de serpentine nickélifères, on préparait autrefois à Isabellenhütte, près Dillenburg, des mattes brutes offrant la composition suivante² :

| | Nickel. | Cuivre. | Fer. | Soufre. |
|--------------|---------|---------|-------|---------|
| I. | 19,44 | 22,30 | 35,20 | 22,00 |
| II. | 14,30 | 14,92 | 44,90 | 26,04 |
| III. | 18,11 | 13,39 | 42,46 | 26,04 |
| IV. | 13,03 | 16,55 | 42,80 | 27,82 |

La matte actuellement préparée à Sudbury, au Canada, contient 15 à 25 p. 100 de nickel.

Les échantillons de cette matte qui se trouvaient à l'exposition de Chicago renfermaient² :

| | |
|------------------|----------------|
| Nickel. | 18 à 25 p. 100 |
| Cuivre | 20 à 25 » |
| Fer | 25 à 35 » |
| Soufre | 20 à 30 » |

Une matte brute de Sudbury analysée par *Ahn*³ offrait la composition suivante :

| | |
|---------------------------------------|------|
| Nickel. | 15,5 |
| Cuivre | 27,0 |
| Fer. | 30,0 |
| Soufre. | 26,0 |
| Cobalt, platine, argent, or | 1,5 |

Le soufre de la matte de nickel brute est combiné avec le cuivre et l'argent à l'état de sous-sulfures (Cu_2S et Ag_2S), avec le nickel et le fer sous forme de monosulfures (NiS et FeS). Si, comme c'est le cas ordinaire, le soufre ne suffit

¹ Schnabel, *Preuss. Zeitschrift*, 1866, p. 108.

² v. Ehrenwerth, *Das Berg- und Hüttenwesen auf der Weltausstellung in Chicago*, Vienne, 1895.

³ v. Ehrenwerth, *loc. cit.*

pas pour la formation des degrés de sulfuration simples du nickel et du fer, l'excès de ces métaux, ainsi que l'a démontré *Schweder*¹, se dissout dans leurs mono-sulfures fondus et s'en sépare lors du refroidissement. L'existence de sous-sulfures de nickel et de fer n'est pas probable d'après les expériences de *Schweder*.

Comme on l'a déjà dit, les *scories* sont entre des singulosilicates et des bisilicates, mais elles descendent aussi au degré de silicification d'un mélange de subsilicates et de singulosilicates. En bonne marche, il faut qu'elles contiennent assez peu de nickel pour qu'on puisse les rejeter. L'auteur n'a trouvé qu'un très petit nombre d'analyses complètes de scories.

Une scorie, comme celle que l'on produisait autrefois à Dillenburg², était composée comme il suit :

| | |
|----------------------------|-------|
| Acide silicique | 38,56 |
| Alumine | 7,16 |
| Protoxyde de fer | 35,64 |
| Chaux | 13,55 |
| Magnésie | 4,79 |

La teneur en nickel n'est pas indiquée; ce métal devait être en très petite quantité et provenait probablement de particules de matte enveloppées dans la scorie.

La scorie de l'usine à nickel de Ringerick en Norwège contenait, d'après *Schweder* (loc. cit.), 0,108 p. 100 de nickel et 0,080 p. 100 de cuivre.

La scorie de Sudbury serait au point de vue de son degré de silicification entre le singulosilicate et le sesquisilicate et elle contiendrait 0,45 p. 100 de nickel et 0,4 p. 100 de cuivre. Une scorie de Sudbury renfermait 38 p. 100 SiO₂, 43 p. 100 FeO, 4,5 p. 100 CaO, 10 p. 100 Al₂O₃, 2 p. 100 S, 0,45 p. 100 Ni, 0,40 p. 100 Cu et 2,5 p. 100 MgO.

Les scories de la fonte des minerais sont partie ajoutées lors du même travail et des opérations de concentration de la matte de nickel brute, partie rejetées.

Les *loups de fer* se composent surtout de fer métallique, auquel sont mélangés du nickel et du cuivre, ainsi que des combinaisons de soufre, de carbone, de silicium, d'arsenic et d'antimoine. Le fer et le nickel résultent aussi bien de la réduction de leurs oxydes que de leur séparation de la matte brute fondue, qui est fréquemment saturée de ces métaux.

Un loup de fer de Dillenburg contenait :

| | |
|---------------------------|-------|
| Nickel | 4,85 |
| Cuivre | 1,40 |
| Fer | 88,17 |
| Cobalt | 0,05 |
| Soufre | 4,05 |
| Acide silicique | 2,11 |

Un loup de fer de l'usine à nickel de Ringerick, en Norwège, renfermait, d'après *Schweder* (loc. cit.) :

¹ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1878, p. 409.

² Kerl, *Metallhüttenkunde*, p. 542.

| | |
|------------------|-------|
| Soufre | 10,34 |
| Nickel | 18,11 |
| Cuivre | 2,7 |
| Fer | 68,85 |

Si l'extraction du nickel qu'ils renferment n'est pas rémunératrice, les lumps sont affinés au bas-foyer ou fondus dans des fours à réverbère avec des sulfures métalliques ou bien traités par voie sèche.

Exemples de la fonte pour matte brute des minerais grillés.

A *Isabellenhütte*, près Dillenburg¹, les minerais, contenant à l'état brut 3 p. 100 de nickel et 5 p. 100 de cuivre et comme gangues du spath calcaire et de la diorite, étaient d'abord grillés dans des kilns et ensuite soumis à la fonte pour matte brute dans des fours à manche de 1 m. 50 de hauteur, 0 m. 70 de largeur et 0 m. 70 de profondeur ; ces fours étaient à rigole et à deux œils (fours à lunettes), ils avaient une tuyère dans leur paroi postérieure et la fusion avait lieu avec nez. La pression du vent s'élevait à 15-16 mm. de mercure. Le lit de fusion se composait de 100 parties (en poids) de minerai grillé et de 63 parties de scories de la fonte de minerais. On passait en 24 heures 2,2 tonnes de minerai grillé. La consommation de coke s'élevait à 70 parties pour 100 parties de matte brute. De 100 parties de minerai on retirait 30 parties de matte brute avec 13 à 19 p. 100 de nickel. La composition de la scorie a été indiquée page 504.

A *Klefsa*, en Suède², les minerais avec 1,08 à 2,3 p. 100 de nickel, dont il a été question précédemment (p. 502), étaient d'abord grillés en tas et ensuite fondus dans des fours à bassin à cinq tuyères, dont les uns recevaient comme combustible du coke, les autres du charbon de bois. Les fours avaient une section horizontale oblongue avec une largeur de 1 m. 25 et une profondeur de 1 m. La hauteur des fours à coke s'élevait à 3 m. 84, celle des fours à charbon de bois à 5 m. 92. Le lit de fusion se composait de minerai grillé, d'une petite quantité de minerai brut, de scories de minerai impures et de scories de la concentration de la matte brute. En 24 heures, on passait 34 tonnes de lit de fusion, qui fournissaient 6,3 tonnes de matte brute avec 4,7 p. 100 de nickel. Il n'a pas été donné d'indications relativement à la consommation du combustible. Les campagnes des fours duraient avec le coke 2 mois, avec le charbon de bois 6 mois.

A *Sagmyrna*, en Suède, on traitait, d'après *Badouveau*³, des minerais qui à l'état cru contenaient 0,6 p. 100 de nickel et 0,7 p. 100 de cuivre ; après le grillage en tas, ces minerais étaient fondus dans des fours à section horizontale trapézoïde, ayant 4 m. 15 de hauteur (3 m. 80 entre le plan des tuyères et le gueulard) et dont la distance entre la paroi postérieure et l'antérieure était égale à 0 m. 96. Le nombre des tuyères était de cinq, dont trois dans la paroi postérieure et une dans chaque paroi latérale. (Les autres dimensions, la pression du vent et le mode de disposition de la partie inférieure du four ne sont pas indiqués.) En 24 heures, on passait 10 à 12 tonnes de minerai. (La consommation de coke n'est pas indiquée.) La matte brute obtenue contenait en moyenne 4 p. 100 de nickel et 4,5 p. 100 de cuivre.

¹ Schnabel, *loc. cit.*

² Balling, *Metallhüttenkunde*, p. 566.

³ *Berg-und Hüttenm. Zeitung*, 1878, p. 186.

A l'usine à nickel de Ringerick, en Norvège ¹, on traitait des minerais contenant en moyenne à l'état brut 1,73 p. 100 de nickel, 0,80 p. 100 de cuivre, et 30 p. 100 de gangue; ces minerais, après grillage en tas, étaient fondus pour matte brute à 5-6 p. 100 de nickel et 3,6-3,8 p. 100 de cuivre dans des fours à cuve de 2 m. de hauteur, 1 m. de profondeur et 1 m. de largeur, qui étaient à bassin et pourvus de trois tuyères (une dans la paroi postérieure, une dans chaque paroi latérale). Le lit de fusion se composait de :

| | |
|-----|----------------------------|
| 100 | parties de minerai grillé, |
| 25 | — de scorie et |
| 21 | — de coke. |

La quantité passée en un temps déterminé, ainsi que la pression du vent ne sont pas indiquées. Les campagnes de fusion ne duraient que trois semaines. Au bout de ce temps, les lousps de fer déposés sur le fond du four avaient pris un tel accroissement que le travail devait être arrêté et il ne pouvait être repris qu'après l'enlèvement des lousps.

A Kragerö, en Norvège ², on traitait pour matte de nickel brute ne contenant que 3,5 p. 100 de nickel des minerais avec 1,25 p. 100 Ni, qui dans ce but étaient fondus à l'état cru dans des fours à cuve hauts de 2 m. 40, avec addition de scories de raffinage (scories du traitement de la matte de nickel brute pour matte de nickel).

A l'usine de Sesia, près Varollo, en Piémont ³, on traite pour matte brute à 7 p. 100 de nickel des minerais pyriteux tenant 1,20 à 1,44 p. 100 Ni, opération qui est effectuée dans des fours à lunettes de 2 m. de hauteur, 50 cm. de largeur et 60 cm. de profondeur; ces fours sont munis dans la paroi postérieure d'une tuyère dont le nez a 5 cm. de diamètre intérieur, par laquelle le vent est amené sous une pression de 44 mm. de mercure. Le lit de fusion se composait en 1878 de :

| | |
|-----|--|
| 100 | parties de minerai grillé, |
| 28 | — de pierre calcaire, |
| 23 | — d'argile et |
| 37 | — de scorie de fonte de concentration. |

Pour 100 parties de ce lit de fusion, on consommait 15 parties de coke.

En 24 heures, on passait 5,4 tonnes de lit de fusion.

De 100 parties de minerai on retirait 32 parties de matte et 150 parties de scories.

Les minerais de Sudbury⁴ (Canada), tenant en moyenne 3 p. 100 de nickel, sont d'abord grillés en tas à un seul feu et ensuite fondus, avec addition de scories nickélifères du traitement de la matte au convertisseur, pour une matte de nickel brute à 15-25 p. 100 de nickel et 20-27 p. 100 de cuivre; la fonte a lieu dans des fours à chemise d'eau (d'Herreshof) ronds ou elliptiques, qui ont 2 à 3 mètres de hauteur du plan des tuyères à l'ouverture du gueulard; ces fours sont à rigole et pourvus d'un avant-creuset mobile reposant sur des roues.

¹ Schweder, *loc. cit.*

² *Dingler's Journal*, t. CCXXIX, p. 376.

³ Badoureau, *Annales des Mines*, 1877, p. 237; *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1878, p. 186.

⁴ Knut Stiffe, *Oesterr. Zeitschrift*, 1894, p. 309; Ehrenwerth, *loc. cit.*, p. 368.

La chemise d'eau maintient la température assez basse pour que la formation de lousps soit aussi restreinte que possible ou empêchée.

Aux usines de la *Canadian Copper Company*¹, on passe en 24 heures 125 tonnes de minerai dans des fours *Herreshof* de 2 m. 70 de hauteur et dont les côtés de la section horizontale au niveau des tuyères ont 1 m. 90 et 0 m. 99 de longueur; la consommation de charbon s'élève à 15 p. 100. Le minerai grillé a une composition telle que des additions ne sont pas nécessaires. On retire de la quantité de minerai indiquée 15 tonnes de matte brute avec 20 à 25 p. 100 de cuivre, 18 à 23 p. 100 de nickel et 20 à 30 p. 100 de soufre. Avec des minerais riches choisis, on obtient souvent une matte contenant jusqu'à 52 p. 100 de nickel.

2. Elimination du fer de la matte de nickel brute ou raffinage de celle-ci.

Si la matte de nickel brute *contient du cuivre*, elle est traitée pour un *alliage de cuivre et de nickel*, ou pour *protoxyde de nickel* ou pour *nickel*.

Si elle *ne contient pas de cuivre*, elle est traitée pour *protoxyde de nickel* ou *nickel*.

Dans les deux cas, elle est *d'abord* dépouillée de son fer, c'est-à-dire *traitée par un procédé de fusion pour matte de nickel et de cuivre sans fer* ou *pour matte de nickel sans fer*.

La matte de nickel sans fer est grillée à mort et livrée au commerce dans cet état, c'est-à-dire sous forme de protoxyde ou transformée par réduction de ce dernier en nickel métallique.

Si la *matte de nickel et de cuivre* doit être traitée pour un *alliage de cuivre et de nickel*, elle est *grillée à mort* et ensuite soumise à une *fonte réductrice*. Mais si elle doit être traitée pour *protoxyde de nickel* ou *nickel*, elle est *d'abord transformée par élimination du cuivre en une matte de nickel sans cuivre*; celle-ci est ensuite grillée à mort et réduite en métal ou bien livrée au commerce après grillage à mort, c'est-à-dire à l'état de protoxyde de nickel.

Si la *matte de nickel brute* est encore assez pauvre en nickel ou en nickel et en cuivre, on l'enrichit en ces métaux, avant le traitement qui vient d'être indiqué, par des *opérations de concentration*, qui en même temps éliminent aussi une partie du fer.

Nous avons donc à distinguer :

a. Le traitement de la matte de nickel brute cuprifère pour matte de nickel et de cuivre.

b. Le traitement de la matte de nickel brute sans cuivre pour matte de nickel.

A. Traitement de la matte de nickel brute cuprifère pour matte de nickel et de cuivre.

Comme la plupart des minerais de nickel pyriteux renferment du cuivre, on obtient, ainsi qu'on l'a dit, lors de la fonte de ces minerais une matte de nickel brute contenant du cuivre.

¹ *The mineral Industry*, 1894, p. 459; *Transact. of the Americ. Inst. of Mining Engin.*, 1889; Levat, *Mémoires sur les progrès de la métallurgie du nickel*, in *Annales des Mines*, 1892.

Cette matte est ordinairement traitée pour matte de nickel et de cuivre, qui sert pour la préparation d'alliages de cuivre et de nickel.

Si l'on doit préparer avec la matte brute cuprifère un protoxyde de nickel ou un nickel sans cuivre, on la soumet à des traitements particuliers qui seront décrits plus loin.

Le traitement de la matte de nickel brute pour matte de nickel et de cuivre, le *raffinage* de la matte, consiste en une fonte oxydante de celle-ci (afin d'éliminer le fer) dans des bas-foyers, des fours à réverbère ou des convertisseurs Bessemer. Si la matte de nickel brute est encore trop pauvre en nickel pour pouvoir être soumise avantageusement au raffinage (comme c'est le cas, par exemple, pour les mattes brutes de Suède et de Norvège), ce dernier doit être précédé d'opérations d'enrichissement ou de concentration, au moyen desquelles une grande partie du fer est en même temps éliminée. Ces opérations consistent en une fusion oxydante de la matte et en une fonte subséquente de la matte grillée dans les fours à cuve, plus rarement dans des fours à réverbère ou en une fonte en fours à cuve sans concentration préalable (rôtissage).

Nous avons par conséquent à distinguer :

α. Le traitement de la matte brute pauvre en nickel pour matte de concentration.

β. Le raffinage de la matte de nickel brute ou des mattes de concentration.

α. Traitement de la matte brute pauvre en nickel pour matte de concentration.

La concentration de la matte de nickel brute consiste en un grillage oxydant de celle-ci et en une fusion subséquente de la matte grillée avec du charbon et des corps contenant de l'acide silicique dans des fours à cuve ou avec ces derniers corps seulement dans des fours à réverbère ou enfin en un rôlissage de la matte (sans grillage préalable) dans des fours à réverbère. Le grillage oxydant doit être poussé assez loin pour que, lors de la fonte réductrice subséquente, la majeure partie du fer soit scorifiée, mais que tout le nickel et tout le cuivre soient, avec une partie du fer, rassemblés dans une matte. L'enrichissement de la matte en nickel et en cuivre doit être de son côté poussé aussi loin que cela se peut sans scorification de grandes quantités de nickel. On ne prépare qu'exceptionnellement une matte de nickel raffinée par multiplication des opérations de concentration.

Grillage de la matte brute.

Le grillage peut être effectué en tas, en stalles, en fours à cuve, en fours à réverbère et en fours à moufles.

Les réactions chimiques qui se passent pendant le grillage de la matte brute sont les mêmes que celles qui accompagnent le grillage des minerais. On obtient comme produit du grillage un mélange de protoxyde de nickel, de bioxyde de cuivre, de peroxyde de fer, d'oxyde salin de fer, de sulfures métalliques indécomposés et de petites quantités de sulfates.

Le *grillage en tas* présente les inconvénients qui ont déjà été signalés à propos du grillage des minerais en tas. Il laisse se répandre dans l'air les gaz dégagés et, comme il doit être répété plusieurs fois, il rend improductif un capital important. Mais il a l'avantage de permettre de griller la matte en morceaux, qui passe alors sous cette forme aux fours à cuve. Il est convenable de le pratiquer dans des halles munies d'un toit, afin d'empêcher la dissolution des sulfates de nickel

et de cuivre par les eaux pluviales. Il est effectué de la même manière que le grillage des minerais, seulement, comme la teneur en soufre de la matte est moins grande et comme la quantité dont on dispose est moins considérable, on fait les tas plus petits que ceux des minerais (50 à 200 tonnes). Il faut ordinairement plusieurs feux (3 à 5) pour obtenir une désulfuration suffisante de la matte. Aux derniers feux, on intercale dans les tas, si c'est nécessaire pour entretenir la température de grillage, du bois ou du charbon de bois. Après chaque feu, les parties bien grillées du tas sont mises de côté, tandis que la couverture et les parties mal grillées, les morceaux ayant été préalablement cassés, sont réunies en un nouveau tas avec les morceaux mal grillés d'autres tas. Le lit des tas se compose de menus branchages et de houille ou de bûches. Le tas brûle durant plusieurs semaines ou plusieurs mois suivant son volume et la teneur en soufre de la matte.

Le grillage en tas ne peut être pratiqué que dans les contrées où les gaz peuvent être dégagés dans l'air ambiant et où l'acide sulfurique n'a pas de valeur.

Il était en usage en Suède et en Norvège.

Le *grillage en stalles* n'est pas moins coûteux que le grillage en tas et il est nuisible à la santé des ouvriers lors du déchargement des stalles. Mais il est plus rapide, le tirage étant convenablement dirigé, que le grillage en tas et il a l'avantage de permettre de restreindre ou de supprimer complètement l'action des gaz dégagés en dirigeant ceux-ci dans de hautes cheminées. Les mattes peuvent ici également être grillées en morceaux et passer sous cette forme aux fours à cuve. Pour obtenir une désulfuration suffisante de la matte, il est aussi nécessaire avec les stalles de la soumettre à plusieurs feux.

Il est ou était en usage en Suède, en Norvège et en Piémont.

A Klefva¹, une stalle contenait 50 tonnes. Le grillage durait 5 à 6 semaines. A Sagmyrna (Suède), une stalle renfermait 25 tonnes de matte. Cette dernière recevait 4 à 5 feux.

A l'usine de Sesia, près Varallo en Piémont², on grille la matte 4 fois dans des stalles contenant 20 tonnes. La durée d'un grillage est de 5 à 8 jours. Au dernier grillage, on intercale du coke dans la charge. On consomme pour le grillage de 20 tonnes de matte 1 tonne de bois.

A l'usine de Scopello, en Piémont³, on emploie pour le grillage de la matte des *stalles de Wellner*. Ce sont des stalles sans lit de grillage avec sole inclinée, qui sur l'un des côtés courts sont munies de foyers à grille. La longueur d'une stalle à 4 foyers s'élève intérieurement à 2,5-3 m., sa largeur à 3-3,5 m. (Voy. t. I, p. 38). Elles contiennent jusqu'à 25 tonnes de matte. A l'usine de Scopello, la matte reçoit 2 à 4 feux. Le grillage d'une charge dure 15 heures.

Le *grillage en fours à cuve* peut être employé lorsque les gaz dégagés doivent être rendus inoffensifs ou traités pour acide sulfurique. Pour qu'on puisse avoir recours à ce mode de grillage, il faut avoir affaire à une matte ne s'agglomérant pas facilement. Dans ce cas, le grillage de la matte de nickel brute pourra être pratiqué dans des kilns de la même manière que celui de la matte de cuivre et de la matte plombreuse.

¹ Balling, *loc. cit.*

² Badoureau, *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1873, p. 186.

³ Badoureau, *loc. cit.*, p. 186.

Jusqu'à présent ce mode de grillage n'a pas encore été employé.

Le grillage en fours à réverbère est le meilleur procédé dans le cas où les gaz dégagés ne doivent pas être rendus inoffensifs ou utilisés. Il permet de griller la matte dans le temps le plus court et exactement au degré désiré. Mais indépendamment d'une consommation de combustible comparativement élevée, il a l'inconvénient d'exiger que la matte soit à l'état pulvérulent, et alors celle-ci arrive sous cette forme aux fours à cuve de fusion. On peut rendre partiellement inoffensifs les gaz du grillage en les conduisant dans de hautes cheminées.

On peut employer pour le grillage de la matte de nickel brute les fours à réverbère qui sont en usage pour le grillage de la matte de cuivre et qui ont été décrits dans le t. I.

Le grillage de la matte brute en fours à réverbère était autrefois pratiqué à Isabellenhütte, près Dillenburg¹.

Dans cette usine, la matte brute, contenant 13 à 20 p. 100 de nickel, 16 à 23 p. 100 de cuivre et 22 à 27 p. 100 de soufre, était grillée en 10 heures, par charges de 1/2 tonne, dans des fours à râbles ayant la forme et les dimensions des anciens fours doubles du Mansfeld. Pour 1/2 tonne de matte, on consommait 1/5 de tonne de houille. De la teneur en soufre, 71 p. 100 étaient éliminés par le grillage.

Le grillage peut être pratiqué plus avantageusement dans des fours à pelletage continu et des fours de grillage mécaniques que dans les fours dont il vient d'être question.

Les fours à moufles permettent l'emploi des gaz dégagés pour la fabrication d'acide sulfurique, mais, comme les fours à réverbère, ils exigent la pulvérisation préalable de la matte et une dépense en combustible assez élevée. Ils n'ont pas encore jusqu'à présent été employés pour le grillage de la matte de nickel brute. Ils conviendraient, si les gaz du grillage de mattes s'agglomérant facilement, que l'on ne peut pas griller en fours à cuve, devaient être employés à la fabrication d'acide sulfurique.

Fonte de la matte de nickel brute grillée pour matte de nickel concentrée.

La fonte de la matte brute grillée, qui se compose d'oxydes, de sulfates et de sulfures métalliques indécomposés, a lieu dans des fours à cuve ou à réverbère. Ces derniers sont employés en Angleterre, tandis que dans les Pays scandinaves et sur le continent on se sert de fours à cuve.

Les fours à réverbère ont sur les fours à cuve cet avantage qu'il ne s'y forme pas de lous de fer.

Fonte de la matte brute grillée en fours à cuve.

On emploie les mêmes fours à cuve que pour le traitement des minerais. Ces fours ne doivent pas être trop hauts, parce que autrement le gaz oxyde de carbone fait trop fortement sentir son action réductrice et l'on obtient alors des lous de fer. Afin de restreindre la formation de ces derniers, on se sert de fours à œil et fréquemment de fours à deux œils, dits *fours à lunettes*. Dans les fours à bassin et les fours à creuset il se forme facilement des lous de fer.

Pour scorifier le fer, on ajoute des scories acides du traitement de minerais ou

¹ Schnabel, *loc. cit.*

des minerais quartzeux ou des minerais mélangés avec des silicates acides et en quantité telle qu'il se forme une scorie de singulosilicate. La pression du vent s'élève à 15-30 mm. de mercure.

Les réactions chimiques sont les mêmes que celles qui se passent lors de la fonte des minerais grillés, avec cette différence, qu'il n'y a pas de terres à scorifier.

Comme produits, on obtient une matte de nickel concentrée et une scorie, et fréquemment aussi des loups de fer. Si la matte concentrée est encore pauvre en nickel, comme c'était autrefois le cas dans quelques usines scandinaves, cette matte doit être de nouveau soumise à un grillage et à une fusion, afin de la concentrer encore. En répétant la concentration, on a même éliminé presque complètement le fer de la matte et, après grillage à mort de celle-ci, on l'a ensuite réduite en un alliage de cuivre et de nickel. Mais ce mode de préparation d'une matte sans fer ne donne pas de très bons résultats, il est plus long et plus coûteux que le raffinage de la matte concentrée qui sera décrit plus loin.

La matte concentrée, préparée à Isabellenhütte, près Dillenburg, avec une matte brute contenant 13 à 19 p. 100 de nickel, 14 à 22 p. 100 de cuivre et 35 à 44 p. 100 de fer, offrait la composition suivante ¹:

| | I. | II. | III. |
|-----------------|-------|-------|-------|
| Cuivre. | 34,49 | 35,68 | 49,66 |
| Nickel. | 28,69 | 32,93 | 30,19 |
| Fer | 15,58 | 13,03 | 9,24 |
| Soufre. | 21,15 | 18,17 | 10,91 |

La matte concentrée de Klefva (Suède) contenait 52 à 57 p. 100 de nickel et 22 à 28 p. 100 de cuivre, celle de Sagmyrna (Suède) 25 à 26 p. 100 de nickel, 25 à 30 p. 100 de cuivre, 26 p. 100 de fer et 25 à 30 p. 100 de soufre, celle de Kragerö (Norvège) 30 p. 100 de nickel et 15 p. 100 de cuivre, celle de l'usine de Sésia, près Varallo (Piémont), 28 à 32 p. 100 de nickel, 48 à 52 p. 100 de fer et 20 p. 100 de soufre, celle de Saint-Blaise 24 à 26 p. 100 de nickel.

Dans la matte de concentration, le nickel et le fer se trouvent partie sous forme de sulfures simples, partie sous forme de métaux dissous dans ces derniers. Lors du refroidissement de la matte fondue, les métaux en question se séparent fréquemment en gros cristaux.

Une matte de concentration très pauvre a été, d'après *Schweder* (loc. cit.), produite à l'usine à nickel de Ringerick (Norvège) avec une matte brute tenant 5 à 6 p. 100 Ni. Elle ne renfermait que 10 à 12 p. 100 de nickel et 7 à 10 p. 100 de cuivre, probablement par suite d'un grillage très incomplet de la matte brute.

La scorie de concentration d'Aurorahütte, près Gladenbach, offrait, d'après *Ebermayer*, la composition suivante ²:

| | |
|-------------------------------|--------|
| Acide silicique | 39,368 |
| Alumine. | 9,696 |
| Protoxyde de fer. | 36,859 |
| Bioxyde de cuivre | 0,521 |
| Protoxyde de nickel | 1,137 |

¹ Schnabel, loc. cit.

² Schnabel, loc. cit.

| | |
|--------------------|-------|
| Magnésie | 6,871 |
| Chaux. | 5,863 |
| Potasse | 0,207 |
| Soude. | 0,994 |

Une scorie de concentration de Klefva, en Suède, était composée comme il suit¹:

| | |
|---------------------------------|--------|
| Acide silicique. | 29,09 |
| Alumine. | 3,30 |
| Protoxyde de fer | 60,52 |
| Protoxyde de cobalt | } 1,44 |
| Protoxyde de nickel | |
| Protoxyde de manganèse. | |
| Soufre | 0,58 |

La scorie de concentration est ajoutée lors de la fonte de minerais en vue de l'extraction du nickel qu'elle renferme.

Les lours de fer présentent la même composition que ceux qui se produisent lors de la fonte des minerais.

Un loup de l'usine à nickel de Ringerick, en Norvège, contenait 20 p. 100 de nickel et 1,5 p. 100 de cuivre.

Les lours sont ajoutés lors de la fonte des minerais ou affinés au bas-foyer.

A Klefva², la matte brute grillée en stalles, qui à l'état cru contenait 3 à 4 p. 100 de nickel, était fondue pour une matte de concentration à 45-57 p. 100 de nickel dans des fours à cuve hauts de 1 m. 48, avec une tuyère dans la paroi postérieure; on consommait 1 partie (en poids) de coke pour 4 parties de matte brute grillée.

A l'usine à nickel de Ringerick en Norvège, la matte brute grillée, qui à l'état cru contenait 5 à 6 p. 100 de nickel, était fondue dans des fours à cuve hauts de 2 m. pour une matte de concentration ne renfermant que 10 à 12 p. 100 de nickel et 7 à 10 p. 100 de cuivre.

Le lit de fusion se composait de :

| | |
|--|---------------|
| 100 parties en poids de matte brute grillée, | |
| 25 | — de scories, |
| 6 à 7 | — de sable, |
| 5 | — de chaux, |
| 22 | — de coke. |

Par suite de la formation de lours de fer riches en nickel (de 19 à 20 p. 100 Ni), les campagnes ne duraient que 8 à 10 jours.

A Kragerø³, en Norvège³, la matte grillée, qui à l'état cru contenait 3 à 4 p. 100 de nickel, était fondue dans des fours à cuve, hauts de 1 m. 30, larges de 95 cm. et profonds de 63 cm., pour une matte concentrée avec 30 p. 100 de nickel et 15 p. 100 de cuivre. Cette matte était grillée et ensuite refondue dans le même four pour une matte à 60 p. 100 de nickel, 30 p. 100 de cuivre et 10 p. 100 de soufre. Cette dernière était grillée à mort et fondue pour alliage de cuivre et de nickel.

¹ Kerl, *Metallhüttenkunde*, p. 543.

² Balling, *loc. cit.*

³ *Dingler's Journal*, t. CCXXIX, p. 376.

A l'usine de Sesia ¹, près Varallo, la matte brute grillée, contenant à l'état cru 7 p. 100 de nickel et de cobalt, était fondue dans des fours à cuve, avec addition de 42 p. 100 de quartz, pour une matte de concentration avec 28 à 32 p. 100 de nickel, 48 à 52 p. 100 de fer et 20 p. 100 de soufre. La quantité passée par jour s'élevait à 8,5 tonnes. De 100 parties de matte brute, on retirait 22 parties de matte de concentration. Pour préparer 100 parties de cette dernière, on consommait 17,5 parties de coke. (Les dimensions du four ne sont pas indiquées.)

A Isabellenhütte, près Dillenburg, la matte brute grillée dans des fours à réverbère (contenant à l'état cru 13 à 19 p. 100 de nickel) était fondue dans des fours à cuve pour matte concentrée avec 28 à 30 p. 100 de nickel et 34 à 49 p. 100 de cuivre. Les fours employés étaient des fours à manche à lunettes, avec une tuyère dans la paroi postérieure et qui avaient 1 m. 50 de hauteur, 70 cm. de largeur et 70 cm. de profondeur. La pression du vent s'élevait à 15 mm. de mercure. Les campagnes duraient 2 à 3 semaines. Avec 100 parties de matte brute, on obtenait 32 parties de matte concentrée. On passait en 2½ heures 1,25 tonne de matte grillée. La consommation de coke était de 55 parties pour 100 parties de matte brute ; elle était par conséquent très-élevée et due à l'emploi de fours bas.

Fonte de la matte brute grillée en fours à réverbère.

Les fours à réverbère pour la fonte de la matte brute grillée à mort sont disposés de la même manière que ceux en usage pour la concentration des mattes de cuivre d'après le procédé anglais (voy. t. I, p. 118 et suiv.).

A la matte grillée, on ajoute pour la scorification du fer une certaine quantité de quartz ou de verre. Le fer est en partie scorifié par le revêtement quartzeux de la sole.

Les *réactions chimiques*, qui se passent lors de la fonte de la matte brute grillée et dont il a déjà été fait mention précédemment, sont les suivantes : Le peroxyde de fer est réduit en protoxyde par le sulfure de fer indécomposé contenu dans la matte avec formation d'acide sulfureux et le protoxyde de fer ainsi produit est scorifié ; une autre partie du sulfure de fer est transformée par le protoxyde de nickel et les oxydes du cuivre en protoxyde de fer et scorifiée, tandis que les oxydes du nickel et du cuivre sont en même temps convertis en sulfures ; les oxydes du cuivre se transforment avec le sulfure de cuivre indécomposé en cuivre et acide sulfureux. Le cuivre se convertit aux dépens du soufre d'une partie du sulfure de fer en sulfure de cuivre. Une partie du fer séparé est absorbée par la matte, une autre partie transforme une quantité correspondante de peroxyde de fer en protoxyde, qui est scorifié. Le protoxyde de nickel ne réagit pas sur le sulfure de nickel.

Les différents sulfures métalliques se réunissent en une matte concentrée.

Ce mode de concentration était autrefois en usage à Sagmyrna, en Suède, où la matte à 13-14 p. 100 de nickel, préalablement traitée par l'acide sulfurique étendu, afin d'éliminer une partie du fer, était grillée et ensuite fondue avec addition de quartz, dans des fours à réverbère, pour une matte tenant 35 p. 100 de nickel, 40 p. 100 de cuivre et 0,4 p. 100 de fer.

¹ Badoureau, *loc. cit.*

Rôtissage de la matte de nickel brute en fours à réverbère.

Cette opération est effectuée de la même manière que l'est en Angleterre le rôtissage de la matte de cuivre. La matte est chargée à l'état cru dans le four à réverbère muni d'une sole en quartz et, après un grillage partiel, par lequel une partie du soufre est éliminée et le fer oxydé, on la fond, en élevant la température, avec addition de sable quartzeux. Le fer est scorifié, tandis que le nickel et le cuivre présent passent dans la matte. L'opération est achevée, lorsque les échantillons retirés du four indiquent que la majeure partie du fer est éliminée. Elle dure environ 8 heures. En Angleterre, on traite par jour dans un four 2 tonnes de matte avec une dépense en combustible (houille) de 2 tonnes. On obtient des mattes qui ne contiennent plus que 2,5 à 3 p. 100 de fer. La scorie renferme encore 2 à 2,5 p. 100 de nickel. Elle est ajoutée lors de la première fonte. En répétant le rôtissage (qui doit être considéré comme le raffinage de la matte de nickel), on abaisse la teneur en fer à 0,50-0,75 p. 100¹.

§. Raffinage de la matte de nickel brute ou des mattes de concentration.

Le raffinage des mattes, avec une teneur en nickel suffisante, consiste à les soumettre à une fusion oxydante, par laquelle le fer (avec une quantité correspondante de soufre) est transformé en protoxyde et scorifié. Le fer peut aussi être éliminé par un ou plusieurs grillages oxydants des mattes, suivis de fontes réductrices en fours à cuve des mattes grillées. Mais ce mode d'élimination du fer de la matte est plus long, plus coûteux et moins efficace que l'épuration par fonte oxydante. On peut aussi éliminer le fer par grillage de la matte et fusion de celle-ci en fours à réverbère. Mais ce procédé est aussi plus coûteux que la simple fusion oxydante de la matte non grillée.

Plus est faible la quantité du fer à éliminer de la matte, plus la fusion oxydante est rapide et moins les pertes sont grandes. Les mattes avec une teneur en nickel inférieure à 16 p. 100 ne sont qu'exceptionnellement soumises à la fusion oxydante et, lorsqu'il ne se produit pas de trop grandes pertes de nickel par scorification, elles donnent une matte qui contient encore une certaine quantité de fer et qui, fréquemment, ont besoin d'une nouvelle épuration.

Les appareils employés pour la fusion oxydante sont des petits foyers, des convertisseurs ou des fours à réverbère.

Dans les *petits foyers*, on ne peut traiter que de petites quantités de matte. En outre, leur emploi exige une grande dépense en combustible et en main-d'œuvre. Ils étaient autrefois en usage dans les pays scandinaves et sur le continent, mais, à cause des inconvénients signalés, ils ne sont plus actuellement employés.

Les *convertisseurs* permettent le traitement de grandes quantités de matte dans le temps le plus court, ils n'exigent que très peu de combustible (pour fondre la matte, si du four où elle est produite, elle n'est pas versée directement dans le convertisseur) et ils permettent d'éliminer l'arsenic et l'antimoine plus complètement que les bas-foyers et les fours à réverbère. Mais ils exigent une grande dépense de force pour la mise en activité de la soufflerie, ils nécessitent de grandes quantités de matières réfractaires pour leur revêtement et les réparations de ce dernier et pendant le travail ils dégagent de grandes quantités d'acide sulfureux, qui ne se laissent que difficilement rendre inoffensives.

¹ Levat, *Annales des Mines*, 1892, 2^e livr., p. 141-244.

Malgré ces inconvénients, ils méritent la préférence sur les fours à réverbère lorsqu'on dispose d'une force motrice peu coûteuse, lorsque les mattes sont impures, lorsque le combustible est cher et que les matières réfractaires sont à un prix peu élevé. Ils sont employés avec succès à Sudbury au Canada et sur le Continent.

Les fours à réverbère permettent un travail moins coûteux que les bas-foyers et ils exigent des combustibles bruts. En outre, les gaz qui s'en échappent sont relativement pauvres en acide sulfureux et on peut les rendre partiellement inoffensifs en les faisant passer dans de hautes cheminées. Ils conviennent dans les localités où les convertisseurs ne peuvent pas être employés à cause de la difficulté de rendre inoffensif l'acide sulfureux ou à cause d'une trop faible production, et aussi dans celles où la houille est à très bas prix. Ils sont surtout en usage en Angleterre.

Les réactions chimiques qui se passent pendant le raffinage sont les mêmes dans chacun des appareils dont il vient d'être question, seulement elles marchent avec plus de rapidité dans les convertisseurs que dans les petits foyers et les fours à réverbère.

Le fer est transformé en protoxyde par l'oxygène de l'air et scorifié par l'acide silicique du revêtement du four ou par des corps siliceux ajoutés. Indépendamment du fer, du nickel et du cuivre sont aussi convertis en protoxydes dans une certaine mesure. Avec le sulfure de fer non encore décomposé, le protoxyde de nickel donne naissance à du protoxyde de fer et à du sulfure de nickel. Le protoxyde de cuivre se décompose avec du sulfure de cuivre en cuivre et acide sulfureux, avec du sulfure de fer en sulfure de cuivre, fer, protoxyde de fer et acide sulfureux. Le cuivre séparé enlève au sulfure de fer resté encore indécomposé la quantité de soufre nécessaire pour la formation de sulfure de cuivre, tandis qu'il se sépare une quantité correspondante de fer. Ce dernier passe dans la matte.

On obtient finalement une matte composée de sulfure de cuivre et de sulfure de nickel, qui ne contient plus que des fractions de 1 p. 100 de fer.

Raffinage de la matte au petit foyer.

Le petit foyer est disposé de la même manière que celui dont on se sert pour l'affinage du cuivre (voy. t. I, p. 153). Il représente une cavité, se rapprochant de la forme hémisphérique, creusée dans de la poudre de quartz ou de grès et au-dessus de laquelle se trouve une hotte. Il contient, suivant sa grandeur, 80 à 260 kilogr. de matte. Devant le petit foyer se trouve ordinairement un petit bassin dans lequel se rassemble la scorie s'écoulant du foyer. La matte de nickel et de cuivre est écoulée, par un trou dont le petit foyer est muni dans sa partie la plus basse, dans une cavité pratiquée devant le foyer ou bien elle est enlevée de ce dernier après sa solidification. On donne à la tuyère qui se trouve dans la paroi postérieure du foyer une inclinaison de 22 à 32°.

A Isabellenhütte, près Dillenburg ¹, le petit foyer en grès pulvérisé avait 36 cm. de diamètre et 24 cm. de profondeur. La charge s'élevait à 85 kilogr. de matte. Le vent était amené par une tuyère en cuivre de 22° d'inclinaison. La pression du vent s'élevait à 30 mm. de mercure.

Lorsque le foyer avait été convenablement réchauffé au moyen d'un feu de

¹ Schnabel, *loc. cit.*

charbon de bois, la matte concentrée était fondue sur du coke. Au bout de 1 heure $\frac{3}{4}$, la fusion était terminée. On retirait alors le combustible du foyer, et lorsque la scorie flottant à la surface de la matte avait été refroidie par le vent et s'était solidifiée on l'enlevait. On ajoutait ensuite de nouveau combustible et l'on soufflait jusqu'à ce qu'il se fût reformé une certaine quantité de scorie, que l'on enlevait de la même manière. On reconnaissait que le fer était éliminé de la matte, lorsque la scorie solidifiée offrait l'éclat de l'émail, ce qui arrivait ordinairement $\frac{3}{4}$ d'heure après que la fusion était achevée. Le traitement d'une charge durait 2 heures $\frac{1}{2}$. Le vent étant arrêté, la matte de cuivre et de nickel était percée dans une cavité pratiquée dans le sol de l'usine et garnie de brasque, et elle était ainsi obtenue sous forme de plaques de 1 m. 30 de longueur, 30 cm. de largeur et 5 cm. d'épaisseur. En 24 heures, on raffinait en moyenne 675 kilogr. de matte. De 100 kilogr. de matte concentrée (tenant 28 à 32 p. 100 de nickel et 34 à 49 p. 100 de cuivre), on retirait 62 kilogr. de matte de cuivre et de nickel avec 39 à 42 p. 100 de nickel et 40 à 42 p. 100 de cuivre. Pour préparer 100 kilogr. de matte de cuivre et de nickel on consommait 72 kilogr. de coke. Le service du petit foyer exigeait 2 heures.

La composition élémentaire de la matte de nickel et de cuivre est mise en évidence par les analyses suivantes, dues à *Fresenius* :

| | I. | II. | III. |
|---------------------|-------|-------|-------|
| Cuivre | 42,84 | 44,70 | 40,72 |
| Nickel | 40,97 | 39,68 | 42,38 |
| Cobalt | 0,26 | 0,64 | 0,78 |
| Fer | 0,23 | 0,20 | 0,48 |
| Antimoine | 0,04 | 0,90 | 1,22 |
| Arsenic. | 0,16 | 0,07 | 0,04 |
| Soufre. | 15,19 | 13,55 | 13,95 |
| Résidu. | 0,04 | 0,02 | 0,14 |

Cette matte représente un mélange de sulfures métalliques et de métaux (avec des arséniures et des antimoniures).

Comme on le voit, le fer a été éliminé de la matte jusqu'à des fractions de un pour cent.

Il n'est pas convenable d'éliminer de la matte ces dernières portions de fer, parce qu'il se scorifierait de grandes quantités de nickel.

Il est aussi resté dans la matte de nickel et de cuivre de grandes quantités d'antimoine et d'arsenic.

La scorie du raffinage contient du nickel partie combiné chimiquement, partie mélangé mécaniquement, à cause de son poids spécifique élevé.

La composition d'une pareille scorie d'Aurorahütte, près Gladenbach, où le raffinage était pratiqué de la même manière qu'à Dillenburg, est mise en évidence par l'analyse suivante, due à *Ebermayer* ¹ :

| | |
|----------------------------|--------|
| Acide silicique | 36,291 |
| Alumine | 10,710 |
| Protoxyde de fer. | 48,690 |
| Bioxyde de cuivre. | 1,074 |

¹ Schnabel, *loc. cit.*

| | |
|-------------------------------|--------|
| Protoxyde de nickel | 2,142 |
| Protoxyde de cobalt | 0,262 |
| Magnésie. | 0,309 |
| Chaux | 0.680 |
| Alcalis | traces |

La perte en métal au raffinage au petit foyer s'élevait, à Isabellenhütte, à 49 p. 100 de cuivre et 4,9 p. 100 de nickel. Ces métaux se retrouvaient en majeure partie dans la scorie, qui était ajoutée lors de la fusion du minerai.

A Klefva, en Suède ¹, on chargeait environ 250 kilogr. de matte dans un petit foyer fait en sable quartzeux. La tuyère avait une inclinaison de 32°. Pour scorifier le fer, on répandait de temps en temps du sable quartzeux sur le bain métallique. Comme combustible, on se servait de charbon de bois. La matte raffinée offrait la composition suivante :

| | |
|------------------|-------|
| Nickel | 61,06 |
| Cuivre. | 30,73 |
| Soufre | 7,79 |
| Fer. | 0,42 |

A l'usine à nickel de Ringerick ², en Norvège, on affinait au petit foyer une matte pauvre, ne contenant que 10 à 12 p. 100 de nickel et 7 à 10 p. 100 de cuivre, et l'on obtenait une matte (matte raffinée) qui contenait du fer en quantité telle qu'elle devait subir une nouvelle purification, laquelle était pratiquée dans des fours à réverbère. La matte raffinée au petit foyer contenait :

| | |
|------------------|----------------|
| Nickel | 40 à 50 p. 100 |
| Cuivre | 20 » 30 » |
| Fer. | 6 » 10 » |
| Soufre. | 20 » 22 » |

Raffinage de la matte au four à réverbère.

Les fours à réverbère de raffinage sont disposés comme les fours à réverbère anglais employés pour la concentration des mattes de cuivre. La sole est en quartz.

Pour scorifier le fer, on ajoute du quartz. On ajoute également du spath pesant (sulfate de baryum).

D'après *Schweder* (loc. cit.), l'acide silicique doit, en donnant naissance à du silicate de baryum, expulser du sulfate de baryum son acide sulfurique, qui se dédouble en acide sulfureux et oxygène. L'oxygène ainsi mis en liberté exercerait une action oxydante particulièrement énergique sur le sulfure de fer. Comme l'oxydation est moins énergique dans le four à réverbère que dans le petit foyer et le convertisseur, on obtient fréquemment une matte raffinée, qui contient encore 2,5 à 3 p. 100 de fer, dans lequel cas il faut répéter l'opération. En outre, l'arsenic et l'antimoine ne se laissent pas aussi bien éliminer que par le traitement au petit foyer et surtout au convertisseur.

Comme lors du rôtissage de la matte de cuivre, on donne d'abord une tempé-

¹ Balling, loc. cit.

² Schweder, loc. cit.

rature peu élevée, de façon à produire un grillage de la matte, et ensuite, en ajoutant du quartz, on augmente la température.

Le procédé est en usage en Angleterre et sur le Continent.

En Angleterre ¹, il comprend deux opérations; il a été déjà parlé de la première à propos de la concentration de la matte de nickel brute, laquelle fournit une matte concentrée avec 2,5 à 3 p. 100 de fer. La seconde opération (le raffinage proprement dit) est effectuée exactement comme la première (d'après les principes du rôlissage des mattes de cuivre) et elle donne une matte avec 0,50 à 0,75 p. 100 de fer. La teneur en soufre de cette matte raffinée doit s'élever à 16 p. 100 au moins, afin que l'on puisse encore lui faire subir la pulvérisation nécessaire pour son grillage à mort. La durée de chaque opération est de 8 heures. On traite par jour dans un four 2 tonnes de matte avec 2 tonnes de charbon.

La scorie, qui contient encore 2 à 2,5 p. 100 de nickel, est ajoutée lors de la première fonte.

A l'usine de Ringerick en Norvège, la matte affinée au petit foyer et contenant 40 à 50 p. 100 de nickel, 20 à 30 p. 100 de cuivre et 6 à 10 p. 100 de fer était autrefois raffinée dans des fours à réverbère. Pour 100 kilogr. de matte affinée on ajoutait 45 à 60 kilogr. de spath pesant et 20 à 30 kilogr. de sable. On prolongeait le chauffage jusqu'à cessation de dégagement de bulles (d'acide sulfureux). La scorie était ensuite retirée et la matte raffinée écoulee.

En fondant la matte raffinée avec un mélange de salpêtre et de sel de soude (dans des creusets ou des fours à réverbère), on obtiendrait, suivant *Wagner*, une matte presque exempte de fer. Une matte contenant 25,32 p. 100 Ni, 37,65 p. 100 Cu, 10,58 p. 100 Fe et 26,45 p. 100 S donna, par fusion avec 15 p. 100 d'un mélange de salpêtre et de sel de soude, une matte avec 40,93 p. 100 de nickel, 58,64 p. 100 de cuivre, 0,25 p. 100 de fer et 0,18 p. 100 de soufre. Mais, pour des raisons économiques, ce procédé ne semble pas avoir trouvé emploi.

Raffinage de la matte au convertisseur.

Les convertisseurs sont disposés de la même manière que ceux en usage pour le soufflage de la matte de cuivre (t. I, p. 142 et suiv.) et sont pourvus comme eux d'un revêtement de quartz. Les ouvertures pour l'introduction du vent doivent se trouver latéralement à une certaine distance du fond. Si l'on voulait insuffler le vent par le fond du convertisseur, la matte de nickel et de cuivre accumulée sur cette partie de l'appareil ne tarderait pas à se solidifier. La matte est écoulee directement, du four où elle est produite, dans le convertisseur où elle est préalablement refondue dans un cubilot. La charge du convertisseur s'élève à 1 tonne environ, la pression du vent à 400 mm. de mercure. Pendant le soufflage, on ajoute du sable quartzeux pour scorifier le fer et ménager le revêtement. La durée du soufflage dépend de la teneur en fer de la matte; elle est de 25 minutes à 1 heure 1/2.

Avec une matte contenant 36 p. 100 de fer, le soufflage dure (à l'usine près du Håvre) 1 heure 20 minutes. Lorsque la teneur en fer de la matte est descendue à 0,5 p. 100, on arrête le soufflage et on écoule la matte. La scorie résultant de ce traitement est peu fluide et elle contient 2 à 15 p. 100 de nickel et environ

¹ Levat, *Annales des Mines*, 1892, livr. 2, p. 141-224.

2 p. 100 de cuivre partie combinés à de l'acide silicique, partie enfermés mécaniquement.

La matte brute traitée au convertisseur à Sudbury (Canada) contient 16 à 25 p. 100 de nickel, 20 à 27 p. 100 de cuivre et 25 à 35 p. 100 de fer. La matte doit contenir encore une certaine quantité de soufre (16 p. 100), afin qu'elle puisse être facilement pulvérisée lors du grillage subséquent.

[*Edwards*¹ a donné récemment sur la *conduite du raffinage de la matte au convertisseur*, tel qu'il est pratiqué dans le district de Sudbury, et sur les phénomènes qui l'accompagnent les indications suivantes.

Le convertisseur employé dans le district de Sudbury est celui de *Manhès*, avec revêtement intérieur d'argile et de quartz. L'appareil a une hauteur de 1 m. 85 et un diamètre de 1 m. 72, et il est muni de 12 buses de 19 mm. de diamètre. Pourvu d'un revêtement neuf, il contient 1 tonne 1/2, tandis qu'il peut contenir 3 tonnes lorsque le revêtement est en majeure partie rongé. Lorsqu'il en est ainsi, ce qui a lieu après le traitement de 5 à 7 charges, on applique un nouveau revêtement d'argile et de quartz, sans enlever ce qui reste de l'ancien.

Lorsque le convertisseur a été rempli avec la matte à affiner, on le roule sous une hotte débouchant dans une cheminée et au moyen d'un tuyau en cuir on le met en communication avec la soufflerie. On souffle d'abord le vent avec une pression de 5 livres (1 livre = 453 gr. 6) par pouce carré (= 6 cm. carrés). On voit alors jaillir de l'ouverture du convertisseur une magnifique projection d'éclincelles, sans accompagnement d'une flamme ou d'une fumée de quelque importance. Cette projection offre sa plus grande intensité au début, elle est beaucoup plus vive que plus tard, avec une pression de 7 livres (3 kilogr. 175). Elle dure ordinairement 5 à 10 minutes, mais sa durée peut être plus longue, lorsque la charge contient plus de 70 p. 100 de sulfure de fer. En outre, l'intensité de la projection est d'autant plus grande que la température initiale est plus élevée et que la charge est plus forte. Elle est quelquefois si vive que l'on est obligé de réduire la pression jusqu'à 3,5 livres. On peut aussi placer les buses plus haut, afin de diminuer la résistance à surmonter. On obtient les meilleurs résultats, lorsque la matte se trouve à 76 cm. au-dessus des buses, mais dans quelques cas celles-ci doivent se trouver à une distance beaucoup plus faible de la surface de la matte (25 cm.). Pour calmer le mouvement des masses, on peut aussi y ajouter de la matte froide, jusque dans la proportion de 30 p. 100, quantité qui est fondue par la chaleur dégagée.

Dans la seconde période de l'opération, on voit apparaître une flamme et une fumée blanche. La pression est élevée à 7 livres par pouce carré et les buses sont enfoncées dans la matte aussi profondément que possible. La température de la charge commence maintenant à monter rapidement et une partie du soufre semble se dégager sous forme d'acide sulfurique, tandis que lorsque la température a atteint son maximum ou qu'elle ne monte plus que peu la quantité de l'acide sulfurique semble diminuer ou disparaître tout à fait. Naturellement, de l'acide sulfureux se dégage en grandes quantités pendant tout le temps que dure l'opération. La flamme est d'abord rouge, mais à mesure que la température s'élève elle devient bleue ou verte, suivant la température et le volume de la charge. L'apparition et la couleur de la flamme ne permettent de tirer aucune

¹ *Engin. and Mining Journal*, 2 mai 1896 ; *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 13 novembre 1896.

conclusion sur ce qui se passe dans le convertisseur, elles ne permettent que des conclusions négatives. Tant que la flamme est rouge ou qu'elle a un bord rouge et tant que de la fumée blanche est encore mêlée avec la flamme, il y a encore dans le convertisseur de grandes quantités de fer non oxydé; mais comme les deux phénomènes cessent lorsque le processus n'est qu'à moitié achevé, ils ne peuvent pas servir de base pour apprécier le degré d'avancement de l'opération. A mesure que le processus avance, la fumée diminue et finalement cesse tout à fait, tandis que la flamme prend une couleur bleue ou verte transparente, qui persiste jusqu'à la fin. On reconnaît celle-ci principalement à la diminution notable de la température non seulement de la flamme, mais encore des particules qui sont projetées hors du convertisseur, et à l'apparition de ces particules, qui deviennent de plus en plus froides et finalement se présentent sous la forme de fragments conchoïdaux grands comme la main.

Les buses sont alors poussées au-dessus de la surface de la matte et la soufflerie est arrêtée. On abandonne à lui-même le convertisseur pendant quelques minutes afin que la matte et la scorie se séparent, puis l'on vide l'appareil.]

Comme exemple du procédé Bessemer, nous citerons les usines de la Canadian Copper Company, près Sudbury et l'usine du Havre.

La *Canadian Copper Company*¹ possède trois convertisseurs, dont l'un est toujours en activité, pendant que l'autre reçoit un nouveau revêtement, le troisième étant prêt à fonctionner. Dans l'usine de cette société, on traite en 24 heures 25 tonnes de matte, préalablement refondue au cubilot, et l'on obtient environ 15 tonnes de matte raffinée. Le fer est ainsi presque complètement éliminé, tandis que la teneur en nickel est portée à 40 p. 100 et celle en cuivre à 45 p. 100. La teneur en soufre est réduite à 5-15 p. 100. La matte raffinée sortant du convertisseur est coulée en plaques de 76 mm. d'épaisseur et 914 mm. de côté; elle contient en moyenne :

| | |
|------------------|--------------|
| Cuivre | 43,36 p. 100 |
| Nickel | 39,96 » |
| Fer. | 0,30 » |
| Soufre | 13,76 » |

On y trouve, en outre, par tonne, 7 onces d'argent, 0,1 à 0,2 once d'or et 0,5 once de platine.

A l'*usine du Havre*², les convertisseurs contiennent chacun 1 tonne de matte. La pression du vent s'élève à 400 mm. de mercure. Dès que l'on a atteint la température nécessaire, on ajoute du sable quartzeux, afin de scorifier le fer. Si la teneur en fer de la matte ne dépasse pas 36 p. 100, l'opération est terminée au bout de 80 minutes.

Si la teneur de la matte en fer est plus élevée, il est nécessaire, au bout de 25 minutes, d'écouler la scorie et de continuer ensuite le soufflage en ajoutant de nouvelles quantités de sable quartzeux. Dès que l'oxydation du nickel commence, on interrompt l'opération. La matte raffinée contient 0,5 p. 100 de fer. La scorie a une consistance presque pâteuse et elle renferme 14 à 25 p. 100 de nickel, en majeure partie sous forme de particules enfermées mécaniquement dans sa masse. Une partie de ce nickel se rassemble en un régule au fond de la

¹ T. Ulke, *The mineral Industry*, 1894, p. 460.

² *The mineral Industry*, 1894, p. 466.

marmite à scorie et peut être ainsi récupérée. La scorie est ajoutée lors de la fonte de minerais.

Les tentatives qui ont été faites pour séparer, en continuant le soufflage, le nickel à l'état métallique de la matte dépouillée de fer, sont restées stériles, parce que le nickel, jusqu'à un certain degré, s'oxyde encore plus facilement que le soufre et parce que la température dégagée par l'oxydation du soufre ne suffit pas pour liquéfier et maintenir à l'état liquide le nickel difficilement fusible.

[En traitant un minerai riche en cuivre (8 p. 100), on a obtenu au convertisseur, suivant *Edwards* (loc. cit.), un alliage qui contenait 76 p. 100 de cuivre et 15 p. 100 de nickel; un autre minerai un peu différent a donné un alliage renfermant 68 p. 100 Cu et 28 p. 100 Ni. Des expériences effectuées avec soin avec des minerais analogues donnent à penser qu'avec certaines modifications on pourrait obtenir des alliages formés de moitié de nickel et moitié de cuivre ou de deux parties de cuivre et une de nickel. La principale modification à apporter serait de donner au convertisseur une plus grande capacité, de façon qu'il puisse contenir des charges de 5 tonnes. On obtiendrait alors une plus grande quantité de chaleur et par suite la température nécessaire pour la fusion du nickel.]

b. Traitement de la matte de nickel brute sans cuivre pour matte de nickel.

Si la matte de nickel brute est exempte de cuivre ou n'en contient que de très petites quantités, il n'y a qu'à en éliminer le fer avec une quantité équivalente de soufre. Dans ce cas, son traitement est identique avec celui de la matte de nickel brute cuprifère pour matte de nickel et de cuivre. Elle est soumise, de la même manière que la matte brute cuprifère, à une fusion oxydante dans des petits foyers, des fours à réverbère ou des convertisseurs, et, si c'est nécessaire, elle est aussi concentrée, de la même manière que la matte sans cuivre, avant la fusion oxydante.

Les processus chimiques, dans le traitement de la matte sans cuivre sont également les mêmes que dans celui de la matte cuprifère, avec cette seule différence que les différentes réactions du cuivre mentionnées précédemment font défaut.

Comme les minerais de nickel sulfurés ne sont que rarement exempts de cuivre, le raffinage de la matte de nickel brute sans cuivre ne se présente que rarement. En Europe, l'opération est actuellement pratiquée en fours à réverbère d'après la méthode par rôtissage. Elle a déjà été décrite pour la matte de nickel et de cuivre à la page 517, où il nous suffira de renvoyer. La matte produite contient en grande moyenne 75 p. 100 de nickel, 24 p. 100 de soufre, 0,5 p. 100 de fer et 1,5 p. 100 d'autres impuretés.

3. Traitement de la matte de nickel et de cuivre pour alliages de cuivre et de nickel.

Le traitement de la matte de nickel et de cuivre pour alliages de cuivre et de nickel consiste à la soumettre d'abord à un grillage oxydant, afin de transformer le nickel et le cuivre en oxydes, et ensuite à réduire le mélange des oxydes par fusion ou chauffage sans fusion en un alliage de cuivre et de nickel.

Grillage de la matte de cuivre et de nickel.

La matte de cuivre et de nickel doit être grillée à mort. Dans ce but, elle est

pulvérisée aussi finement que possible et ensuite soumise à un double grillage en fours à réverbère. Au deuxième grillage, on ajoute fréquemment un agent oxydant (salpêtre).

Comme fours de grillage, on emploie aussi bien des fours à pelletage continu que des fours à râbles.

A Klefva, en Suède¹, on se servait d'un four à pelletage continu avec sole inclinée, qui contenait quatre charges de chacune 126 kilogr.

A Gladenbach² (Hesse-Nassau), on employait un four à sole rectangulaire de 4,2 m. carrés de surface, avec une seule porte de travail et deux rampants. La plus grande distance entre la voûte et la sole était de 36 cm. La charge s'élevait à 200 kilogr.

Par le premier grillage, le soufre est éliminé jusqu'à 1 p. 100. La matte grillée est pulvérisée et grillée de nouveau, jusqu'à l'élimination totale du soufre.

Le premier grillage dure 6 à 12 heures, le second 6 à 8 heures.

La dépense en combustible (houille) par tonne de matte raffinée, s'élève d'après *Leval*, à 5/6 de tonne pour le premier grillage et 1/5 de tonne pour le second.

On obtient comme produit du grillage un mélange de bioxyde de cuivre et de protoxyde de nickel, qui, suivant la teneur en cuivre, a une couleur variant du gris foncé au noir.

A Aurorahütte, près Gladenbach³, 200 kilogr. de poudre de matte étaient étendus sur la sole en une couche épaisse de 2,5 à 3 cm. et grillés pendant 12 heures, durant lesquelles la poudre était continuellement râblée et retournée de temps en temps. Afin d'empêcher les masses de s'agglomérer, la température était maintenue basse au début du grillage et pas élevée au-delà du rouge sombre, tandis que à la fin elle était portée au rouge clair. Par ce premier grillage, le soufre était éliminé jusqu'à 0,75 p. 100.

La masse grillée était pulvérisée et ensuite soumise, avec addition de salpêtre et de sel de soude, à un grillage de huit heures dans le même four. Au début du grillage, la température était portée au rouge clair, mais dans la dernière partie elle était élevée au rouge blanc, afin de décomposer complètement les sulfates formés. Dans ce deuxième grillage, l'antimoine et l'arsenic étaient, par l'influence du salpêtre et du sel de soude, transformés en antimoniates et arséniates, qu'on éliminait de la masse grillée par lixiviation avant tout autre traitement.

A Klefva⁴, en Suède, le grillage avait lieu dans un four à pelletage continu avec sole inclinée, dans lequel étaient chargés 4 postes de chacun 126 kilogr. Comme combustible on se servait de bois. On retirait un poste (126 kilogr.) toutes les quatre heures lors du premier grillage et toutes les huit heures lors du second.

A l'usine à nickel de Ringerinck, en Norvège⁵, le soufre était éliminé par le premier grillage jusqu'à 2,4 p. 100.

Au second grillage, on ajoutait à la matte grillée une fois 10 p. 100 de son poids en sel de soude calciné et 5 p. 100 de salpêtre. Les sels ainsi formés étaient éliminés du produit du grillage par lixiviation avec de l'eau.

D'après *Leval* (loc. cit.), la matte raffinée est, dans les nouvelles usines de

¹ Balling, *loc. cit.*

² Schnabel, *loc. cit.*

³ Schnabel, *Preuss. Ministerialzeitschrift*, 1866, p. 137.

⁴ Balling, *loc. cit.*

⁵ Schweder, *loc. cit.*

l'Angleterre et du continent, grillée à mort en deux opérations. Par la première opération, le soufre est éliminé jusqu'à 1 p. 100, tandis que, après la seconde opération, c'est tout au plus s'il en reste encore 0,004 p. 100.

La première opération est effectuée dans un four à pelletage continu de 10 m. de longueur et 2 m. 50 de largeur, avec quatre portes de travail sur l'un des longs côtés. La matte, broyée à l'aide de cylindres, est introduite dans le four par charges de 800 kilogr. et étendue sur la sole en une couche de 5 cm. d'épaisseur. Au début, la température n'est élevée qu'au rouge sombre, afin d'éviter l'agglomération des masses, mais à la fin du grillage elle est portée au rouge clair. La matte grillée est retirée au pont de chauffe. Le grillage dure 6 heures avec une matte contenant du cuivre et du nickel et 8 heures avec des mattes sans cuivre, parce que le sulfure de nickel se décompose plus difficilement que le sulfure de cuivre. La quantité passée en 24 heures s'élève par suite à 2400 ou 1800 kilogr. de matte, avec une dépense en combustible de 2000 kilogr. de houille flambante. Le service du four exige 3 hommes par jour.

La matte grillée, qui contient encore 1 p. 100 de soufre provenant des sulfures et des sulfates basiques indécomposés, est pulvérisée aussi finement que possible au moyen de cylindres, puis tamisée et ensuite soumise à un second grillage dans un four aussi large que le four à pelletage continu dont il a été question précédemment, mais beaucoup plus court. La charge s'élève à 500 kilogr. de matte, qui sont grillés à mort au rouge clair en 6 heures. La consommation de charbon s'élève en 24 heures à 3 tonnes. Le service du four exige 2 hommes par jour.

L'oxyde ne doit pas contenir plus de 0,004 p. 100 de soufre. Lorsqu'il renferme du cuivre, il présente une couleur noire ; en l'absence de cuivre, sa couleur est gris-verdâtre.

Réduction de la matte de cuivre et de nickel grillée à mort en alliages de cuivre et de nickel.

Le mélange de bioxyde de cuivre et de protoxyde de nickel produit par le grillage est réduit en un alliage de cuivre et de nickel.

La réduction peut être effectuée de façon à produire par un chauffage sans fusion un alliage sous forme de poudre ou de cubes ou à obtenir l'alliage à l'état fondu.

Le protoxyde de nickel est réduit dès la température du rouge intense, température à laquelle il ne fond pas encore. Le bioxyde de cuivre est réduit à une température encore plus basse.

La préparation de la poudre et des cubes a lieu dans des fours à moufles, des creusets ou des tubes, tandis que celle de l'alliage fondu se fait dans des fours à cuve.

Pour préparer la poudre, on entasse dans un creuset de graphite le mélange des oxydes additionné de charbon de bois ; pour préparer les cubes, on mélange les oxydes avec des matières agglutinantes contenant du carbone (farine, sucre brut, sirop) et de l'eau et l'on pétrit le tout en une pâte ferme, avec laquelle on fait des tourteaux aplatis ; on dessèche ces derniers, puis on les découpe en cubes de 10 à 15 cm. de côté. Ces cubes sont calcinés avec de la poudre de charbon de bois dans des creusets ou des tubes.

Pour préparer l'alliage fondu, on fond les oxydes avec du charbon de bois dans un petit four à cuve.

A Klefva en Suède ¹, le mélange des oxydes était réduit à l'état d'alliage pulvérulent dans des creusets de graphite par charges de 8,5 kilogr. Les creusets étaient chauffés pendant 12 heures dans un fourneau à vent, qui en contenait 8 à 12. L'alliage obtenu offrait la composition suivante :

| | I. | II. |
|------------------|-------|-------|
| Nickel | 60,25 | 66,46 |
| Cuivre | 38,85 | 32,33 |
| Fer. | 0,64 | 0,70 |
| Soufre. | — | 0,08 |

Cet alliage pulvérulent était livré au commerce.

A l'usine à nickel de Ringerinck, le mélange d'oxyde humide était mélangé avec du sucre brut, moulé en cubes, desséché, puis chargé dans des creusets avec des couches alternantes de poudre de charbon de bois et chauffé jusqu'au rouge blanc pendant 5 heures. Les cubes obtenus étaient vidés dans une caisse en fer, où on les laissait refroidir; ils étaient ensuite séparés du charbon par tamisage et finalement polis avec de l'eau dans un tambour rotatif.

A Victoriähütte, en Silésie ², le mélange des oxydes était pétri avec de la farine de froment et de l'eau ; la pâte obtenue était étendue sur une plaque de cuivre, puis coupée en cubes et desséchée. Les cubes chargés avec des couches alternantes de poudre de charbon de bois étaient réduits dans des creusets de graphite, qui étaient placés dans un fourneau à vent. Dans le four, les creusets étaient entourés de coke incandescent

(Pour la réduction des oxydes dans des mouffles, voy. p. 528.)

La réduction des oxydes dans des fours à cuve était autrefois pratiquée à Aurorahütte, près Gladenbach (Hesse-Nassau), et parfois aussi à Klefva, en Suède. A Aurorahütte ³, le four, qui était à creuset, avait 60 cm. de hauteur, 40 cm. de profondeur et 45 cm. de largeur. Le creuset était garni d'une brasque légère ($\frac{4}{5}$ à 5 volumes de charbon de bois et 1 volume d'argile). Le vent était soufflé par une tuyère placée dans la paroi postérieure du four sous une inclinaison moyenne de 45°; sa pression s'élevait à 32 mm. de mercure. Comme combustible et agent de réduction, on employait du charbon de bois. Aussitôt qu'une charge de 80 à 100 kilogr. d'oxyde était fondue, l'alliage et la scorie étaient percés dans un bassin de coulée. Après avoir retiré la scorie, on enlevait l'alliage sous forme de disques, que l'on cassait en morceaux lorsqu'ils étaient encore rouges. Avec 100 kilogr. d'oxydes, on obtenait 35 à 38 kilogr. d'alliage.

Aux dépens de l'argile de la brasque et de la matière des parois du four, il se formait avec une partie des oxydes une scorie facilement fusible, qui protégeait l'alliage contre l'action oxydante du vent de la soufflerie. La scorie contenait de grandes quantités de cuivre et de nickel. Elle devait être traitée pour alliage de cuivre et de nickel. La perte en métaux s'élevait à 1,35 p. 100 de nickel et 8,22 p. 100 de cuivre.

Avec une matte raffinée, qui non grillée offrait la composition suivante :

| | |
|------------------|-------|
| Nickel | 32,59 |
| Cuivre. | 52,00 |

¹ Balling, *loc. cit.*

² *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1877, p. 300 ; 1878, p. 245.

³ Schnabel, *loc. cit.*

| | |
|--------------------------------|-------|
| Fer | 0,41 |
| Soufre | 17,71 |
| Arsenic et antimoine | 0,11 |

on obtint un alliage qui contenait :

| | |
|------------------|-------|
| Cuivre. | 59,50 |
| Nickel | 39,95 |
| Fer | 0,64 |

Avec une matte, qui non grillée était composée comme il suit :

| | |
|-------------------------------|-------------|
| Nickel et cobalt | 37,5 p. 100 |
| Cuivre | 48,5 » |
| Arsenic et antimoine. | traces |
| Soufre | 13,3 » |

on obtint un alliage composé de :

| | |
|-----------------|--------------|
| Nickel. | 45,06 p. 100 |
| Cuivre. | 53,44 » |

4. Traitement de la matte cuprifère raffinée (matte de nickel et de cuivre) pour matte de nickel sans cuivre.

Si la matte de nickel et de cuivre doit être traitée pour protoxyde de nickel ou nickel, il faut d'abord la transformer en une matte de nickel sans cuivre par élimination de ce dernier. La matte sans cuivre est ensuite traitée de la même manière que la matte de nickel raffinée (sans cuivre).

On élimine le cuivre en fondant la matte avec du sulfate de sodium et du charbon. Dans ce cas, le fer qui peut encore être présent est aussi éliminé. La matte à décuivrer peut par suite contenir du fer dans une certaine proportion. Une matte brute non raffinée avec une teneur en fer pas trop élevée peut donc aussi être traitée de cette manière.

Si la matte ne contient que de faibles quantités de cuivre, celui-ci peut, au moyen d'un grillage chlorurant, être transformé en bichlorure de cuivre, sel qui peut être dissous par lixiviation avec de l'eau.

L'élimination du cuivre de la matte par fusion de celle-ci avec du sel de Glauber et du charbon est basée sur la réaction suivante : Le sulfure de sodium résultant de la décomposition du sel de Glauber par le charbon s'unit avec les sulfures de cuivre et de fer en donnant naissance à une matte facilement fusible, tandis que le sulfure de nickel ne passe dans celle-ci qu'en faible quantité. Cette matte est spécifiquement plus légère que la matte contenant du sulfure de nickel et c'est pour cela qu'elle se sépare pendant le refroidissement de cette dernière. Pour éliminer le fer et le cuivre qui se trouvent encore dans la matte de nickel obtenue, on fond également celle-ci avec du sulfate de sodium et du charbon. On laisse la matte de cuivre, fer, sodium et nickel se décomposer à l'air et ensuite on la fond avec la matte de nickel (matte brute) résultant de la fonte des minerais et du charbon, et l'on rassemble ainsi le nickel des deux mattes dans une nouvelle matte. En fondant cette dernière avec du sulfate de sodium et du charbon, on obtient d'une part une matte de nickel formée principalement de sulfure de nickel et d'autre part une matte de cuivre, fer et sodium. En répétant un certain nombre de fois les opérations en question, on obtient finalement tout

le nickel dans une matte formée de sulfure de nickel pur. Cette matte est transformée en protoxyde de nickel par grillage oxydant et l'oxyde obtenu est livré tel quel au commerce ou réduit en nickel.

Lors de l'élimination du cuivre de la matte de nickel par *grillage chlorurant*, on cherche à transformer autant que possible le cuivre en bichlorure, qui est soluble dans l'eau. On dissout les combinaisons chlorées par lixiviation avec de l'eau et l'on fond le résidu, qui se compose avec la matte de nickel raffinée de protoxyde de nickel et avec la matte brute des oxydes du nickel et du fer, avec du sulfure de sodium, du sable et du charbon de bois, et l'on obtient une matte de nickel pure, qui est grillée à mort. Le protoxyde de nickel obtenu est réduit en nickel.

Mais ce procédé, proposé par *Emmens*, n'est applicable que lorsque la teneur en cuivre de la matte est très faible. Ainsi, par exemple, d'après les expériences de *Youngwood*¹, avec une matte à 20 p. 100 de cuivre une grande quantité de cuivre n'est pas chlorurée et est par suite soustraite à la dissolution par l'eau.

On a aussi proposé², d'éliminer le cuivre de la matte contenant du fer et du cuivre par traitement de celle-ci dans des convertisseurs avec revêtement basique ou de coke. Le fer est ainsi scorifié tout d'abord et ensuite le nickel, tandis que le cuivre se sépare le dernier à l'état métallique. La scorie de nickel est écoulée du convertisseur séparément de la scorie de fer et traitée pour nickel par voie sèche ou voie humide. L'opération est effectuée en deux périodes avec additions de fondants et d'agents scorifiants. Dans la première période, comme dans le mode actuel de traitement de la matte de fer, cuivre et nickel, le fer est scorifié et l'on obtient une matte de cuivre et de nickel sans fer. Dans la seconde période le nickel est scorifié et le cuivre séparé à l'état de métal. Il n'a rien été publié relativement à l'application de ce procédé.

Le traitement de la matte de nickel cuprifère par le sulfate de sodium et le charbon est pratiqué dans les usines de la *Orford Copper Company*, près Constable Hook (New-Jersey), dans les environs de New-York. Le procédé a été indiqué et appliqué par le directeur de cette société, *John L. Thomsen*, et par *Charles Bartlett*³. Comme il est tenu secret, il n'en a été publié que des relations incomplètes. La matte de nickel brute ou mieux encore la matte de nickel concentrée est fondue avec du sulfate de sodium et du coke dans un petit four à cuve ; le sulfate de sodium est alors réduit en sulfure, qui forme avec les sulfures de cuivre et de fer les combinaisons facilement fusibles dont il a été question. Les produits sont percés dans un bassin, au fond duquel le sulfure de nickel spécifiquement plus lourd se rassemble seulement avec de petites quantités de sulfure de cuivre et de sulfure de fer, tandis que la majeure partie de ces derniers sulfures, avec du sulfure de sodium (d'après d'autres avec de la soude caustique), se déposent par dessus et peuvent, après la solidification, en être facilement séparés. Le sulfure de nickel débarrassé des couches supérieures (*tops*) et contenant encore du fer et du cuivre, est de nouveau soumis au même traitement, afin d'éliminer ces derniers métaux ; on obtient ainsi de nouvelles couches supérieures et du sulfure de nickel exempt de fer et de cuivre. Lorsqu'on a laissé les couches supérieures se

¹ *The Mineral-Industry*, 1894, p. 463.

² V. Ehrenwerth, *Das Berg- und Hüttenwesen auf der Weltausstellung in Chicago*, Wien 1895.

³ *The Mineral-Industry*, 1892, p. 357 ; John L. Thomsen, American patent n° 489882, 10 janv. 1893.

décomposer à l'air pendant un certain temps, on les fond avec de la matte de nickel brute et du coke, ce qui donne encore une matte riche en nickel et la combinaison de cuivre, fer, sodium et soufre facilement fusible dont il a été déjà question.

En répétant un certain nombre de fois ces opérations, on obtient une matte de nickel assez pure. Celle-ci est oxydée et ensuite fondue avec addition de sable pour une matte de nickel très riche et très pure (les appareils de fusion ne sont pas indiqués).

Ce procédé donne d'excellents résultats, mais il paraît compliqué et coûteux.

Pour éliminer le cuivre des mattes au moyen du grillage chlorurant, on dépouille d'abord celles-ci de la majeure partie de leur fer par le procédé au convertisseur. Lors du grillage chlorurant qui suit, on injecte de la vapeur d'eau. Le bichlorure de cuivre ainsi formé est éliminé de la matte grillée par lixiviation avec de l'eau. Le résidu se compose de protoxyde de nickel mélangé d'une certaine quantité de peroxyde de fer. Il est fondu pour matte de nickel pure avec du sulfure de sodium, du sable et du charbon de bois.

5. Traitement de la matte de nickel raffinée ou de la matte de nickel sans cuivre pour protoxyde de nickel ou nickel brut.

Le traitement de la matte de nickel pour nickel brut a lieu de la même manière que celui de la matte de nickel et de cuivre pour alliage de cuivre et de nickel. Il consiste en un grillage à mort de la matte de nickel et en une réduction subséquente en nickel du protoxyde de nickel résultant du grillage.

Le grillage à mort de la matte de nickel étant effectué de la même manière et dans les mêmes appareils que celui de la matte de nickel et de cuivre, nous nous bornerons à renvoyer à ce qui a été dit pour cette dernière.

Dans un grand nombre de cas, le protoxyde de nickel est livré tel quel au commerce. La composition de deux sortes différentes d'oxydes de nickel de minerais ou de mattes du Canada est mise en évidence par les analyses suivantes :

| | Protoxyde de nickel ordinaire. | Protoxyde de nickel première qualité. |
|--|--------------------------------|---------------------------------------|
| Protoxyde de nickel (+ protoxyde de cobalt). | 97,50 p. 100 | 98,74 p. 100 |
| Bioxyde de cuivre. | 0,40 » | 0,30 » |
| Peroxyde de fer. | 1,50 » | 0,70 » |
| Arsenic | 0,30 » | 0,04 » |
| Soufre | 0,03 » | 0,02 » |
| Acide silicique | 0,30 » | 0,20 » |

La réduction du protoxyde de nickel en nickel a lieu également de la même manière que la réduction du mélange de bioxyde de cuivre et du protoxyde de nickel en alliage de cuivre et de nickel.

Le protoxyde de nickel est, comme il a été dit précédemment, mélangé avec des corps contenant du carbone (farine, sirop, sucre, etc.) et réduit avec du charbon de bois au-dessous du point de fusion du nickel; dans ce cas, le métal est obtenu sous la forme d'une masse spongieuse ou pulvérulente. On peut aussi réduire l'oxyde avec des corps contenant du carbone à une température supérieure au point de fusion du métal et en ajoutant une petite quantité d'agents scorifiants;

on obtient alors le nickel à l'état fondu et on peut lui donner la forme que l'on désire.

Si le nickel doit être obtenu sous forme spongieuse (en cubes ou en poudre), la réduction est effectuée dans des creusets, des tubes ou des mouffles.

La réduction en creusets a lieu de la même manière que la réduction du mélange de bioxyde de cuivre et de protoxyde de nickel.

La réduction du protoxyde de nickel dans des tubes en argile réfractaire a été indiquée par *Künzel*¹ et pratiquée au Val Benoit, près Liège. Les tubes sont ouverts aux deux extrémités et ont un diamètre de 20 cm. Ils sont placés verticalement au nombre de 6 dans un four offrant une disposition analogue à celle du four employé à Malbosc pour la liquation de l'antimoine (p. 424). Les tubes sont introduits par des ouvertures ménagées dans la voûte du four, auxquelles correspondent des ouvertures semblables pratiquées dans la sole. Au-dessous de ces dernières ouvertures se trouvent des tubes verticaux en tôle longs de 1 m. 50, formant le prolongement des tubes en argile et sur lesquels reposent ces derniers. Les tubes en tôle servent pour le refroidissement des cubes de nickel formés dans les tubes d'argile et ils reposent de leur côté (par les 3/4 de leur périphérie) sur une plaque de fer. Au commencement du travail, les tubes sont remplis jusqu'à une certaine hauteur avec du charbon menu, sur lequel sont placés les cubes de protoxyde de nickel. Par une ouverture ménagée à la partie inférieure des tubes réfrigérants, on retire de temps en temps une partie du contenu de ces derniers. De cette façon les cubes descendent dans les tubes en argile chauffés et sont finalement retirés à l'état métallique des tubes réfrigérants. L'extraction des cubes a lieu tous les trois quarts d'heure ou toutes les heures. Au Val Benoit, près Liège, on prépare en 24 heures dans un four avec six tubes 500 à 600 kilogr. de nickel, en consommant 900 à 1 000 kilogr. de charbon.

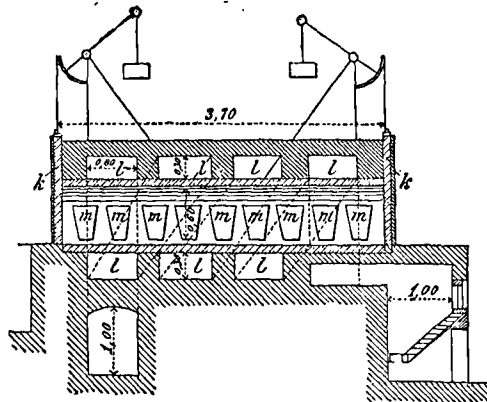


Fig. 336. — Four à moufle à gaz pour la préparation du nickel par réduction de son protoxyde.

Depuis quelque temps, on emploie, d'après *Knut Styffe*², pour la préparation du nickel à l'état spongieux, des fours avec mouffles. Un pareil four contenait 12 mouffles, qui étaient disposés en deux séries superposées et chauffés par un

¹ Kerl, *Metallhüttenkunde*, p. 553.

² *Oesterr. Zeitschrift*, 1894, p. 324.

foyer commun. Le four était muni pour chacune de ces séries d'ouvertures de travail sur les côtés opposés. La température fut élevée jusqu'à 1200° ; à cette température, le nickel réduit s'aggloméra en morceaux, offrant une cohésion suffisante.

Levat¹ a décrit les dispositions d'un four avec un seul moufle. Ce four, qui est représenté par la figure 336, est long de 3 m. 50 et large de 1 m. 80. Le moufle est ouvert à ses deux extrémités, et pendant le travail celles-ci sont fermées au moyen de portes *k*, munies de contre-poids et pourvues d'un revêtement réfractaire. Le chauffage a lieu au moyen de gaz de générateur, dont la flamme passe par les carneaux *l*, *l* et vient entourer le moufle. Les oxydes à réduire sont placés dans des boîtes en fer *m*, *m*, qui sont chargées dans le four du côté opposé au générateur et sont poussées peu à peu vers ce dernier, pour être retirées finalement dans la partie la plus chaude du moufle. Chaque botte reste 24 heures dans le four. Ce dispositif convient aussi bien pour la réduction du mélange de protoxyde de nickel et de bioxyde de cuivre que pour celle du protoxyde de nickel seul. Cependant pour que le nickel réduit de ce dernier s'agglomère, il faut chauffer encore dans des creusets pendant au moins quatre heures à la température de 1100 à 1200°.

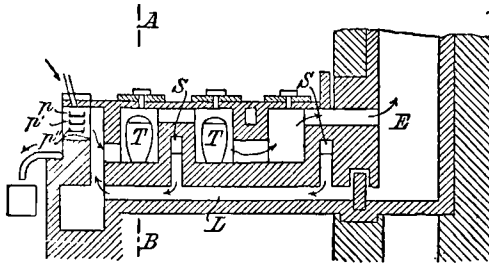


Fig. 337. — Four à creusets avec chauffage au pétrole pour la préparation du nickel par réduction de son protoxyde ; coupe verticale et longitudinale.

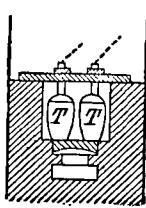


Fig. 338. — Four à creusets avec chauffage au pétrole pour la préparation du nickel par réduction de son protoxyde ; coupe transversale suivant AB de la figure 337.

La préparation du nickel fondu avec le protoxyde de nickel est pratiquée, par exemple, aux usines de la *Orford Copper Company*, à Bergen-Point, sur la baie de New-York.

Suivant *v. Ehrenwerth*², on emploie dans cette usine, pour la réduction et la fusion, des creusets de graphite de 45 cm. de hauteur et 35 cm. de diamètre, dans

¹ *Annales des mines*, 1892, livr. 2, p. 141-224.

² *Das Berg- und Hüttenwesen auf der Weltausstellung in Chicago*, Wien 1895.

lesquels sont chargés 34 kilogr. de protoxyde de nickel. Comme agent de réduction, on se sert de charbon de bois (16 p. 100 du poids du protoxyde de nickel). Les fours sont chauffés au pétrole. La disposition d'un four est mise en évidence par les figures 337 et 338. Le four a trois chambres pouvant contenir chacune deux creusets T, T, mais dont la postérieure est tenue toujours vide. La chambre moyenne sert pour réchauffer les creusets chargés, tandis que dans celle qui se trouve à côté du foyer a lieu la fusion du nickel réduit. La flamme du pétrole traverse les différentes chambres, suivant la direction indiquée par les flèches, et se rend ensuite dans la cheminée E.

L'appareil de chauffage se compose de trois cuvettes superposées p , p' et p'' , occupant toute la largeur du four; le pétrole coule d'abord sur la cuvette supérieure p , puis sur celle qui se trouve immédiatement au-dessous (p') et, lorsque cette dernière est également pleine, il tombe dans la cuvette inférieure p'' . Le pétrole s'écoulant de celle-ci se rend dans un vase placé en dehors du four. L'air nécessaire pour la combustion pénètre par les canaux S, S et, suivant la direction indiquée par les flèches, il se rend par le canal L, où il est réchauffé, dans l'espace où a lieu la combustion.

Un pareil four fait en 12 heures trois fusions et produit dans ce temps 1088 kilogr. de nickel, avec une dépense en pétrole de 477 litres. Le nickel liquide est coulé dans des moules en fer, où il prend la forme de baguettes.

La matière soumise à la réduction contient 90 p. 100 de protoxyde de nickel et le métal en résultant 96 à 98 p. 100 de nickel et 0,5 p. 100 de fer.

2. EXTRACTION DU NICKEL DE SES SILICATES.

Parmi les silicates du nickel, le seul qui, jusqu'à présent, offre de l'importance est la garniérîte de la Nouvelle-Calédonie, silicate hydraté de composition variable, dont les proportions des éléments oscillent entre les limites suivantes :

| | |
|-------------------------------|----------------|
| Protoxyde de nickel | 9 à 17 p. 100. |
| Acide silicique | 41 » 46 » |
| Peroxyde de fer. | 5 » 14 » |
| Alumine. | 1 » 7 » |
| Magnésie. | 6 » 9 » |
| Eau | 8 » 16 » |

La teneur en nickel de la garniérîte traitée dans ces derniers temps a varié entre 7 et 8 p. 100.

Actuellement, le traitement de la garniérîte a lieu exclusivement en Europe (Glasgow, Birmingham, Le Havre, Iserlohn).

Le premier mode de traitement de ce minerai, autrefois pratiqué aux environs de Nouméa, dans la Nouvelle-Calédonie, consistait à le fondre dans des hauts-fourneaux avec du coke et des fondants pour une fonte nickelifère, qu'en Europe on cherchait, au moyen d'une fusion oxydante, à transformer en nickel pur.

A Nouméa, le minerai pulvérisé, mélangé avec du spath fluor, de la cryolithe, du sel de soude, des minerais de manganèse, était moulé en briquettes au moyen de goudron et ensuite traité pour fonte nickelifère par fusion avec du coke et de la pierre calcaire (afin de combiner le soufre du coke) dans des fours de 8 mètres de hauteur alimentés avec du vent chauffé à 400°, soufflé sous une pression de 12 cm. de mercure. La quantité de pierre calcaire ajoutée pour combiner le

soufre du coke et de la houille s'élevait à 1/2 tonne par tonne de minerai. Si les minerais contenaient trop peu de fer, on ajoutait des minerais riches en fer. On retirait en moyenne de 1000 kilogr. de minerai, en consommant 400 kilogr. de coke, 112 kilogr. de fonte nickelifère.

La composition de cette fonte est mise en évidence par les analyses suivantes :

| | I. | II. |
|--------------------|-------|-------|
| Carbone | 1,70 | 3,40 |
| Silicium | 2,40 | 0,85 |
| Soufre | 0,55 | 1,50 |
| Fer | 23,30 | 32,35 |
| Nickel | 75,50 | 60,90 |

Malgré l'addition de pierre calcaire, la fonte nickelifère contient donc encore de grandes quantités de soufre.

La fonte de nickel était apportée en Europe, où on cherchait à en éliminer le silicium, le soufre et le fer au moyen d'une fusion oxydante. Ainsi, par exemple, à Septèmes, près Marseille, elle était affinée dans un four Martin-Siemens, sur une sole de protoxyde de nickel, opération à la fin de laquelle on ajoutait du nickel brut manganésifère, afin d'éliminer l'oxygène que pouvait encore contenir le métal. Pour éliminer le silicium et le soufre, on employait aussi une sole revêtue de chaux.

Mais ce procédé ne donna pas de résultats plus favorables que les nombreuses autres tentatives faites dans le même but, parce qu'on ne put pas parvenir à obtenir le nickel exempt de fer et de soufre. C'est à cause de cela que la préparation de la fonte nickelifère a été complètement abandonnée.

Actuellement, tout le minerai extrait dans la Nouvelle-Calédonie est exporté. La majeure partie est apportée en Europe, où elle est fondue pour matte dans des fours à cuve avec des matières sulfurées ; la matte obtenue est ensuite raffinée dans des fours à réverbère, des convertisseurs ou, par grillage et fusion, dans des fours à cuve, et la matte raffinée est finalement traitée pour protoxyde de nickel par grillage ou pour nickel par grillage et réduction subséquente. Ce traitement est pratiqué principalement à Glasgow, à Birmingham, au Havre et à Iserlohn (dans les usines de la Société française Le Nickel).

Les minerais sont fondus pour matte brute avec du coke et des matières sulfurifères dans des fours à cuve, qui sont munis dans toute leur hauteur ou seulement dans la partie inférieure, sur une hauteur de 1 m., d'une chemise d'eau. Comme matières sulfurifères, on emploie surtout les résidus de la fabrication de la soude par le procédé Leblanc, qui se composent principalement de sulfure de calcium, ou, à leur défaut, du gypse ou sulfate de calcium.

Ces matières font passer dans une matte tout le nickel et une partie du fer. Le sulfure de calcium des résidus de soude se transforme avec le silicate de nickel de la garniélite en sulfure de nickel et silicate de calcium. Le gypse est réduit dans le four par le coke en sulfure de calcium, qui réagit sur le silicate de nickel comme le sulfure de calcium des résidus de soude. Le minerai est moulu avec du gypse et du charbon. Le mélange ainsi obtenu est moulé en briquettes. La quantité de minerai passée en 24 heures dans un des fours dont il vient d'être question s'élève à 25-30 tonnes. La consommation en coke est, d'après *Levat* (*loc. cit.*), égale à 30 p. 100 du poids du minerai. La matte brute contient 50 à 55 p. 100 de nickel, 25 à 30 p. 100 de fer et 16 à 18 p. 100 de soufre. Elle est exempte d'arsenic et de cuivre.

Elle est dépouillée de la majeure partie de son fer et d'une quantité équivalente de soufre, dans des fours à réverbère ou des convertisseurs, comme on l'a exposé précédemment à propos de la matte brute nickélique. On obtient ainsi une matte raffinée tenant en moyenne 75 p. 100 de nickel, 24 p. 100 de soufre, 0,5 p. 100 de fer et 0,5 p. 100 d'autres impuretés. Comme la matte raffinée provenant de minerais de nickel sulfurés et de la même manière, elle est grillée à mort et ensuite réduite en nickel.

La scorie obtenue lors de la fonte des minerais est rejetée. Si le raffinage de la matte a lieu par grillage et fusion subséquente avec addition de sable, on emploie pour la fusion les fours à cuve avec chemise d'eau dont on se sert pour la fonte des minerais.

La scorie provenant du raffinage contient de grandes quantités de nickel. Elle est moulue avec du sable, du gypse et du charbon, moulée en briquettes et ensuite fondue pour matte dans des fours à cuve à chemise d'eau. La matte est soumise à une fonte de concentration et ensuite traitée de la même manière que la matte provenant de la fonte de minerais.

3. EXTRACTION DU NICKEL DE MINERAIS DE NICKEL ARSÉNIFÈRES.

Les minerais de nickel contenant de l'arsenic sont la nickeline, le nickel arsénical blanc et le nickel arsénio-sulfuré. Comme ces minerais sont peu abondants, on n'en extrait que des quantités de nickel assez faibles.

Les minerais nickéliques de l'espèce en question renferment ordinairement, indépendamment des gangues, de grandes quantités de fer et souvent aussi du soufre.

Leur traitement consiste donc non seulement à éliminer les gangues, mais encore à séparer le nickel d'avec le fer et l'arsenic, ainsi que du soufre.

La séparation du nickel d'avec le fer est basée sur ce fait, que l'affinité chimique du fer pour l'oxygène est plus grande que celle du nickel, tandis que d'un autre côté l'affinité chimique de l'arsenic pour le nickel est plus grande que pour le fer. Il est, par suite, possible d'oxyder et de scorifier le fer des minerais en question et de séparer le nickel sous forme d'arséniure.

A une température suffisamment élevée, l'arséniure de nickel peut être transformé par l'oxygène de l'air atmosphérique en un mélange de protoxyde et d'arséniate de nickel. Ce dernier sel peut, par chauffage au rouge avec du charbon et calcination subséquente au contact de l'air, être converti en majeure partie en protoxyde de nickel. L'arsenic de l'arséniure de nickel peut aussi par calcination de ce dernier avec du salpêtre et du carbonate de sodium être transformé en arséniate alcalin, tandis que le nickel est converti en protoxyde. L'arséniate alcalin peut être séparé du protoxyde de nickel par lixiviation avec de l'eau.

Le protoxyde de nickel peut être réduit en nickel comme il a été indiqué précédemment.

La préparation de l'arséniure de nickel pur, du speiss de nickel pur, avec les minerais a lieu au moyen d'opérations de grillage et de fusion.

Si les minerais contiennent du soufre ou plus d'arsenic qu'il n'en faut pour la formation de la combinaison Ni^2As , ils sont soumis, afin d'éliminer le soufre et l'excès d'arsenic, à un grillage oxydant, qui est suivi d'une fonte réductrice en fours à cuve. Si au contraire les minerais ne renferment ni sulfures métalliques, ni excès d'arsenic, mais seulement des gangues, ils sont soumis dans des fours à cuve à une fonte scorifiante.

Comme les minerais contiennent ordinairement de grandes quantités d'arséniure de fer, on n'obtient qu'exceptionnellement, par les opérations de fusion dont il vient d'être question, un speiss uniquement composé d'arséniure de nickel, mais en général un speiss contenant du fer, dit *speiss brut*. Ce dernier, afin d'éliminer le fer et une quantité équivalente d'arsenic, est soumis à un grillage oxydant et ensuite fondu dans des fours à cuve ou à réverbère, ou bien il est soumis à une fonte oxydante dans de petits foyers ou des fours à réverbère. Si le speiss est pauvre en nickel et riche en arsenic ou en fer, les opérations en question doivent être répétées.

Le speiss de nickel exempt de fer finalement obtenu, dit *speiss raffiné*, est soumis à un grillage à mort dans des fours à réverbère, opération pendant laquelle, afin de favoriser l'élimination de l'arsenic, on ajoute de temps en temps des corps contenant du carbone et on incorpore, à la fin, du salpêtre et du sel de soude dans la masse grillée.

Le protoxyde de nickel ainsi formé est réduit en métal comme il a été indiqué précédemment.

Nous avons donc à distinguer :

1. Le traitement des minerais pour speiss brut.
2. Le traitement du speiss brut pour speiss de nickel raffiné.
3. Le traitement du speiss de nickel raffiné pour nickel brut.

1. Traitement des minerais pour speiss brut.

Avec des minerais contenant du soufre ou de l'arséniure de fer, ou une quantité d'arsenic supérieure à celle qui est nécessaire pour former la combinaison Ni^2As , le traitement pour speiss brut consiste en un grillage oxydant et en une fusion réductrice subséquente en fours à cuve du minerai grillé; avec les minerais qui sont exempts de soufre, d'arséniure de fer et d'un excès d'arsenic, il se réduit à une fonte scorifiante dans des fours à cuve ou à réverbère.

Grillage des minerais.

Le grillage a pour but, avec les minerais exempts de soufre, d'en éliminer l'arsenic jusqu'à ce qu'il en reste encore suffisamment pour combiner tout le nickel à l'arsenic (sous forme de Ni^2As), lors de la fusion subséquente au grillage. Si ce dernier est poussé si loin que la combinaison Ni^2As ne puisse plus se former par suite du manque d'arsenic, du nickel est scorifié. Si les minerais contiennent du soufre, il faut autant que possible éliminer ce dernier, lorsqu'il n'y a pas en même temps de cuivre en quantité extractible. Mais si à côté du soufre il existe du cuivre en quantité extractible, il faut encore laisser dans les minerais une quantité de soufre suffisante pour, lors de la fusion, combiner le cuivre et former une matre (matte de cuivre) se séparant du speiss.

Lorsqu'on soumet les minerais de nickel au grillage oxydant, l'arsenic est transformé partie en acide arsénieux, qui se volatilise, partie en acide arsénique. Le fer et le nickel, qui sont dépouillés de leur arsenic, sont convertis en oxydes. Une partie de l'acide arsénique résultant de l'oxydation de l'acide arsénieux, par suite du contact de ce dernier avec les particules incandescentes de la masse du minerai et les parois du four chauffées au rouge, se combine avec les oxydes du fer et du nickel (et aussi, s'ils sont présents, avec le protoxyde de cobalt et l'argent), une autre partie, par son contact avec des arséniures inaltérés (et, s'il y

en a, avec des oxydes métalliques à un degré d'oxydation inférieur), est réduite en acide arsénieux.

Le fer, à cause de la faible tendance du peroxyde de fer à former des arséniates, participe à la formation d'arséniates dans une mesure beaucoup moindre que le nickel. Les arséniates offrent une assez grande fixité et c'est pour cela qu'ils ne sont qu'imparfaitement décomposés par la chaleur seule. Si l'on veut éliminer l'arsenic des arséniates, on mélange avec ces sels de la poudre de charbon ou des corps contenant du charbon. L'arséniat de fer est ainsi assez facilement transformé en peroxyde de fer, l'acide arsénique étant converti par le charbon, avec formation d'acide carbonique, en acide arsénieux et sous-oxyde d'arsenic. Les arséniates de cobalt et de nickel sont réduits en arséniures métalliques qui, au contact de l'air, en abandonnant une partie de leur arsenic sous la forme d'acide arsénieux, se transforment en oxydes et arséniates basiques. En répétant le traitement de la masse grillée par le charbon et oxydant ensuite les arséniures métalliques produits, on peut éliminer la majeure partie de l'arsenic.

Comme produit du grillage, on obtient un mélange d'arséniures métalliques indécomposés, d'oxydes métalliques et d'arséniates basiques.

Si les minerais renferment des sulfures métalliques, il se forme aussi des sulfates. L'acide sulfurique à l'état de vapeurs, formé aux dépens de l'acide sulfureux par action de contact ou lors de la décomposition de sulfates, oxyde les arséniures métalliques en les convertissant partiellement en sulfates. Le fer arsénical (sulfure de fer + arséniure de fer) dégage des vapeurs de sulfure d'arsenic au-dessous du rouge ; au rouge, il est converti, avec dégagement d'acide sulfureux et d'acide arsénieux, en un mélange de peroxyde, de sulfate et d'arséniat de fer.

Les carbonates de fer et de calcium, qui existent fréquemment dans les minerais de nickel, sont transformés en arséniates et, en présence de sulfures métalliques, en un mélange d'arséniates et de sulfates des métaux en question.

La température, lors du grillage, ne doit pas être élevée assez haut pour que l'acide silicique qui peut être présent puisse former un silicate avec le protoxyde de nickel, parce que dans la fusion subséquente le nickel n'est que très incomplètement séparé (sous forme d'arséniure de nickel) de son silicate par l'arsenic.

Comme produit du grillage, on obtient, si les minerais renferment des sulfures métalliques, un mélange de sulfures et d'arséniures indécomposés, d'oxydes métalliques, de sulfates et d'arséniates.

Le grillage peut être pratiqué en tas, en stalles, en fours à cuve, en fours à réverbère et en fours à mouffles.

Comme il n'importe pas que l'arsenic soit complètement éliminé, dans la plupart des usines les minerais sont grillés dans des stalles, qui permettent de recueillir l'acide arsénieux dans des chambres communiquant avec ces appareils.

Les meilleurs appareils de grillage sont des fours à réverbère et des fours à mouffles, parce que le grillage peut y être obtenu exactement avec le degré voulu. Si l'on veut rendre complètement inoffensif ou recueillir tout l'acide arsénieux dégagé pendant le grillage, il faut se servir des fours à mouffles.

Les stalles étaient ou sont en usage à Schladming en Styrie, à Dobschau en Hongrie, à Leogang dans le pays de Salzbourg.

A Schladming¹, des minerais avec 11 p. 100 de nickel et 1 p. 100 de cobalt étaient grillés dans des stalles bohémiennes² de 5 m. de longueur, 4 m. 50 de

¹ Badoureaux, *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1878, p. 205.

² Voy. Schnabel, *Lehrbuch der allegemeinen Hüttenkunde*, p. 328.

largeur et 4 m. 20 de hauteur, qui étaient en communication avec des chambres à poussières pour recueillir le sulfure d'arsenic et l'acide arsénieux. Sur la sole en maçonnerie des stalles, on étendait un lit de 3 m. cubes de bois et 1 hectolitre 5 de charbon de bois, sur lequel on déversait 18 à 20 tonnes de minerai. Il y avait dans l'axe longitudinal des stalles, pour favoriser le tirage, deux conduits en bois à section carrée, qui de leur côté étaient en communication avec des canaux ménagés dans la couche inférieure du minerai.

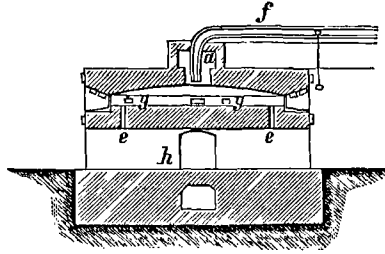


Fig. 339. — Four à réverbère de Flechner ; coupe verticale.

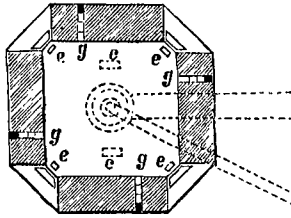


Fig. 340. — Four à réverbère de Flechner ; coupe horizontale au niveau de *gg* (fig. 339).

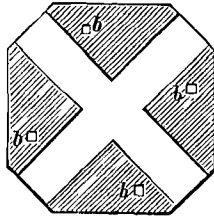


Fig. 341. — Four à réverbère de Flechner ; coupe horizontale au-dessous de la sole par les voûtes *h* (fig. 339).

Avant l'allumage, on recouvrait le minerai avec une couche de schlich et ensuite on murait la stalle. L'allumage avait lieu au moyen de charbons incandescents introduits dans les conduits en bois. Le grillage durait 5 à 8 jours.

A la Georgshütte, près Dobschau, en Hongrie, les minerais tenant 4,5 p. 100 de nickel et 1,5 p. 100 de cobalt étaient grillés dans des stalles voûtées de 3 m. de hauteur, 5 m. de longueur et 4 m. de largeur, qui étaient en communication avec des chambres à poussières. La charge d'une stalle s'élevait à 40 tonnes de minerai. Pour former le lit de bois, on employait 6 à 7 mètres cubes de ce combustible. Le grillage durait 2 à 3 jours.

A Losonezhütte, en Hongrie¹, des minerais avec 14 à 30 p. 100 de nickel et de cobalt et 0,5 p. 100 de cuivre étaient grillés par charges de 800 à 1 000 kilogr. dans des fours à réverbère ayant une surface de sole de 3×3 m. Comme combustible, on employait du bois.

Les figures 339, 340 et 341 représentent un four à réverbère avec chauffage au gaz pour le grillage des minerais et des speiss, qui a été imaginé par *Flechner*², et serait en usage à Schladming, en Styrie, ainsi qu'en Westphalie, où il serait chauffé directement. Le gaz pénètre dans le milieu du four par le canal *a*. L'air nécessaire pour la combustion est amené par le tube *f*. Les gaz de la combustion passent par les quatre ouvertures *g* ménagées dans les parois latérales du four (rampants), dans les canaux verticaux *b* et de ces derniers dans le canal conduisant à la cheminée. Le minerai est introduit dans le four par les deux ouvertures *c*, *c*, dont la voûte est munie. Les portes de travail se trouvent aux quatre angles du four. Devant chacune d'elles, se trouve un canal vertical *e*, qui est en communication avec les voûtes *h*, qui se croisent et dans lesquelles on amène des wagons pour recevoir le minerai grillé déversé par les canaux *e*, *e*.

Fonte des minerais de nickel pour speiss brut.

Si l'on ne doit séparer que des gangues de l'arséniure de nickel, les minerais sont fondus dans des fours à cuve ou à réverbère avec addition de fondants et d'agents scorifiants. Abstraction faite de la scorification des gangues, on n'a pas pour but par cette opération de produire des changements chimiques.

Mais si les minerais ont été par un grillage préalable transformés en un mélange d'oxydes, d'arséniates et d'arséniures ou de sulfates et de sulfures indécomposés, tout le nickel du minerai grillé doit être rassemblé dans un speiss ; les gangues doivent être scorifiées complètement et le fer autant que possible. Le cuivre qui peut se trouver en quantité extractible doit être rassemblé dans une matte.

Cette fonte est ordinairement effectuée dans des fours à cuve, mais elle peut aussi avoir lieu dans des fours à réverbère.

Lorsqu'on se sert de fours à cuve, comme c'est la règle sur le continent, le peroxyde de fer est réduit en protoxyde et scorifié par de l'acide silicique. Une partie du protoxyde de nickel est réduite en métal, l'autre partie se transforme avec l'arséniure de fer en arséniure de nickel et protoxyde de fer, qui est scorifié par l'acide silicique. Une portion du nickel métallique est absorbée par les arséniures plus riches en arsenic que Ni^2As jusqu'à formation de ce composé, l'autre portion enlève à l'arséniure de fer une partie de son arsenic. L'arséniure de fer est ainsi réduit en un composé moins riche en arsenic ou, si cela n'est pas possible, du fer en est séparé. Ce dernier est absorbé par le speiss ou il forme, avec une quantité correspondante de peroxyde de fer, du protoxyde de fer, qui est scorifié.

L'arséniate de nickel est réduit en arséniure de nickel. L'arséniate de fer perd dans la partie supérieure du four la majeure partie de son arsenic, l'acide arsénique étant réduit par l'action de l'oxyde de carbone en acide arsénieux, qui se volatilise, tandis qu'il se forme de l'acide carbonique et qu'il reste du peroxyde de fer. Ce dernier est réduit en protoxyde et scorifié.

S'il y a des sulfures et des sulfates du cuivre et du fer, il se passe les mêmes

¹ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1878, p. 206.

² *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1879, p. 211.

réactions que celles qui ont été indiquées précédemment à propos de la fonte des minerais de nickel sulfurés grillés. Le sulfure de cuivre se rassemble dans une matte avec les sulfures métalliques qui restent encore.

L'arséniure de nickel forme un speiss avec l'arséniure de fer encore présent, et les autres arséniures métalliques qui peuvent encore exister. Si le cuivre présent ne trouve pas de soufre pour se combiner avec lui, il passe dans le speiss.

La matte, si elle est en petite quantité, est absorbée par la scorie et le speiss. Autrement, elle se sépare au-dessus du speiss.

Les terres présentes, ainsi que la majeure partie du fer sont scorifiées. S'il n'y a pas suffisamment d'arsenic pour combiner le nickel, une partie correspondante de ce dernier passe dans la scorie. Le silicate de nickel qui a pu se former par suite d'une trop haute température pendant le grillage passe en majeure partie dans la scorie. Comme le silicate de nickel et l'arséniure de fer ne se décomposent que très incomplètement, il n'est pas possible au moyen de cette réaction de faire passer dans le speiss tout le nickel scorifié.

Le lit de fusion est composé de façon qu'il se produise une scorie de singulosilicate tenant au moins 30 p. 100 de protoxyde de fer. Une scorie acide donne lieu à la scorification de nickel. (D'après *Badoureau*, lorsqu'on fond de l'arséniure de nickel et de l'arséniure de cobalt avec une scorie contenant 30 p. 100 de protoxyde de fer, il ne passe presque pas de nickel et de cobalt dans la scorie.) Du reste, les principes relatifs à la formation de la scorie sont les mêmes que ceux qui ont été exposés à propos de la fonte en fours à cuve des minerais de nickel sulfurés.

Ce qui a été dit à propos du traitement des minerais de nickel sulfurés convient aussi pour la disposition à donner aux fours à cuve et le travail avec ces fours. Les fours sont ordinairement à bassin ou à creuset.

A Sangerhausen ¹, on fondait autrefois *sans grillage préalable* du nickel arsénical contenant de la baryte sulfatée. Les fours à cuve étaient à bassin et avaient 1 m. 90 de hauteur et 0 m. 32 de largeur. A 100 kilogr. de minerai on ajoutait 1 kilogr. de spath fluor, 2 kilogr. d'argile et 4 kilogr. de quartz, ainsi qu'une certaine quantité de scorie de la même opération. Pour 100 kilogr. de minerai, on consommait 4,4 hectolitres de charbon. Le speiss obtenu contenait jusqu'à 40 p. 100 de nickel.

Des *minerais grillés* étaient fondus, par exemple, à Schladming en Styrie, à Dobschau en Hongrie, à Leogang dans le pays de Salzbourg.

A Schladming ², les minerais, grillés en stalles, avec 11 p. 100 de nickel et 1 p. 100 de cobalt, étaient fondus dans des fours à cuve à creuset de 2 mètres de hauteur et munis d'une tuyère dans leur paroi postérieure. Ces fours avaient une section horizontale trapézoïde, avec une largeur de 48 cm. du côté de la paroi postérieure et de 55 cm. du côté de la paroi antérieure, 63 cm. de profondeur. La tuyère était à 1 m. 70 au-dessous du plan du gueulard et à 25 cm. au-dessus de la sole des fours. Le creuset avait deux trous de coulée. A chacun d'eux correspondait un bassin de réception placé devant le four, qui était fait d'un mortier composé de scories de la fonte de minerai, gâchées avec un lait de chaux. Le lit de fusion se composait de 89 parties de minerai grillé et de 19 parties de quartz. En 24 heures on passait 5 tonnes de minerai avec 900 kilogr. de charbon de bois. Le speiss, qui était percé toutes les deux heures, contenait :

¹ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1864, p. 59.

² *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1878, p. 205.

| | | |
|------------|-----|------------|
| 45 à 47 p. | 100 | de nickel |
| 4 » 6 » | | de cobalt |
| 8 » 10 » | | de fer |
| 1 » 1,5 » | | de cuivre |
| 33 » 36 » | | d'arsenic |
| 1 » 2 » | | de soufre |
| 1 » 2 » | | de charbon |

A la Georgshütte, près Dobschau en Hongrie¹, des minerais grillés en stalles avec 4,5 p. 100 de nickel et 1,5 p. 100 de cobalt étaient fondus, en 1876, dans des fours à cuve à deux tuyères, de 5 mètres de hauteur et à section horizontale circulaire. Le diamètre s'élevait au plan des tuyères à 1 m., au plan du gueulard à 1 m. 20. Le diamètre du nez des tuyères était égal à 7 cm., la pression du vent à 60 mm. de mercure. Le lit de fusion se composait de 100 parties de minerai, 3 à 4 parties de quartz, 8 à 12 parties de pierre calcaire et 5 à 10 parties de scorie riche. On passait en 24 heures 7 à 10 tonnes de minerai. On consommait par tonne de minerai 0,2 tonne de charbon de bois. Le speiss obtenu contenait 16 à 26 p. 100 de nickel et de cobalt.

A Leogang, dans le pays de Salzbourg², des minerais calcaires grillés en stalles, avec 2 à 3 p. 100 de nickel et de cobalt, étaient fondus avec addition de quartz dans des fours à cuve de 1 m. 20 de hauteur et 0,75 × 0,75 m. de section. La scorie obtenue contenait du cobalt.

La fonte des minerais en fours à réverbère ne serait en usage qu'en Angleterre. Le protoxyde et l'arséniure de nickel formés par le grillage se transforment avec l'arséniure de fer, lors de la fonte dans ces fours, en protoxyde de fer et arséniure de nickel. Le fer est scorifié. L'auteur ne connaît pas d'exemple de ce mode de fusion.

2. Traitement du speiss brut pour speiss de nickel raffiné.

Le traitement du speiss brut pour speiss raffiné, qui a pour but l'élimination du fer avec une quantité correspondante d'arsenic, peut être effectuée d'après l'un des procédés suivants : 1. On grille le speiss brut, puis on le fond dans des fours à cuve et, si c'est nécessaire, on traite encore de la même manière le speiss obtenu ; 2. On grille le speiss brut, puis on le fond dans des fours à réverbère et, si le speiss obtenu n'offre pas une pureté suffisante, on répète ces opérations ; 3. On fond le speiss brut grillé dans les creusets ; 4. On soumet, sans grillage préalable, à une fusion oxydante en fours à réverbère le speiss résultant du grillage du speiss brut et de sa fusion en fours à cuve ou à réverbère.

Les réactions chimiques qui se passent pendant le grillage du speiss sont les mêmes que celles qui ont lieu lors du grillage des minerais.

Les réactions chimiques qui se produisent lors de la fonte en fours à cuve du speiss grillé, sont, abstraction faite de la scorification des terres, les mêmes que celles qui se passent pendant la fonte en fours à cuve des minerais grillés.

Les réactions chimiques qui ont lieu pendant la fonte en fours à réverbère des speiss grillés consistent surtout en ce que l'arséniure de fer se transforme avec les oxydes et les arséniates de nickel en protoxyde fer et arséniure de nickel. Le

¹ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1878, p. 206.

² *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1878, p. 206.

protoxyde de fer est scorifié par l'acide silicique ajouté ou par celui qui se trouve dans la sole, ainsi que par les carbonates de potasse et de soude ajoutés, tandis que le nickel passe dans le speiss.

La fonte en creusets du speiss grillé se passe de la même manière que la fonte en fours à réverbère.

Dans la fusion oxydante au petit foyer ou en fours à réverbère de speiss grillés, le fer est d'abord oxydé ou transformé en arséniate de fer (comme dans l'essai des minerais de nickel d'après la méthode de *Plattner*) et on peut le scorifier en répandant du sable, du verre, du quartz sur le bain métallique. Après le fer, vient le cobalt, et le nickel seulement après ce dernier. On peut donc, en enlevant à plusieurs reprises la scorie et répandant également à plusieurs reprises du sable ou des minerais quartzeux pauvres sur les masses fondues, diriger le processus d'oxydation de façon que le nickel reste combiné à l'arsenic, pendant que le fer est scorifié.

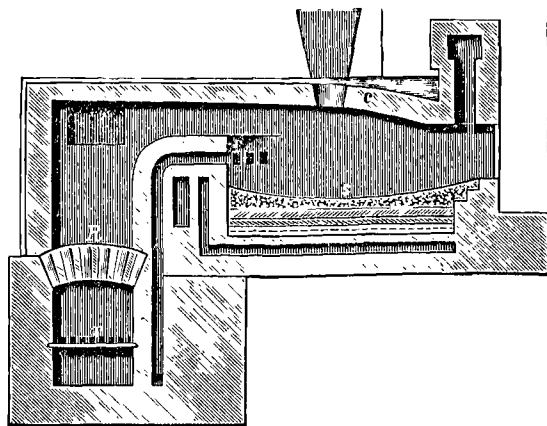


Fig. 342. — Four à réverbère hongrois pour la fonte de raffinage des speiss ; coupe verticale.

Le grillage du speiss a lieu en stalles ou en fours à réverbère. Ici également, il faut employer des chambres à poussières pour rendre inoffensif ou recueillir l'acide arsénieux. Parmi les fours à réverbère, celui de *Flechmer* avec chauffage au gaz ou chauffage direct (voy. p. 536) s'est montré particulièrement convenable.

Les fours à cuve pour la fusion sont disposés de la même manière que ceux qui sont employés pour la fonte des minerais.

Parmi les fours à réverbère pour la fusion ou l'affinage du speiss nous devons mentionner le four hongrois et le four de *Flechmer* avec chauffage au gaz.

Le four à réverbère hongrois est représenté par les figures 342 et 343¹. La sole *s* du four, qui a 2 m. 40 de longueur et 1 m. 90 dans sa plus grande largeur, se compose de couches superposées de scorie, d'argile, de sable et de marne. La couche supérieure formée par la marne est taillée de façon à présenter une surface concave. *c* est la voûte, dont le point le plus élevé se trouve à 80 cm. au-dessus de la sole, *f, f* sont les ouvertures d'introduction du vent, dont l'ori-

¹ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1878, p. 206 ; Kerl, *Metallhüttenkunde*, p. 538.

fice intérieur a 6 cm. de diamètre. Par ces ouvertures, le vent est soufflé dans le laboratoire sous une pression de 26 cm. d'eau. Le foyer a 1 m. 25 de longueur et 80 cm. de largeur ; il renferme deux grilles superposées R et r, dont la supé-

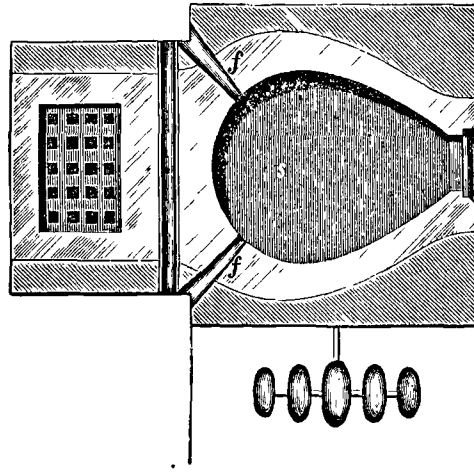


Fig. 343. — Four à réverbère hongrois pour la fonte de raffinage des speiss ; coupe horizontale.

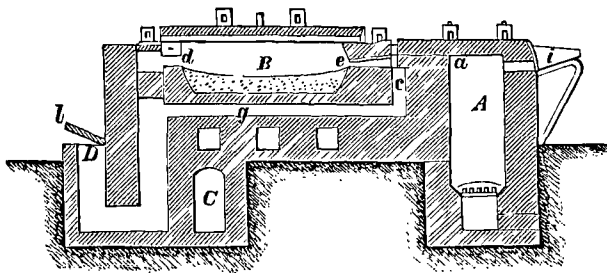


Fig. 344. — Four à réverbère à gaz de Flechner pour la fonte de raffinage des speiss ; coupe longitudinale.

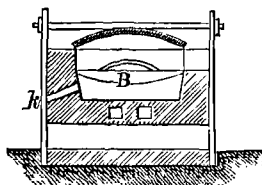


Fig. 345. — Four de Flechner ; coupe transversale par le laboratoire.

rieure R est formée de briques de scories et l'inférieure r de barreaux en fer. Sur la grille supérieure on brûle du bois. Les morceaux carbonisés de ce dernier tombent par les intervalles entre les briques sur la grille en fer, où ils brûlent complètement.

La disposition du four à réverbère de *Flechner* avec chauffage au gaz est mise en évidence par les figures 344 à 349. A est le gazogène, B le laboratoire, C le

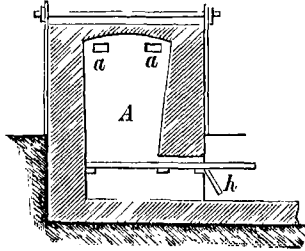


Fig. 346. — Four de Flechner : gazogène ; coupe verticale.

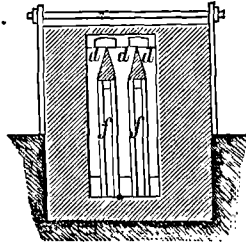


Fig. 347. — Four de Flechner ; canaux adducteurs de l'air (*f, f*) et canaux abducteurs des gaz de la combustion (*a, a, a*) ; coupe transversale.

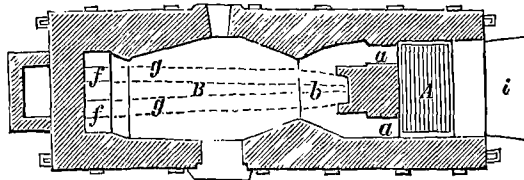


Fig. 348. — Four de Flechner ; coupe horizontale par le laboratoire et la partie supérieure du gazogène.

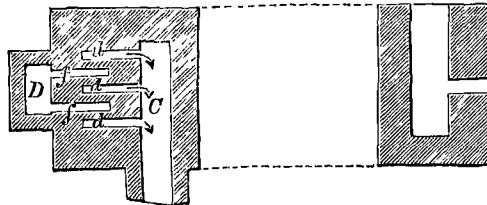


Fig. 349. — Four de Flechner ; coupe horizontale par les canaux adducteurs de l'air, les canaux abducteurs des gaz de la combustion et le canal de la cheminée.

canal conduisant à la cheminée. L'air nécessaire pour la combustion du gaz pénètre par D, il monte par les canaux *f, f*, qui se trouvent entre les canaux

abducteurs *d*, *d* des gaz de la combustion, il est réchauffé dans les canaux *g*, *g* s'étendant sous le laboratoire du four et il pénètre par la fente *c* dans l'espace *b*, où il se mélange avec les gaz arrivant par les canaux *a*, *a* du générateur A. Les gaz en combustion pénètrent par la fente *e* dans le laboratoire et de ce dernier, par le rampant *d*, dans le canal C conduisant à la cheminée. Le combustible est chargé dans le générateur par la trémie *i*. La voûte est mobile sur des charnières. L'afflux de l'air nécessaire pour la combustion du gaz est réglé à l'aide de la porte à clapet *l*.

A *Georgshütte*, près *Dobschau*¹, le speiss brut, avec 16 à 26 p. 100 de nickel et de cobalt, était grillé en stalles à 3-5 feux et ensuite fondu pour un speiss concentré dans le même four à cuve que celui qui servait pour les minerais (p. 538). On passait en 24 heures 11 tonnes de speiss avec 23 p. 100 de quartz et 26,5 p. 100 de charbon. Le speiss concentré contenait :

| | |
|---------------------------|-------------|
| Nickel et cobalt. | 31,9 p. 100 |
| Cuivre | 1,9 » |
| Fer. | 26,4 » |
| Arsenic. | 36,3 » |
| Soufre | 3,1 » |

Ce speiss était grillé 3 ou 4 fois en stalles et ensuite fondu pour un speiss deux fois concentré dans le four hongrois décrit précédemment. La charge dans ce four s'élevait à 1,8-2 tonnes de speiss grillé. Lorsque ce dernier était fondu, ce qui exigeait 10 heures, on commençait à donner le vent et à ajouter de temps en temps du verre, du quartz et du sel de soude. Afin d'empêcher la scorification de grandes quantités de cobalt, on n'éliminait pas tout le fer, et dans ce but on arrêtait l'affinage (au bout de 12 à 14 heures) lorsqu'il ne restait plus que 8 à 10 p. 100 de fer. Pour 100 kilogr. de speiss grillé concentré, on employait 2 kilogr. de verre, 4 kilogr. de quartz et 1 kilogr. de sel de soude. Le speiss deux fois concentré offrait la composition suivante :

| | |
|----------------------------|----------------|
| Nickel et cobalt | 50 à 52 p. 100 |
| Cuivre | 1 » 2 » |
| Fer | 8 » 10 » |
| Arsenic. | 38 » 40 » |
| Soufre | 1 » 2 » |

La scorie contenait 1 à 2 p. 100 de nickel et de cobalt et était ajoutée lors de la fonte des minerais.

Le speiss deux fois concentré était traité pour cobalt et nickel.

A l'usine de *Maudling*², en Autriche, le speiss brut de *Schladming*, en Styrie, avec 45 à 47 p. 100 de nickel et 4 à 6 p. 100 de cobalt, était d'abord grillé dans des fours à réverbère avec sole octogonale, qui étaient pourvus de 8 portes de travail et d'un foyer établi dans le milieu du four au-dessous de la sole; le speiss était ensuite fondu dans des creusets de graphite avec du carbonate de potassium et du quartz. Dans chaque creuset, dont 8 étaient placés dans un four à vent, on chargeait 16 à 20 kilogr. de speiss brut grillé mélangé avec 30 p. 100 de carbonate de potassium et 12 p. 100 de quartz. La mise en feu du four exi-

¹ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1878, p. 206.

² *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1878, p. 206.

geait 3 heures ; au bout de 6 autres heures, les masses étaient fondues, mais les creusets restaient encore 17 heures dans le feu et ils en étaient ensuite retirés et vidés. On consommait en 24 heures 55 hectolitres de charbon de bois. Avec 100 parties de speiss brut grillé, on obtenait 55 parties de speiss raffiné contenant 67 p. 100 de nickel, de cobalt et de cuivre, 2 p. 100 de fer et 31 p. 100 d'arsenic. La scorie était un mélange d'arséniates et de silicates du cobalt et du fer.

A *Leogang*¹, dans le pays de Salzbourg, le speiss brut était grillé en stalles 3 à 5 fois et ensuite fondu dans des fours à cuve pour speiss concentré avec du quartz et des scories de la première fusion. Le nouveau speiss était affiné dans un four hongrois avec sole en quartz. On affinait, en enlevant à plusieurs reprises la scorie et ajoutant du sable, jusqu'à ce que tout le fer fût scorifié. La scorie formée en dernier lieu contenait du cobalt et elle était fondue pour speiss de cobalt avec du quartz et de l'arsenic.

3. Traitement du speiss de nickel raffiné pour nickel brut.

Le traitement du speiss de nickel raffiné consiste à griller à mort ce dernier et à réduire en nickel le speiss grillé à mort.

Grillage à mort du speiss de nickel raffiné.

Le grillage à mort du speiss de nickel raffiné a pour but de transformer l'arséniure de nickel en protoxyde de nickel. On atteint ce but par un grillage oxydant répété, combiné avec la décomposition des arséniates produits par incorporation de corps contenant du charbon dans la masse soumise au grillage, ou bien en transformant une partie de l'arsenic en arséniate alcalin par addition à la masse de salpêtre et de sel de soude, ou bien encore en combinant l'incorporation dans la masse de charbon et à la fin de salpêtre ou de salpêtre et de sel de soude avec le grillage oxydant du speiss.

Par le grillage oxydant, l'arséniure de nickel est transformé, avec dégagement d'acide arsénieux, en protoxyde et arséniate de nickel. Ce dernier n'est, par une élévation de température, transformé qu'en arséniate basique et par suite seulement en partie dépouillé de son arsenic. L'arséniate de nickel est réduit par le charbon en arséniure de nickel, qui, lors de l'oxydation subséquente est de nouveau converti, en abandonnant une partie de son arsenic, à l'état d'acide arsénieux, en oxyde et en une petite quantité d'arséniate basique. En incorporant du charbon dans la masse soumise au grillage, l'arséniate basique est de nouveau réduit en arséniure de nickel, qui, par la nouvelle oxydation qui suit, perd encore une partie de son arsenic, et ainsi de suite. En continuant l'oxydation et la réduction de l'arsenic, on peut de cette façon éliminer l'arsenic assez complètement.

L'arsenic peut aussi, par incorporation de salpêtre dans la masse soumise au grillage, être transformé en un arséniate alcalin, qu'il est ensuite facile de séparer de la masse par lixiviation de celle-ci avec de l'eau.

A l'aide de cette réaction, on élimine les dernières portions d'arsenic et de soufre (ce dernier forme un sulfate alcalin) du speiss soumis au grillage. Souvent on ajoute aussi au salpêtre du sel de soude ou du sel de soude et du chlorure de sodium. Une partie de l'arsenic et l'antimoine qui peut être présent sont volatilés par le chlorure de sodium sous forme de chlorures.

¹ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1878, p. 206.

(L'arsenic peut être aussi éliminé par *fusion* du speiss avec du salpêtre et du carbonate de sodium, ou par fusion avec du sel de soude et du soufre et dissolution des sels formés ou bien encore sous forme de sulfure d'arsenic par chauffage du speiss avec du soufre à l'abri du contact de l'air.)

A Schladming, en Styrie ¹, le speiss raffiné était grillé à mort dans des fours, dont la disposition est mise en évidence par les figures 350, 351 et 352 ².

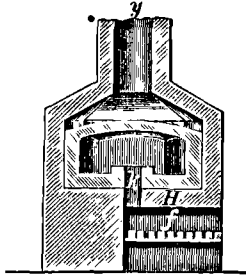


Fig. 350. — Four pour le grillage à mort des speiss raffinés (Schladming, Styrie) ; coupe verticale suivant XX de la figure 351.

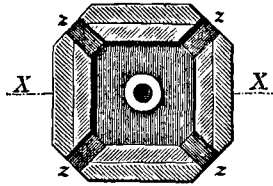


Fig. 351. — Four pour le grillage à mort des speiss raffinés ; coupe horizontale au niveau de la sole.

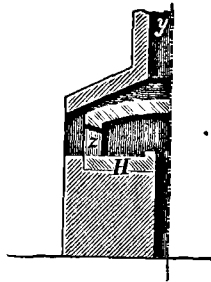


Fig. 352. — Four pour le grillage à mort des speiss ; coupe verticale par l'une des portes de travail (z).

Le foyer *f* est au-dessous de la sole *H*. Celle-ci a une surface de 2 m. carrés. Les gaz du foyer montent dans le laboratoire par le canal vertical *k*, qui débouche au milieu de la sole. Du laboratoire, ils passent par les quatre ouvertures *z*, *z*, qui se trouvent dans les angles de ce dernier et servent en même temps de

¹ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1878, p. 222.

² Kerl, *Metallhüttenkunde*, p. 548.

portes de travail, dans les hottes établies devant ces ouvertures et par lesquelles ils sont conduits dans la cheminée *y*.

La charge d'un four s'élevait à 200 kilogr. de speiss, qui étaient grillés à mort en 24 heures ; le chauffage avait lieu au bois. Au bout de 20 heures, on ajoutait 20 kilogr. d'un mélange à parties égales de salpêtre et de sel de soude, qui transformait en arséniate alcalin l'arsenic encore présent. Le grillage terminé, l'arséniate était éliminé par lixiviation de la masse avec de l'eau dans une cuve. Le résidu de la lixiviation se composait de protoxyde de nickel.

A Georgshütte, près Dobschau, en Hongrie, le speiss raffiné était grillé (1867) dans un four à réverbère à double sole. Vers la fin du premier grillage, on incorporait dans la masse, toutes les demi-heures, des copeaux de pin ou du poussier de charbon de bois. Le speiss grillé était tamisé et moulu et ensuite soumis à un second grillage (de 4 heures) avec 10 p. 100 de son poids de sel de soude, 5 p. 100 de salpêtre et 10 p. 100 de sel marin ; dans ce grillage, l'arsenic et l'antimoine étaient partie volatilisés à l'état de chlorures, partie transformés en arséniates et antimonates alcalins. La masse grillée restait pendant deux heures à l'état de pâte demi-fluide.

Le grillage achevé, les arséniates et les antimonates alcalins étaient éliminés par traitements réitérés de la masse avec de l'eau bouillante.

Réduction du speiss grillé à mort en nickel brut.

Cette opération est pratiquée de la même manière que la réduction décrite précédemment de la matte de nickel grillée à mort (voy. p. 527). Si le speiss contient du cuivre, on obtient un nickel brut cuprifère.

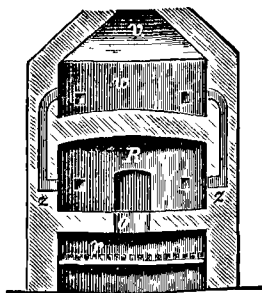


Fig. 353. — Four à creusets pour la réduction des speiss grillés à mort en nickel brut (Schladming, Styrie) ; coupe verticale.

A Schladming, en Styrie ¹, le speiss grillé à mort et ensuite moulu était (1860 à 1867) mélangé avec 4 p. 100 de sirop et réduit en une pâte avec laquelle on formait sur une plaque de fer-blanc des gâteaux de 1,7 kilogr., ayant 15 cm. de largeur, 25 cm. de longueur et 8 mm. d'épaisseur ; ces gâteaux étaient ensuite découpés en cubes. Ceux-ci étaient desséchés (au soleil ou dans des fours à cuire le pain) et réduits en métal dans des creusets en argile réfractaire. On chargeait dans un creuset 12 à 13 kilogr. de cubes (protoxyde de nickel) avec 1,3 kilogr. de poussier de charbon.

¹ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1878, p. 244.

Les creusets étaient placés, au nombre de 40, dans un four rond, dont la disposition est mise en évidence par les figures 353 et 354. R est la capacité pour recevoir les creusets (le laboratoire). Le foyer se trouve au-dessous de R ; r est sa grille, sur laquelle on brûle du bois. Les gaz du foyer passent, par l'ouverture o , qui se trouve dans le milieu de la sole, dans le laboratoire et de ce dernier ils se rendent, par les six rampants x, z , dans un espace w situé au-dessus de la voûte du four, duquel ils montent dans la cheminée v .

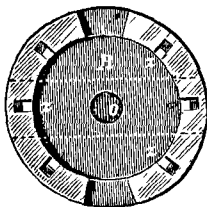


Fig. 354. — Four à creusets pour la réduction des speiss grillés à mort en nickel brut ; coupe horizontale.

Le chauffage des creusets dure 48 heures. On obtient en une opération 350 kilogr. de nickel brut.

B. Extraction du nickel des produits métallurgiques.

Parmi les produits métallurgiques nickélifères, desquels on extrait par voie sèche du nickel ou des alliages de nickel, les suivants sont les plus importants : les speiss nickélifères, qui se forment lors du traitement des minerais de cuivre, de plomb et d'argent et qui absorbent le nickel qui se trouve, souvent en très faible quantité, dans ces minerais ; le cuivre brut et le cuivre affiné nickélifères, produits dans lesquels, lorsque les minerais de cuivre ne contiennent pas d'arsenic, se rassemble le nickel que ces minerais ne renferment ordinairement qu'en très faible quantité ; les scories et les lours de fer nickélifères.

Les speiss sont traités de la même manière que les speiss bruts obtenus lors du traitement de minerais de nickel arsénifères. S'ils renferment de grandes quantités de plomb, de cuivre et d'argent, on cherche à en séparer le plomb et l'argent sous forme de plomb d'œuvre (plomb argentifère) et le cuivre autant que possible sous forme de matte cuivreuse. Le plomb peut être éliminé par grillage et fonte réductrice du speiss et, s'il y a de l'argent, il absorbe une grande quantité de ce métal. On peut faire passer la majeure partie de l'argent dans du plomb d'œuvre, en fondant le speiss avec des matières plombeuses. On combine le cuivre au soufre en fondant le speiss avec du spath pesant (ou, à défaut de ce dernier, avec de la pyrite). Ces opérations donnent finalement un speiss enrichi en nickel, dépouillé de la majeure partie des métaux mentionnés et qui est traité comme il a été décrit précédemment.

Ainsi, par exemple, à Freiberg, des speiss contenant du cuivre, du plomb et de l'argent, provenant de l'extraction de ces métaux étaient fondus à plusieurs reprises dans des fours à cuve avec du sulfate de baryum, des matières plombeuses et des scories pour plomb d'œuvre, matte de cuivre et speiss plus pauvres en cuivre, en plomb et en argent. Lorsque par ces opérations les speiss avaient été enrichis à 15-18 p. 100 de nickel et de cobalt, ils étaient, sans grillage préa-

lable, fondus dans des fours à réverbère, avec 50 à 60 p. 100 de sulfate de baryum et 20 à 25 p. 100 de quartz, pour matte de cuivre plombeuse et speiss sans fer avec 40 à 44 p. 100 de nickel et 8 p. 100 de cuivre.

Le *cuivre brut nickélifère* est soumis à l'affinage, par lequel on obtient des crasses nickélifères et du cuivre sans nickel. On fond les crasses dans des fours à cuve pour cuivre brut nickélifère ou, si elles renferment de grandes quantités d'arsenic et d'antimoine, pour speiss. Le cuivre brut fourni par les crasses, dit cuivre de crasses, donne à l'affinage de nouvelles crasses, dans lesquelles se sont accumulés le nickel et le cobalt. En fondant ces crasses dans des fours à cuve, on obtient un cuivre encore plus enrichi en nickel. En réitérant les fontes et les affinages, on obtient finalement un alliage de cuivre et de nickel, qui est vendu aux usines à nickel.

Les crasses peuvent ainsi être fondues pour une matte nickélifère ou pour speiss et matte de cuivre; la fusion a lieu dans le premier cas avec addition de pyrite, dans le second avec addition de spath pesant et de fer arsénical. On a également extrait par voie humide le nickel du cuivre brut nickélifère.

Des *scories nickélifères*, on extrait le nickel, si celles-ci sont exemptes de cuivre, en les fondant dans des fours à cuve avec du spath pesant ou de la pyrite, opération dans laquelle le nickel passe dans une matte, ou en les fondant avec du fer arsénical, de façon à faire passer le nickel dans un speiss. Si les scories contiennent en même temps du cuivre en quantité extractible, on les fond dans des fours à cuve avec du spath pesant ou de la pyrite et du fer arsénical; le nickel passe alors dans un speiss et la majeure partie du cuivre dans une matte. Cependant, on ne peut pas de cette façon séparer complètement le cuivre et le nickel. C'est alors que, lorsque le cuivre et le nickel doivent être séparés seulement à peu près complètement, il est nécessaire de fondre à plusieurs reprises avec du spath pesant et du fer arsénical le speiss cuprifère et la matte nickélifère obtenus.

Ainsi, par exemple, à Altenau, la scorie nickélifère et cuprifère de l'affinage du cuivre de crasses était fondue dans des fours à cuve, avec addition de pyrite et de fer arsénical, pour speiss et matte offrant la composition suivante :

| | Speiss. | Matte. |
|----------------------------|---------|--------|
| Nickel et cobalt | 26,77 | 6,10 |
| Cuivre | 19,85 | 37,24 |
| Fer. | 15,82 | 20,84 |
| Plomb. | 12,14 | 16,10 |
| Arsenic | 12,15 | traces |
| Antimoine | 10,01 | 0,47 |
| Soufre. | 4,57 | 19,25 |

Les speiss étaient grillés trois fois en tas et ensuite fondus au four à cuve, avec 5 p. 100 de fer arsénical, 12,5 p. 100 de baryte, 50 p. 100 de scories de cuivre de crasses et 50 p. 100 de scories de matte plombeuse, pour un second speiss et une seconde matte de la composition suivante :

| | Speiss. | Matte. |
|-----------------|---------|--------|
| Nickel. | 35,13 | 4,37 |
| Cuivre. | 17,18 | 37,45 |
| Fer. | 8,41 | 12,68 |
| Plomb. | 6,59 | 22,81 |

| | | |
|---------------------|-------|--------|
| Arsenic | 18,65 | traces |
| Antimoine | 10,82 | traces |
| Soufre. | 2,16 | 24,88 |
| Cobalt. | 10,70 | — |

Le speiss était vendu aux usines à cobalt.

Des *loups de fer nickélifères*, on cherche à extraire le nickel en les affinant dans de petits foyers et scorifiant par du quartz le protoxyde de fer ainsi formé, de façon à obtenir finalement des alliages riches en cuivre et en nickel (procédé autrefois en usage à Klefva, en Suède), ou bien en les affinant au petit foyer et faisant passer le nickel dans une matte en répandant sur la masse de la matte brute ou du minerai (procédé autrefois usité dans l'usine à nickel de Ringerick, en Norwège).

Dans une usine saxonne ¹, on a grillé au four à réverbère, après les avoir granulés, des lousps de fer contenant du nickel, du cobalt et du molybdène (avec 80 p. 100 Fe, 2,5 p. 100 Cu, 2 p. 100 Ni, 1,5 p. 100 Co, 6 p. 100 Mo, 8 p. 100 S) et on les a ensuite fondus au four à réverbère avec addition de quartz ; la majeure partie du fer étant scorifiée, on a ainsi obtenu un régule riche en molybdène, en nickel et en cobalt. Ce régule a été calciné au four à réverbère avec du salpêtre et du sel de soude, de façon à former un molybdate alcalin, qui fut éliminé par lixiviation de la masse calcinée avec de l'eau. On obtint alors un résidu en majeure partie composé d'un mélange d'oxydes de nickel, de cobalt et de cuivre. Il fut fondu pour un speiss avec du fer arsénical.

Nouvelles méthodes d'extraction par voie sèche du nickel de minerais et de produits métallurgiques.

Parmi les méthodes récemment proposées pour l'extraction du nickel par *voie sèche*, nous devons mentionner celle de *Mond*, qui transforme le nickel existant à l'état d'oxyde dans les minerais et les produits métallurgiques en nickel-carbonyle, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, et décompose ce dernier à haute température en nickel et oxyde de carbone. *Mond* a découvert que le nickel très divisé était transformé par l'oxyde de carbone, à une température inférieure à 150°, en nickel-carbonyle gazeux. Ce corps se présente sous la forme d'un liquide incolore bouillant à 43° et dont les vapeurs chauffées à 180° se décomposent en nickel et oxyde de carbone.

D'après *Mond*, il faut d'abord préparer par grillage avec les minerais ou les produits métallurgiques (surtout avec les pyrrhotites du Canada) du protoxyde de nickel et ensuite réduire ce dernier en métal, à la température de 350-400°, au moyen de l'hydrogène ou d'un autre agent réducteur gazeux. Le métal ainsi obtenu à l'état de division extrême doit être soumis, à la température de 50°, à l'action d'un courant d'oxyde de carbone, qui volatilise le nickel sous forme de carbonyle $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Le courant gazeux contenant le nickel-carbonyle doit être conduit dans des vases, où, par chauffage à 180°, le nickel se sépare à l'état de métal d'une grande pureté. L'oxyde de carbone devenu libre peut être employé pour la formation de nouvelles quantités de nickel-carbonyle.

Ce procédé, dont la mise en pratique devrait présenter de nombreuses difficultés techniques, a été appliqué en grand à Birmingham. Jusqu'à présent on ne possède encore aucune indication relativement aux résultats économiques de cette application.

¹ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1878, p. 213.

II. Extraction du nickel par voie humide.

Actuellement, la voie humide est employée pour l'extraction du nickel, surtout lorsqu'il s'agit de préparer du protoxyde de nickel pur ou du nickel avec des mattes et des speiss cuprifères (et cobaltifères). On ne s'en sert que rarement directement pour des *minerais*, parce que dans la plupart des cas il est plus avantageux de concentrer leur nickel par voie sèche dans une matte ou dans un speiss. Cela s'applique surtout aux minerais de nickel sulfurés et arséniés. Dans ces derniers temps, il a été proposé de nombreuses méthodes pour l'extraction du nickel par voie humide des minerais qui le contiennent sous forme de silicate (garniériste) ; mais il n'en est que peu qui aient été adoptées définitivement. Actuellement, il semble plus avantageux de faire passer par voie sèche, dans une matte, le nickel de ces minerais, même si leur teneur n'est pas élevée.

Nous avons donc à distinguer :

- A. L'extraction directe du nickel des minerais.
- B. L'extraction du nickel de produits métallurgiques.

A. Extraction directe du nickel des minerais.

Si les minerais contiennent de l'arsenic ou du soufre, ils doivent, avant de subir le traitement par des dissolvants, être soumis à un grillage. (On a aussi rendu des minerais sulfurés propres au traitement par la voie humide en les fondant avec du carbonate de potassium et du soufre. Gap Mine, en Pennsylvanie¹.) Les minerais silicatés du nickel (garniériste, etc.) peuvent au contraire être traités directement par les dissolvants. Comme dissolvant, on emploie presque toujours l'*acide chlorhydrique*. On s'est quelquefois servi de l'acide sulfurique étendu. Mais, lors du traitement subséquent de la solution par le carbonate de calcium et un lait de chaux, cet acide donne lieu à la formation de précipités de sulfate de calcium.

*Emmens*² a proposé comme dissolvant pour les minerais de nickel sulfurés du Canada le *sulfate ferrique*. (Procédé *Gossan*.) D'après lui, le nickel de la pyrrhotite du Canada est dissous par le sulfate ferrique, même si le minerai n'est pas grillé.

Mais la dissolution du nickel serait beaucoup plus rapide avec le minerai grillé. C'est pour cela qu'*Emmens* propose de griller les minerais dans des fours ou de les laisser se décomposer à l'air et de les traiter ensuite dans des cuves en bois par le sulfate ferrique. De la solution, le nickel doit être précipité sous forme d'hydrate de protoxyde. Jusqu'à présent, ce procédé n'a pas encore trouvé emploi.

Le procédé *Gossan* a été essayé par la *Canadian Copper Company*, mais non adopté définitivement. Dans le cas le plus favorable, on ne pouvait dissoudre, au moyen du sulfate ferrique, qu'un tiers du nickel et les deux tiers du cuivre contenus dans les minerais³.

Macfarlane propose de transformer en chlorure le nickel des minerais sulfurés du Canada en les grillant avec du sel marin et de dissoudre ensuite avec de l'eau

¹ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1877, p. 300.

² *The Mineral Industry*, 1892, p. 335.

³ *The Mineral Industry*, 1894, p. 463.

le chlorure contenu dans la masse grillée. De la solution il précipite le fer par addition d'une petite quantité de soude caustique et ensuite le cuivre qui peut être présent au moyen de sulfure de sodium. Le nickel est finalement précipité à l'état de protoxyde avec de la soude caustique. Jusqu'à présent, il n'a encore été publié aucune indication relativement à l'application de ce procédé.

*Ricketts*¹ dissout le nickel et le cuivre à l'état de sulfates et de la dissolution il précipite le nickel par des alcalis et des sulfates alcalins sous forme de sulfate basique. Ce dernier est ensuite fortement chauffé et ainsi transformé en protoxyde de nickel. Le cuivre resté en dissolution est précipité par électrolyse.

*Richardson*² transforme le nickel et le cuivre en chlorures et il sépare les deux sels par distillation fractionnée dans une atmosphère d'acide chlorhydrique.

Le traitement de la solution est ordinairement effectué de la manière suivante :

La solution est d'abord traitée par l'*hydrogène sulfuré* ou un *sulfure alcalin*, afin de précipiter le *cuivre*, le *bismuth*, le *plomb*, l'*arsenic* et les autres métaux précipitables par ces réactifs.

La solution est ensuite traitée par le chlorure de chaux, afin de transformer le fer en peroxyde, puis le fer est précipité par le *carbonate de calcium*. L'*acide arsénique* qui peut encore être présent est précipité, en même temps que le fer, sous forme d'*arséniate de fer*.

Vient ensuite la séparation du *cobalt*, sous forme de sesquioxyde, au moyen du *chlorure de chaux*.

Enfin, le *nickel* est précipité à l'état d'*hydrate de protoxyde* par un *lait de chaux* ou du *carbonate sodique*. L'hydrate de protoxyde de nickel est transformé par calcination en protoxyde anhydre, puis finement moulu et ensuite traité par des acides étendus, afin d'éliminer la chaux et le sulfate de calcium en excès.

Si le cuivre doit rester avec le nickel, par conséquent si finalement on doit préparer un alliage de cuivre et de nickel, et si, abstraction faite de l'*arsenic*, il n'y a pas dans la solution d'autres métaux à précipiter en liqueur acide par l'*hydrogène sulfuré*, on traite la solution, après oxydation du fer, directement par le carbonate de calcium, afin de précipiter le fer et l'*arsenic*.

La nature des minerais entraîne quelquefois des modifications dans ce mode de traitement. On a aussi proposé dans ces derniers temps de nombreuses méthodes pour le traitement des silicates de nickel, spécialement de la *garniérite*, mais parmi ces méthodes il n'en est que peu qui aient été l'objet d'une application pratique. Pour cette raison, nous ne les mentionnerons que brièvement.

Des *minerais de nickel arsénifères* ont été autrefois traités par voie humide en Hongrie et en Bohême.

En Hongrie³, on traitait (d'après le procédé *Louyet*) par l'acide chlorhydrique de pareils minerais préalablement grillés. La solution était d'abord étendue avec de l'eau, afin de précipiter le bismuth à l'état de chlorure basique. On ajoutait ensuite du chlorure de chaux, afin d'oxyder le protoxyde de fer et l'acide arsénieux, après quoi, en ajoutant un lait de chaux on précipitait le fer sous forme d'hydroxyde et l'*arsenic* sous forme d'*arséniate de fer*. Venait ensuite la précipitation du cuivre par l'*hydrogène sulfuré* ou le sulfure de baryum, puis celle du

¹ Brevets américains du 3 Octobre 1893 et du 6 Février 1894.

² Brevet américain du 10 Avril 1894.

³ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1849, p. 800.

cobalt à l'état de sesquioxyde par le chlorure de chaux et finalement celle du nickel, sous forme d'hydrate de protoxyde, au moyen d'un lait de chaux.

A Joachimsthal ¹, en Bohême, on grillait autrefois, en faisant arriver dans la masse un courant de vapeur d'eau, des minerais d'argent nickélifères et cobaltifères contenant 5 à 10 p. 100 de nickel et de cobalt ; l'argent était ainsi séparé à l'état métallique et il se formait des arséniate de cobalt et de nickel. Le minerai grillé était d'abord traité par l'acide sulfurique étendu et ensuite par l'acide azotique bouillant. Les arséniate de nickel et de cobalt étaient dissous par l'acide sulfurique, l'argent et le reste de nickel et de cobalt par l'acide azotique. Après avoir, de la solution azotique, précipité l'argent sous forme de chlorure à l'aide de sel marin, on réunissait cette solution avec la solution sulfurique et, afin de précipiter l'acide arsénique à l'état d'arséniate de fer, on traitait le mélange des deux liquides par le perchlorure de fer, après quoi on précipitait le fer et l'arsenic avec du carbonate de chaux pulvérisé. Le cobalt était ensuite précipité par le chlorure de chaux et le nickel par un lait de chaux.

Voici maintenant quels sont les procédés qui ont été proposés pour l'extraction du nickel de ses silicates (garniérîte et rewdanskite).

Hermann ² chauffe la rewdanskite dans des vases de grès avec de l'acide sulfurique jusqu'à ce que ce dernier commence à émettre des vapeurs, il lessive la masse, puis il oxyde le fer en ajoutant du sel marin et du salpêtre, après quoi il le précipite par la craie, et il précipite ensuite le nickel sous forme de sulfure au moyen de sulfure de sodium. Le sulfure de nickel est grillé à mort et le protoxyde de nickel est réduit.

Laroche ³ traite la garniérîte avec son poids d'acide sulfurique à 56-60° B., il lessive avec de l'eau bouillante la masse devenue solide, il ajoute une quantité de sulfate d'ammonium équivalente au sulfate de nickel présent et de la solution il sépare par évaporation et refroidissement du sulfate de nickel et d'ammonium cristallisé. Les cristaux, dissous dans l'eau bouillante, sont traités par une solution de sel de soude, qui précipite le nickel à l'état de carbonate. Au lieu de sulfate d'ammonium, on peut aussi ajouter à la solution une quantité d'oxalate alcalin équivalente au nickel présent, qui est alors précipité sous forme d'oxalate de protoxyde. Le précipité est traité à l'ébullition par une solution de carbonate de sodium ; l'oxalate de protoxyde de nickel est (à 140°) ainsi transformé en carbonate de protoxyde de nickel, en même temps que l'oxalate alcalin est régénéré ; le carbonate de nickel est réduit à l'état de métal. L'oxalate de sodium régénéré rentre dans le travail.

Rousseau ⁴ dissout le minerai dans l'acide chlorhydrique, oxyde le fer par le chlorure de chaux et, après l'avoir précipité par le carbonate de calcium, il précipite le nickel par un lait de magnésie. Il évapore la solution de chlorure de magnésium et de chlorure de calcium qui reste et en chauffant le sel solide obtenu dans un courant de vapeur d'eau il prétend régénérer l'acide chlorhydrique et la magnésie.

Kamiensky ⁵ désagrège avec de l'acide chlorhydrique étendu, il oxyde le fer par un courant de chlore et ensuite le précipite par le carbonate de magnésium, il

¹ Kerl, *Metallhüttenkunde*, p. 554.

² *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1876, p. 308.

³ Wagner, *Jahresbericht*, 1879, p. 235.

⁴ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1878, p. 260.

⁵ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1878, p. 260.

décante et de la solution chaude il précipite la majeure partie du nickel sous forme de carbonate par le carbonate sodique. La solution est ensuite traitée à froid par le sel de soude, par lequel sont précipités la magnésie et le reste du nickel. La solution contenant du chlorure de sodium et du chlorure de magnésium est évaporée et le chlorure de sodium ainsi précipité. Du reste de la solution on sépare par évaporation le chlorure de magnésium, avec lequel on prépare de l'acide chlorhydrique, en faisant passer sur le sel chauffé à 150° un courant de vapeur d'eau.

*Araud*¹ mélange le minerai avec de l'acide chlorhydrique de façon à obtenir une bouillie, qu'il chauffe dans des cornues réfractaires jusqu'à volatilisation des chlorures produits. Ces derniers sont recueillis et dissous dans l'eau. De la solution, on précipite d'abord le fer par le carbonate de calcium et ensuite le nickel par un lait de chaux.

*Sébillot*² a proposé deux procédés.

Le premier consiste à désagréger le minerai avec de l'acide sulfurique et du sulfate d'ammonium, puis à ajouter de l'eau et à laisser le nickel se séparer de la dissolution par cristallisation sous forme de sulfate. On dissout les cristaux et on précipite le nickel de la solution d'après le procédé connu.

D'après le second procédé, on chauffe le minerai avec de l'acide sulfurique dans un four à réverbère, on lessive avec de l'eau la masse solide obtenue, puis de la lessive on précipite le fer par le carbonate de calcium après l'avoir oxydé au moyen de chlorure de chaux, on précipite ensuite la magnésie par le phosphate de sodium et enfin de la lessive on laisse le sulfate de nickel se séparer par cristallisation.

*Dixon*³ fond les minerais pour speiss et traite celui-ci d'après la méthode qui sera décrite plus loin.

Allen traite à froid le minerai pulvérisé par l'acide sulfurique en ajoutant un peu d'azotate de sodium, puis il chauffe la masse jusqu'au rouge, la lessive avec de l'eau et de la solution obtenue il précipite d'abord le peroxyde de fer et l'oxyde de chrome par la magnésie calcinée et ensuite le nickel à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré ; le sulfure de nickel est grillé à mort et réduit.

*Christofle*⁴ a indiqué plusieurs procédés pour le traitement de la garniérîte par voie humide. Mais ces procédés semblent avoir été tous abandonnés et remplacés par la fonte pour matte des minerais et le traitement de la matte par voie humide qui sera exposé plus loin.

Les procédés de traitement direct des minerais par voie humide étaient les suivants.

1. Lavage des minerais pulvérisés avec de l'acide chlorhydrique étendu, suivi de leur traitement par le même acide concentré. Précipitation du fer de la solution obtenue avec l'acide chlorhydrique concentré au moyen de chaux caustique ou de craie et ensuite du nickel à l'aide d'un lait de chaux.

2. La poudre du minerai est bouillie avec une solution concentrée d'acide oxalique, qui laisse le nickel dans le résidu. Le résidu contenant le nickel est réduit. Pour récupérer l'acide oxalique, on traite la lessive par un lait de chaux, qui

¹ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1878, p. 260.

² *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1878, p. 260.

³ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1879, p. 395.

⁴ *Wagner, Jahresbericht*, 1878, p. 233; *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1878, p. 259, 1879, p. 138.

précipite de l'oxalate de calcium. De ce dernier, on sépare l'acide oxalique au moyen d'acide sulfurique.

3. Traitement du minerai par l'acide chlorhydrique concentré chaud ; addition de chlorure de chaux à la solution contenant de l'acide en excès afin d'oxyder le fer ; précipitation du nickel sous forme d'oxalate par l'acide oxalique ; lavage et chauffage du précipité.

4. Traitement du minerai par l'acide chlorhydrique concentré chaud ; addition de chlorure de chaux à la solution acide, précipitation du fer et de l'alumine par le carbonate de calcium ; précipitation du nickel sous forme de sesquioxyde par l'eau de chaux et le chlorure de chaux.

5. Traitement du minerai par l'acide chlorhydrique concentré chaud, précipitation du fer et de l'alumine comme en 4, addition de chlorure de magnésium (s'il n'y en a pas déjà une quantité suffisante), précipitation du nickel avec une petite quantité de magnésie au moyen de chaux caustique ; lavage et dessiccation du précipité, mélange de ce dernier avec du charbon et calcination du mélange à une très haute température, opération dans laquelle le soufre est absorbé par la magnésie.

Le nickel est ainsi obtenu sous forme de grenailles, qui sont séparées par lavage de la masse calcinée.

D'après un procédé d'*Herrenschmidt*¹, qui serait employé dans les usines de la *Société Malétra*, au Petit-Quévilly, près Rouen, des minerais de la Nouvelle-Calédonie (tenant pour 100 : 18 de peroxyde de manganèse, 3 de protoxyde de cobalt, 1,25 de protoxyde de nickel, 30 de peroxyde de fer, 5 d'alumine, 2 de chaux et de magnésie, 8 d'acide silicique) sont traités par une solution concentrée de sulfate ferreux, qui dissoudrait le manganèse, le cobalt et le nickel sous forme de sulfates, en laissant le fer dans le résidu à l'état de peroxyde.

Du liquide séparé du résidu et clarifié, on précipite, sous forme de sulfures, par le sulfure de sodium le cobalt, le nickel et une petite quantité de manganèse. En traitant le précipité par une solution de perchlorure de fer, on en élimine le manganèse. La solution de manganèse ainsi obtenue peut, par traitement avec un lait de chaux en excès et insufflation d'air être transformée en manganite de calcium. On emploie ce dernier pour la préparation du chlore en vue de la fabrication du chlorure de chaux (procédé *Weldon*).

Le précipité dépouillé du manganèse et qui maintenant ne contient plus que les sulfures de nickel et de cobalt est, au moyen d'un grillage sulfatisant en fours à réverbère, transformé en un mélange de sulfate de cobalt et de sulfate de nickel. Les sulfates sont dissous dans l'eau bouillante et ensuite transformés en chlorures par addition de chlorure de calcium à la dissolution. La solution des chlorures est séparée en deux parties en vue de la séparation du cobalt et du nickel. De la première partie, on précipite le nickel et le cobalt sous forme d'hydrates de protoxyde au moyen d'un lait de chaux, on sépare le précipité du liquide, après l'avoir lavé on l'introduit dans de l'eau et, en faisant passer un courant de chlore dans le liquide et y insufflant de l'air, on transforme le cobalt et le nickel en sesquioxydes. Maintenant, on ajoute par portions au précipité des sesquioxydes la deuxième portion de la solution des chlorures et l'on fait passer pendant un certain temps un courant de vapeur d'eau à travers le liquide. Le sesquioxyde de cobalt reste alors indissous, tandis que l'oxyde de nickel entre

¹ Pelletan, *Le Génie civil*, 1894, t. XVIII, p. 373 ; *Engin. and Mining Journal*, 1891, t. LII, n° 14.

en dissolution sous forme de chlorure et précipite de la liqueur une quantité équivalente de cobalt sous forme sesquioxyde. Lorsqu'on a de cette manière précipité tout le cobalt de la dissolution ou dissous le nickel contenu dans le précipité, on sépare le liquide contenant encore du nickel d'avec le précipité et on en précipite le nickel comme à l'ordinaire, au moyen d'un lait de chaux.

Il n'a rien été publié relativement aux résultats économiques de ce procédé, qui semble assez compliqué et qui ne devrait pouvoir être appliqué avec avantage que dans les fabriques de soude par le procédé Leblanc, où l'on prépare en même temps du chlorure de chaux.

D'après le procédé breveté en Allemagne ¹, *Herrenschmidt* précipite par le carbonate de cuivre le fer de la solution contenant sous forme de sulfates ou de chlorures le fer, le cuivre, le cobalt et le nickel et, après avoir séparé le liquide du précipité, il précipite le cuivre par l'hydrate de protoxyde de nickel ou le carbonate de nickel. Du liquide séparé de nouveau du précipité, le cobalt et le nickel sont extraits comme il a été dit précédemment.

B. Extraction du nickel de produits métallurgiques.

Les produits métallurgiques dont nous avons à nous occuper ici sont en première ligne les mattes et les speiss, en seconde ligne les scories.

Extraction du nickel de mattes.

Les mattes peuvent être traitées par des acides aussi bien non grillées qu'après avoir été grillées à mort.

Lorsqu'on traite les *mattes non grillées* par des acides, le sulfure de cuivre reste dans le résidu, tandis que le fer, le nickel et le cobalt sont en majeure partie dissous. Mais il n'est pas possible d'éliminer tout le cobalt et tout le nickel du résidu, de sorte que ce dernier doit encore être soumis à un traitement particulier en vue de l'extraction du nickel et du cobalt.

Le traitement des mattes non grillées par des acides ne doit pas être recommandé ; il n'est d'ailleurs employé qu'exceptionnellement.

Les mattes sont toujours *grillées à mort avant le traitement par des acides*.

Comme le peroxyde de fer calciné n'est que très peu soluble dans les acides étendus, il faut, afin de conserver autant que possible le fer dans le résidu, employer à la fin du grillage une température aussi élevée que possible.

Comme dissolvant, on se sert d'acide chlorhydrique ou sulfurique ; l'acide chlorhydrique est le plus convenable. Si la matte a subi une calcination suffisamment intense, le peroxyde de fer ne se dissout pour ainsi dire pas du tout dans ces acides. L'arsenic, s'il est présent, reste sous forme d'arséniate de peroxyde de fer ou de bioxyde de cuivre.

La marche suivie pour le traitement de la solution est ordinairement la suivante ; mais elle subit fréquemment certaines modifications. La solution est d'abord traitée par l'hydrogène sulfuré ou un sulfure alcalin, afin de précipiter le cuivre, le plomb, etc. Le fer est ensuite oxydé par le chlore ou le chlorure de chaux et précipité par le carbonate de calcium. La précipitation doit avoir lieu à froid, parce qu'à une température supérieure à 40°, il se précipite aussi une cer-

¹ Brevet allemand n° 68559.

taine quantité de cobalt. Si le cuivre n'a pas été précipité par l'hydrogène sulfuré, une partie de ce métal est aussi séparée sous forme de carbonate. S'il y a encore de l'acide arsénique, il se précipite avec le fer.

Le cobalt est ensuite séparé de la solution sous forme de sesquioxyde par le chlorure de chaux. Un excès de chlorure de chaux précipite aussi le nickel. L'azotite de potassium¹, qui d'une solution neutralisée par une lessive de potasse et acidifiée par l'acide acétique, précipite le cobalt sous forme d'azotite de cobalt et de potassium, en laissant le nickel en dissolution, ne peut pas être employé en présence de chaux (et d'autres terres alcalines) pour la séparation du cobalt, parce que, avec le cobalt, est aussi précipité le nickel à l'état d'azotite de calcium et de nickel $(K^2Ca)Ni(AzO^2)^6$.

S'il y a de grandes quantités de cobalt dans la dissolution et si l'on ne tient pas à obtenir les métaux à l'état très pur, on peut aussi employer le sulfate d'ammonium pour la séparation du cobalt et du nickel. Le sulfate d'ammonium forme avec le sulfate de nickel un sel double difficilement soluble, tandis que le sel double qu'il donne avec le sulfate de cobalt est facilement soluble. Lorsqu'on évapore la solution jusqu'à un certain degré, le sulfate de nickel et d'ammonium se sépare, tandis que le sulfate de cobalt et d'ammonium reste en dissolution. Le sulfate de nickel et d'ammonium est transformé par chauffage en protoxyde de nickel, puis calciné avec du sel de soude et du salpêtre et lavé. On pourrait récupérer le sulfate d'ammonium lors du chauffage du sulfate de nickel et d'ammonium. De la solution du sulfate de cobalt et d'ammonium restée après l'évaporation, le cobalt est précipité par le sulfure d'ammonium. Le sulfure de cobalt est grillé, calciné avec du salpêtre et du sel de soude et l'oxyde de cobalt obtenu est livré au commerce.

De la solution de laquelle le cobalt a été précipité sous forme de sesquioxyde par le chlorure de chaux, on sépare le nickel au moyen d'un lait de chaux ou de carbonate sodique sous forme d'hydrate de protoxyde ou de carbonate. Le précipité est séparé du liquide par filtration dans des sacs en toile pointus ; s'il contient du sulfate de calcium, on le calcine avec du sel de soude, et il se forme alors du carbonate de calcium et du sulfate de sodium. De la masse calcinée, le sulfate de sodium est éliminé au moyen d'eau, le carbonate de calcium par l'acide chlorhydrique étendu. On peut aussi produire la transformation entre le sulfate de calcium et le carbonate de sodium en faisant bouillir le précipité avec un excès de sel de soude en solution dans l'eau et éliminant ensuite, au moyen d'eau contenant de l'acide chlorhydrique, le carbonate de calcium produit. Si l'on a employé l'acide chlorhydrique comme dissolvant du nickel, on élimine par l'acide chlorhydrique étendu la chaux contenue dans le protoxyde de nickel calciné.

Le protoxyde de nickel obtenu est réduit comme à l'ordinaire en nickel métallique.

A l'usine de Scopello, en Piémont, on pratiquait autrefois le *traitement immédiat de mattes avec des acides*². La matte de nickel, tenant 24 p. 100 de nickel, 6 p. 100 de cobalt, 12 p. 100 de cuivre, 23 p. 100 de fer et 35 p. 100 de soufre, était traitée avec de l'acide chlorhydrique à 33 p. 100 HCl, dans des vases en grès, qui étaient placés dans des tonneaux partiellement remplis d'eau. L'hydrogène

¹ Poggendorff's *Annalen*, t. LXXIV, p. 415, t. CX, p. 414 : *Annales der Chemie und Pharmacie*, t. XCVI, p. 218.

² *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1878, p. 229.

sulfuré se dégaugeant par un tube adapté dans le couvercle du vase était enflammé.

Après trois traitements de la matte par l'acide, la solution était séparée du résidu par décantation. Le résidu contenait le sulfure de cuivre de la matte, ainsi que des quantités encore grandes de sulfure de nickel et de sulfure de cobalt; il était ajouté lors de la fonte de mattes ou de minerais dans des fours à cuve. La solution, qui contenait les chlorures du fer, du nickel et du cobalt, était, après clarification, évaporée à siccité dans une chaudière en fer. Le résidu de l'évaporation, mélange pulvérulent de protochlorures de fer, de nickel et de cobalt, était chauffé pendant trois ou quatre heures dans un four à réverbère, la masse étant agitée continuellement; une partie du fer était ainsi volatilisée sous forme de perchlorure, tandis que l'autre partie restait à l'état d'oxyde. La masse ainsi traitée était chargée avec de l'eau dans une cuve, où le fer était suroxydé au moyen de chlorure de chaux et où avait ensuite lieu sa précipitation à l'aide de marbre pulvérisé. De la solution clarifiée, le cobalt était précipité par le chlorure de chaux, le nickel par un lait de chaux. Les précipités de sesquioxyle de cobalt et d'hydrate de protoxyde de nickel ainsi obtenus étaient lavés dans des sacs de laine jusqu'à ce que l'oxalate d'ammonium ne produisit plus de précipité dans le liquide s'écoulant de ces derniers. Ils étaient ensuite chauffés pendant 12 heures dans des fours à réverbère, puis lavés à l'eau acidifiée.

Le traitement de mattes grillées par des acides était autrefois ou est encore pratiqué à Isabellenhütte, près Dillenburg, à Victoriahütte, en Silésie, à Schneeberg en Saxe, dans les usines de *Christofle*, à Saint-Denis.

A *Isabellenhütte*, près *Dillenburg*, on a préparé du nickel par voie humide de 1848 à 1857; de 1857 à 1860, on a fabriqué par cette voie du nickel et des alliages de cuivre et de nickel. Les deux procédés sont décrits brièvement dans les lignes suivantes¹.

a. D'après l'ancien procédé, la matte concentrée était projetée encore rouge dans de l'eau, ce qui la rendait cassante; elle était ensuite pulvérisée et tamisée. Afin d'éliminer le soufre et de transformer le fer en peroxyde, la poudre était soumise à un grillage dans des fours à réverbère par quantités de 150 kilogr.

La matte grillée était mélangée dans des tonneaux avec de l'acide sulfurique à 60° B., jusqu'à ce qu'elle fût transformée en une bouillie épaisse et ensuite desséchée pendant 2 heures dans des fours à réverbère, opération durant laquelle le sulfate ferreux qui pouvait être présent était converti en ferrisulfate et l'acide libre en excès éliminé. La masse desséchée était traitée par l'eau, afin de dissoudre les sulfates. La solution contenait du fer, du cuivre et du nickel. On procédait d'abord à la précipitation du fer et du cuivre par le carbonate de calcium. A cet effet, la solution était d'abord portée à l'ébullition dans une chaudière en cuivre, après quoi on y introduisait par cuillerées du carbonate de calcium en poudre fine. Le fer et le cuivre étaient, par ce dernier, précipités sous forme de carbonates basiques; en même temps, du sulfate de calcium était aussi précipité. Comme le fer est précipité avant le cuivre, on n'ajoutait d'abord du carbonate calcaire que jusqu'à ce qu'il n'y eût plus de fer dans la dissolution et de celle-ci on séparait le précipité ainsi obtenu, contenant du fer et du cuivre. Comme avec le cuivre, il se sépare aussi toujours une certaine quantité de nickel, on évitait

¹ Schnabel, in *Preuss. Zeitschrift*, 1865, p. 109.

ainsi que ce premier précipité contint du nickel. Il se composait de carbonates basiques du fer et du cuivre, ainsi que de sulfate de calcium et il était traité pour matte de cuivre et cuivre. La solution séparée par filtration du précipité en question était bouillie avec une nouvelle quantité de carbonate de calcium, qui précipitait le cuivre encore présent en même temps qu'une petite quantité de nickel. Ce précipité était ajouté lors de la concentration de la matte de nickel. De la solution séparée du précipité, le nickel était précipité à l'état de protoxyde au moyen d'un lait de chaux. Afin d'éliminer le sulfate de calcium du précipité, celui-ci était desséché et ensuite calciné dans des creusets réfractaires avec du sel de soude; il se formait alors du sulfate de sodium et du carbonate de calcium, et de la masse calcinée, le premier était éliminé au moyen d'eau et le second par l'acide chlorhydrique. Le protoxyde de nickel était réduit comme à l'ordinaire en nickel cubique offrant la composition suivante :

| | |
|------------------|-------|
| Nickel | 98,29 |
| Cuivre | 0,24 |
| Fer | 0,81 |

b. D'après le *nouveau procédé*, on préparait avec une matte brute de la composition moyenne suivante :

| | |
|------------------|----|
| Nickel | 13 |
| Cuivre | 19 |
| Fer | 35 |
| Soufre | 33 |

une matte concentrée avec la composition moyenne :

| | |
|------------------|----|
| Nickel | 24 |
| Cuivre | 39 |
| Fer | 12 |
| Soufre | 25 |

et avec cette matte concentrée on obtenait par affinage au petit foyer une matte ainsi composée :

| | |
|------------------|----|
| Nickel | 35 |
| Cuivre | 43 |
| Fer | 2 |
| Soufre | 20 |

Cette dernière matte était grillée à mort, puis traitée par l'acide chlorhydrique et finalement par l'acide sulfurique.

La plus grande partie du cuivre et du nickel, mais non le fer à l'état de peroxyde, était dissoute par l'acide chlorhydrique, et cela dans la proportion de 7 parties de cuivre pour 1 partie de nickel. De la solution, le cuivre et le nickel étaient précipités par un lait de chaux. Le précipité était comprimé, desséché et réduit en alliage de cuivre et de nickel, après élimination du sulfate de calcium.

Le résidu du traitement par l'acide chlorhydrique (environ 40 p. 100 du poids de la matte grillée à mort) était traité deux fois par l'acide sulfurique comme il a été indiqué précédemment, et la plus grande partie du cuivre et du nickel encore présents, ainsi qu'une partie du fer entraient en dissolution. Le nouveau résidu retournait au grillage. Maintenant, de la solution, on précipitait à 55° le

fer par le carbonate de calcium et ensuite à 70°, par le même réactif, le cuivre sous forme de carbonates basiques. Avec le cuivre, il était aussi précipité une certaine quantité de nickel, et d'autant plus que la solution contenait plus de cuivre. C'est pour cela que, afin de précipiter aussi peu que possible de nickel avec le cuivre, on cherchait lors du traitement de la matte par l'acide chlorhydrique à dissoudre une quantité de cuivre aussi grande que possible.

Le précipité formé de carbonates basiques de cuivre, de nickel et de fer était dissous dans l'acide chlorhydrique. De la solution, le cuivre et le nickel étaient précipités par un lait de chaux. Le précipité obtenu était après purification réduit en alliage de cuivre et de nickel.

De la solution, qui, outre du sulfate de nickel, ne contenait que de petites quantités de sulfate de cuivre, le nickel était précipité à l'état de protoxyde au moyen d'un lait de chaux et le précipité séparé par filtration était ensuite desséché.

Pour éliminer le sulfate de calcium des oxydes — l'oxyde cuprifère en renfermait 8 p. 100, l'oxyde pur 15 p. 100 — on les lavait avec de l'acide chlorhydrique étendu après les avoir fortement calcinés. Cet acide absorbait le sulfate de calcium, tandis que, si la calcination avait été faite à la température exactement convenable, il n'attaquait pas du tout le protoxyde de nickel et très faiblement le bioxyde de cuivre.

De l'acide chlorhydrique employé pour le lavage, on précipitait par un lait de chaux les petites quantités de métaux dissous. Le précipité obtenu était employé pour neutraliser des solutions acides qui devaient être traitées par le carbonate de calcium.

Les oxydes étaient réduits en métaux comme il a été indiqué précédemment. La réduction du protoxyde de nickel exigeait trois heures, et il fallait chauffer jusqu'au rouge blanc intense, tandis que celle du bioxyde de cuivre contenant du nickel était terminée en une heure et demie et à moins haute température.

Le nickel métallique était livré au commerce sous forme de cubes ; les cubes de cuivre et nickel étaient fondus au petit foyer, après quoi la masse était enlevée sous forme de disques et vendue sous cette forme aux fabricants d'argentan. Plus tard, la réduction du mélange de bioxyde de cuivre et de protoxyde de nickel fut pratiquée dans un petit foyer à deux tuyères et l'on obtenait ainsi un alliage de nickel et de cuivre avec 73 p. 100 de nickel.

Le nickel métallique préparé comme il vient d'être dit offrait la composition suivante :

| | I. | II. |
|------------------|-------|-------|
| Nickel | 96,29 | 96,17 |
| Cuivre | 0,41 | 2,17 |
| Fer. | 0,98 | 0,45 |

Le cuivre affiné au petit foyer préparé avec les résidus cuprifères (de la dissolution des précipités dans l'acide chlorhydrique) était composé comme il suit :

| | Nickel | Fer | Cuivre |
|---------------------------|--------|------|--------|
| Disque moyen | 0,99 | 0,99 | 98,82 |
| Disque inférieur. | 0,44 | 0,50 | 99,06 |

Gength a constaté que les petits cristaux noirs qui, lors de l'affinage, se forment sur les disques supérieurs sont des cristaux de protoxyde de nickel.

A la *Victoria-Hütte*, en *Silésie*¹, on éliminait de la matte de nickel concentrée grillée à mort une partie de l'oxyde de cuivre au moyen d'acide sulfurique étendu chaud et, après avoir lavé, desséché, finement moulu et grillé le résidu, on le réduisait en un alliage de nickel et de cuivre avec 80 p. 100 de nickel. Le nickel passé dans la solution en était précipité par du bioxyde de cuivre, après quoi la solution était traitée pour sulfate de cuivre.

A *Schneeberg*, en *Saxe*, on employait, pour éliminer l'oxyde de cuivre et les sulfates de la matte grillée à mort, au lieu d'acide sulfurique, de l'acide chlorhydrique. Le traitement du résidu avait lieu de la même manière qu'à *Victoria-Hütte*.

Aux *usines de Christofle*, à *Saint-Denis*, la matte préparée par fusion de garni-rite avec du plâtre était moulue, puis grillée deux ou trois fois dans des fours à pelletage continu, longs de 10 mètres et ensuite traitée par l'acide chlorhydrique dans des vases en grès d'une capacité de 100 litres, qui étaient placés dans un bain-marie. Afin de favoriser l'action de l'acide sur la matte, le bain-marie était chauffé au moyen de vapeur. La solution était envoyée dans des bacs en bois, où le fer, après suroxydation, était précipité par le carbonate de calcium. Afin de favoriser la précipitation, on insufflait dans la masse de l'air qui produisait en même temps une agitation. La masse était entraînée au moyen de pompes dans de grandes cuves en bois, où se déposait le précipité. Le liquide clair était décanté dans des réservoirs en bois, où le nickel était précipité par un lait de chaux. L'hydrate de protoxyde de nickel était desséché, lavé, encore desséché et ensuite réduit en métal.

Extraction du nickel de speiss.

Les speiss sont grillés à mort et ensuite traités de la même manière que les mattes grillées à mort. Lors du grillage à mort, on cherche à favoriser l'élimination de l'arsenic en mélangeant dans la masse des corps contenant du charbon.

A la *Georgshütte*, près *Dobschau*, en *Hongrie*², on bocardait des speiss ainsi composés :

| | |
|-------------------|-----------|
| Nickel | 37 p. 100 |
| Cobalt | 13 » |
| Cuivre | 2 » |
| Fer | 9 » |
| Arsenic | 38 » |
| Soufre | 1 » |

et ensuite on le grillait à mort, par quantités de 300 kilogr., dans des fours à réverbère chauffés au bois. Le grillage durait 12 à 14 heures. A la fin, on incorporait dans la masse 30 à 40 kilogr. de sciure de bois ou de poussières de charbon, afin de réduire l'acide arsénique formé en acide arsénieux et arsenic. L'arsenic repassait à l'état d'acide arsénieux. Les speiss grillés étaient ensuite traités par l'acide sulfurique. De la solution obtenue, le fer et une partie du cuivre étaient précipités par ébullition avec du carbonate de calcium. Le cobalt était ensuite précipité sous forme de sesquioxyde par le chlorure de chaux et le

¹ *Berg-und Hüttenm. Zeitung*, 1877, p. 300, 1875, p. 245.

² *Berg-und Hüttenm. Zeitung*, 1878, p. 229.

nickel sous forme d'hydrate de protoxyde au moyen d'un lait de chaux. Les oxydes étaient desséchés, lavés à l'eau acide, moulus et ensuite vendus aux usines de la Saxe.

A Saint-Benoît, près Liège¹, le speiss, tenant 45 p. 100 de nickel, était traité à 80° par l'acide chlorhydrique concentré. De la solution, le fer (après oxydation par le chlorure de chaux) était précipité par le carbonate de calcium, puis le cuivre par le sulfure de calcium. Le cobalt était ensuite précipité par le chlorure de chaux et enfin le nickel par un lait de chaux.

*Dixon*², dont le procédé n'a pas été adopté définitivement, fond la garnièrite pour speiss avec des matières arsénicales, il grille à mort le speiss obtenu et le traite ensuite par l'acide chlorhydrique. Dans la solution obtenue, il fait passer un courant de chlore, afin de suroxyder le fer; il précipite ce dernier en ajoutant avec précaution du protoxyde de nickel, puis faisant passer un courant de chlore dans le liquide, il précipite le cobalt sous forme de sesquioxyde en ajoutant encore du protoxyde de nickel. Le liquide contenant le nickel sous forme de chlorure est évaporé et la masse solide ainsi obtenue est transformée en protoxyde de nickel par calcination dans un courant de vapeur ou en nickel métallique par calcination dans un courant d'hydrogène. Le nickel qui a pu se précipiter avec le sesquioxyde de cobalt est éliminé du précipité par traitement de ce dernier avec de l'acide chlorhydrique étendu.

Aux usines près de Birmingham, en Angleterre³, le speiss grillé à mort est traité par l'acide chlorhydrique. Le fer, après oxydation, est précipité avec l'arsenic par neutralisation et ébullition du liquide. On ne dit pas dans l'ouvrage cité comment sont pratiquées l'oxydation et la neutralisation. Le cuivre est ensuite précipité par l'hydrogène sulfuré, puis le cobalt sous forme de sesquioxyde par le chlorure de chaux et enfin le nickel sous forme d'hydrate de protoxyde au moyen d'un lait de chaux.

Extraction du nickel de scories.

Dans l'extraction du nickel par voie sèche, on ajoute les scories nickélifères lors de la fonte des minerais et des mattes.

Si ces scories se forment comme produits secondaires dans l'extraction du cuivre, elles peuvent aussi bien être traitées directement par voie humide que fondues pour un alliage de cuivre et de nickel, qui peut être soumis au traitement par voie humide. Le traitement des scories par cette dernière voie peut être pratiqué d'une manière analogue à celle qui a été exposée précédemment à propos des silicates de nickel et de magnésie.

Au Mansfeld⁴, la scorie nickélifère de l'affinage du cuivre était fondue dans des fours à cuve pour cuivre noir, qui était affiné, granulé et ensuite traité en présence de l'air par l'acide sulfurique étendu. La solution était soumise à une cristallisation fractionnée. Il s'en séparait d'abord du sulfate de cuivre et ensuite, après une nouvelle évaporation jusqu'à un certain degré, un mélange de sulfate de cuivre et de sulfate de fer et enfin après une autre évaporation un mélange

¹ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1878, p. 229.

² *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1878, p. 395.

³ Phillips, *Elements of metallurgy*, p. 415.

⁴ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1859, p. 371 ; 1860, p. 501 ; 1861, p. 67 ; 1862, p. 160 ; 1864, p. 58 ; 1865, p. 386.

de sulfate de cuivre et de sulfate de nickel. (D'après *v. Hauer*, lorsqu'il y a un excès de sulfate de cuivre dans la dissolution, il cristallise d'abord du sulfate de cuivre pur et ensuite un sulfate de cuivre, de nickel et de cobalt de la formule : $\text{CuSO}_4 + (\text{CoNi})\text{SO}_4 + 21 \text{H}_2\text{O}$. S'il y a un excès de sulfate de nickel ou de sulfate de cobalt ou des deux, la combinaison dont il vient d'être question cristallise immédiatement, tandis que les quantités de sulfate de nickel et de sulfate de cobalt qui se trouvent en excès restent dans l'eau mère).

Le sulfate de cuivre et de nickel était, s'il était exempt de fer, chauffé dans un four de grillage, afin d'expulser l'acide sulfurique. Le résidu composé d'oxydes était, après lixiviation avec de l'eau et dessiccation, réduit dans un four de *Sefström* en un alliage de cuivre et de nickel contenant 40 à 68 p. 100 de cuivre, 30 à 59 p. 100 de nickel, 1,1 à 1,8 p. 100 de cobalt, 0,5 à 1,3 p. 100 de fer et 0,07 à 0,34 p. 100 de soufre. Cet alliage était affiné dans un petit foyer enduit de graphite et à deux tuyères et levé en disques.

*Herter*¹ a proposé de chauffer le sulfate de cuivre et de nickel au four à réverbère et de traiter le mélange d'oxydes ainsi obtenu par l'acide sulfurique étendu qui dissoudrait le nickel et le cuivre, mais laisserait le fer dans le résidu. On devait ensuite précipiter le cuivre et le nickel de la solution par le carbonate de sodium, chauffer les carbonates basiques précipités et réduire les oxydes obtenus.

Extraction du nickel par voie électrométallurgique.

Il n'a été publié qu'un petit nombre de renseignements sur l'extraction du nickel par la voie électrométallurgique.

Jusqu'à présent l'extraction du nickel de minerais par cette voie ne semble avoir été pratiquée qu'à titre d'essai, tandis que l'extraction de ce métal de produits métallurgiques, surtout d'alliages du cuivre avec le nickel, paraît avoir été l'objet d'applications en grand.

Si l'on veut traiter des minerais, il faut, à cause de leur mauvaise conductibilité pour le courant électrique, effectuer la dissolution du nickel en dehors du circuit.

Pour précipiter le nickel de ses dissolutions, il faut employer des tensions élevées, auxquelles sont aussi précipitées la plupart des autres métaux. En outre, il est très difficile d'obtenir le nickel en plaques épaisses. Tandis que le nickel précipité en couches minces est irréprochable, on obtient dès que l'épaisseur des couches devient plus grande un métal cassant, complètement dépourvu de cohérence². Les densités de courant indiquées dans l'analyse et la galvanoplastie pour obtenir des précipités compacts varient, suivant la nature du bain, entre 40 et 90 ampères par mètre carré, avec des tensions de 3 à 6 volts. En employant des crésolsulfonates (et des anodes insolubles), il fallait, suivant *Borchers*³,

¹ *Berggeist*. 1865, n° 20.

² [On prépare cependant en Amérique, depuis quelque temps, par la voie électrométallurgique des plaques de nickel de 10 mm. d'épaisseur, offrant une structure parfaitement homogène et une grande ténacité; voy. plus loin p. 567].

³ *Traité d'électrometallurgie*, édit. française par L. Gautier, p. 441, Paris, 1876.

60 ampères par mètre carré et 2 à 2,5 volts. Le nickel précipité des solutions de ces sels était, avec 0,3 à 0,4 mm. d'épaisseur, cassant et d'un vilain aspect.

D'après *Brand*¹, la précipitation du nickel d'une solution ammoniacale saturée de sulfate de nickel, avec emploi d'anodes en charbon, exigea 2,4 volts, avec une densité de courant de 30 ampères par mètre carré. La même tension fut nécessaire lorsqu'on remplaça les anodes en charbon par des anodes en fer. Un courant de 1 ampère sépare par heure 1 gr. 093 de nickel. Il faut donc pour la séparation de 1 kilogr. de nickel par heure 914,9 ampères. La force nécessaire pour cela s'élève par suite à :

$$24.914,9 \text{ watts} = \frac{2195,8}{75.9,81} = \frac{2195,8}{735} = 2,99 \text{ chev. vap.},$$

ou, en admettant une perte de force de 12 p. 100 résultant de la transformation du travail mécanique en électricité et 25 p. 100 de perte de courant (par transformation en chaleur, en courants dérivés, etc.), à :

$$\frac{2,99}{0,88 \times 0,75} = 4,48 \text{ chev. vap.}$$

Dans l'hypothèse d'une consommation de 2 kilogr. de charbon par cheval et par heure, il faudrait 9 kilogr. de charbon pour la précipitation de 1 kilogr. de nickel du liquide en question.

Comme on l'a déjà dit p. 204, la perte de force, avec les nouvelles machines à vapeur, est beaucoup moins grande. On peut admettre que la consommation de charbon par cheval-heure ne s'élève avec ces machines qu'à 1-1,5 kilogr.

Le raffinage au moyen du courant, qui réussit si bien pour le cuivre brut, ne peut pas être appliqué au nickel, parce que, avec la densité de courant nécessaire pour la séparation de ce métal, les métaux qui altèrent la pureté du nickel sont précipités avec lui.

Lorsque le nickel doit être extrait de ses alliages avec le cuivre, ce dernier, qui se précipite à des densités de courant plus faibles que le nickel, est séparé à l'état métallique à la cathode dans un électrolyte maintenu acide, tandis que le nickel reste dans l'électrolyte. Après avoir dépouillé ce dernier des autres métaux qu'il renferme, principalement du fer (ce que l'on peut faire à l'aide de différents réactifs), on précipite le nickel de l'électrolyte en employant des anodes insolubles.

Les solutions desquelles le nickel doit être précipité doivent être alcalines. *Böttger* a recommandé comme électrolyte le sulfate de protoxyde de nickel et d'ammonium et il a déterminé par une série d'expériences² les conditions dans lesquelles le nickel peut être séparé sous forme d'un métal blanc et brillant. En employant cet électrolyte, on peut recouvrir des métaux d'un dépôt de nickel bien adhérent; mais on ne parvient pas à précipiter le nickel en couches épaisses.

L'extraction du nickel de minerais a été tentée dans la fabrique de couleurs bleues Editha, en Silésie. Le nickel y a été séparé par le courant de la solution ammoniacale mélangée d'un peu de soude caustique.

L'extraction du nickel de produits métallurgiques a été proposée par *André*³.

Les corps nickélicifères, mattes, speiss, alliages, sont coulés en plaques anodes

¹ Dammer, *Chem. Technologie*, t. II, p. 27.

² *Journal für pract. Chemie*, t. XXX, p. 267.

³ Brevet allemand n° 6048, du 4^{or} novembre 1877.

et celles-ci sont suspendues dans de l'acide sulfurique étendu. Comme cathodes, on se sert de plaques de cuivre ou de charbon. Les densités de courant doivent être choisies de façon qu'il ne se sépare aux cathodes que le cuivre contenu dans les corps en question, pendant que le nickel entre en dissolution et reste dans l'électrolyte. Afin d'éliminer de ce dernier les dernières portions de cuivre, il faut après la décomposition de l'anode primitive employer une anode en charbon. Les dernières traces de cuivre se séparent alors du liquide maintenu acide, de sorte que celui-ci ne contient plus, avec un peu de sulfate de fer, que du sulfate de nickel.

Afin d'éliminer le fer, la solution est mélangée avec un peu d'ammoniaque et évaporée dans des chaudières en plomb, pendant qu'on y fait passer un courant d'air atmosphérique ; le fer est ainsi précipité sous forme d'hydroxyde. Le liquide, séparé par filtration du précipité de fer et ne contenant plus que du sulfate de nickel, peut être traité pour sulfate de nickel cristallisé, ou pour protoxyde de nickel ou pour nickel métallique. Le traitement pour nickel métallique peut être effectué par précipitation du nickel sous forme de protoxyde ou de carbonate et réduction des précipités à l'état métallique (comme il a été indiqué lors de la description du procédé par voie sèche) ou au moyen du courant. Dans le dernier cas, le liquide est rendu ammoniacal. On emploie comme cathodes des plaques de charbon ou de nickel ou des plaques de cuivre recouvertes de graphite. Afin d'éviter la polarisation, on se sert comme anodes de plaques de fer ou de zinc.

Nous devons faire remarquer que les plaques de fer et de zinc ne conviennent pas comme anodes. Les plaques de fer se recouvrent très rapidement de peroxyde de fer et dans cet état elles ne peuvent avoir d'action dépolarisante. Les plaques agissent bien contre la polarisation en se dissolvant, mais le zinc entré en dissolution est précipité à la cathode en même temps que le nickel.

Dans ces conditions, on devra donc choisir le charbon comme matière d'anodes. *Borchers* recommande dans ce cas comme dépolarisant les crésols déjà mentionnés à propos de l'électrolyse des solutions de zinc. L'auteur ignore quels sont les agents de dépolarisation qui ont été employés avec succès lors de l'électrolyse de solutions de nickel.

*Stahl*¹ propose un procédé analogue pour l'extraction du cuivre brut nickélique. Ce dernier, afin d'éliminer le fer et l'arsenic, est soumis à une fonte oxydante, sur la sole basique d'un four à réverbère, jusqu'à ce que le nickel commence à se scorifier. Il est ensuite perché et coulé en plaques d'anodes. Afin de séparer le cuivre, on soumet celles-ci à l'électrolyse, en employant de l'acide sulfurique comme électrolyte et des lames de cuivre comme cathodes. La densité de courant est ménagée de façon que du liquide maintenu acide il ne se sépare à la cathode que le cuivre dissous, pendant que le nickel, le fer et de petites quantités d'arsenic sont absorbés par la dissolution et y restent, l'argent, le plomb, l'acide antimonique, l'oxyde d'antimoine, l'acide arsénique et le sulfure de cuivre se séparent au contraire sous forme d'un schlamm et se rassemblent au fond du bain. On élimine les dernières portions de cuivre restées dans le liquide en employant, comme dans le procédé d'*André*, des anodes en charbon. Il est aussi convenable de mettre de nouvelles cathodes, afin de recueillir à part le cuivre qui se précipite maintenant, parce que sa pureté est altérée par de l'arsenic, qui se sépare en même temps.

¹ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1891, p. 270.

Au liquide contenant du fer et du nickel, on ajoute en chauffant du chlorure de chaux, afin de transformer le sulfate ferreux en sulfate ferrique ; on ajoute ensuite au liquide acide un peu plus de sel de soude qu'il n'en faut pour le neutraliser et l'on chauffe jusqu'à ce que tout le fer se soit précipité sous forme de sulfate basique de peroxyde de fer. Après avoir séparé le précipité du liquide au moyen de filtres-presses, on traite ce dernier pour sulfate de nickel, protoxyde de nickel ou nickel métallique. Si le nickel doit en être précipité par le courant, on rend la liqueur ammoniacale. On emploie comme anode du charbon dense, comme cathode une lame de nickel ou une lame de cuivre recouverte de graphite.

Si avec des alliages de cuivre et de nickel on doit préparer du protoxyde de nickel, on précipite, suivant la manière indiquée, le cuivre à l'état métallique au moyen du courant électrique, tandis que le nickel entre en dissolution. De celle-ci on sépare le protoxyde de nickel en opérant comme il a été dit lors de la description des procédés d'extraction du nickel par voie humide.

Avec la matière nickélifère, *Hoepfner*¹ propose de préparer d'abord, d'après les méthodes mentionnées à propos de l'extraction du nickel par voie humide, une solution neutre purifiée du nickel, puis d'acidifier celle-ci avec un acide (faible mauvais conducteur (acide citrique, acide phosphorique, etc.) et ensuite de l'électrolyser avec des anodes insolubles. Celles-ci plongent dans des cellules qui sont remplies de solutions de chlorures de métaux plus électropositifs. Comme cathodes, on emploie des disques métalliques placés verticalement et auxquels est imprimé un mouvement de rotation ou d'oscillation. On empêche l'adhérence des masses spongieuses au moyen de brosses ou de frotteurs mobiles. L'électrolyte doit être maintenu en mouvement continuels au moyen de pompes.

Au lieu des anodes insolubles, on peut aussi employer des anodes complètement ou partiellement solubles. Comme éléments solubles des anodes, il ne peut être question que de métaux qui sont plus électropositifs que le nickel (zinc) et ne sont pas précipités avec le nickel.

(Ce mode de travail a été aussi proposé pour l'extraction du cobalt, du zinc, du plomb, de l'étain et du cuivre.)

L'auteur ignore si ce procédé a été adopté définitivement.

Un procédé proposé par la *Société Basse et Selve*, d'Altena (Westphalie)², consiste à ajouter d'abord aux solutions neutres ou faiblement acides contenant du nickel, du cobalt, du fer et du zinc des combinaisons organiques qui, comme les acides tartrique et citrique, la glycérine et la dextrine, empêchent la précipitation par les alcalis du protoxyde de nickel, du protoxyde et du peroxyde de fer, ainsi que de l'oxyde de zinc ; les solutions sont ensuite rendues alcalines au moyen d'une lessive de soude ou de potasse, puis soumises à l'électrolyse avec une densité de courant de 0,3 à 1,0 ampère par décimètre carré. Le fer, le cobalt et le zinc sont alors séparés à la cathode, tandis que le nickel, suivant la concentration de la dissolution alcaline reste complètement en solution ou se sépare partiellement à l'état de protoxyde. La séparation à l'état de protoxyde a lieu lorsqu'on fait agir le courant pendant longtemps. A la solution dépouillée des métaux en question et ne contenant que du nickel, on ajoute du carbonate d'ammonium en quantité telle que tout l'alcali libre soit transformé en carbonate, et on les soumet ensuite à l'électrolyse. Le nickel est alors précipité à la cathode sous forme d'un métal brillant.

¹ Brevet allemand n° 13336, de 1893.

² Brevet allemand n° 64251.

Il n'a été donné aucune indication relativement à l'application en grand de ce procédé.

[La *Canadian Copper Company* vient de construire à Cleveland (Ohio) une usine pour le traitement électrolytique des mattes raffinées au convertisseur Bessemer (voy. p. 518). Le procédé qui doit être employé a été imaginé par *Titus Ulke*. Ces mattes offrent la composition suivante :

| | |
|-------------------|-------------------|
| Cuivre | 43,4 p. 100 |
| Nickel | 40,0 » |
| Fer | 0,3 » |
| Soufre | 13,8 » |
| Argent | 217 gr. par tonne |
| Or. | 3 à 6 gr. » |
| Platine | 15 gr. » |

Voici, d'après *T. Ulke*¹, en quoi consiste son procédé : On emploie comme anodes la matte fondue et coulée en plaques. Les cathodes sont formées de lames de cuivre. Les cuves à électrolyse sont munies d'un dispositif au moyen duquel on peut injecter de l'air comprimé à certaines phases de l'opération.

L'électrolyte est préparé par dissolution d'une certaine quantité de matte granulée dans de l'acide sulfurique étendu, et le liquide est acidifié de façon qu'il renferme 8 p. 100 environ d'acide sulfurique libre. On peut d'ailleurs augmenter cette proportion au début de l'électrolyse, afin d'éviter des additions trop fréquentes d'acide sulfurique pendant le cours de l'opération. On ajoute enfin 0,5 p. 100 de sulfate d'ammonium, pour empêcher la précipitation de l'arsenic, et une petite quantité d'acide chlorhydrique, pour retenir l'argent dans les boues qui se déposent au fond de la cuve où a lieu l'électrolyse.

Le cuivre et le nickel entrent en dissolution. Le premier se dépose seul à la cathode, tandis que le nickel reste dissous et que les métaux précieux se rassemblent au fond de l'électrolyseur avec les impuretés et les débris d'anodes.

Le procédé peut être divisé en trois phases :

1° Précipitation électrolytique du cuivre.

2° Précipitation électrolytique du nickel.

3° Traitement des boues résiduelles en vue de l'extraction des métaux précieux.

La *précipitation électrolytique du cuivre* s'effectue très régulièrement, du moins jusqu'à ce que la proportion de cuivre en solution devienne très faible par rapport à celle du nickel. Ce dernier point serait sans importance en travail régulier et avec une circulation systématique du liquide.

On siphonne la solution épuisée et on la débarrasse des traces de cuivre soit au moyen d'une petite quantité de sulfure de sodium, soit en la filtrant sur une couche de sulfure de nickel.

La solution exempte de cuivre contient, outre du sulfate de nickel, un peu de fer provenant de l'anode. On peut éliminer ce fer en ajoutant, d'après *C. Whitehead*, à la solution préalablement neutralisée, une quantité équivalente d'oxyde de nickel fraîchement précipité. Après filtration de l'oxyde de fer, la solution ne contient plus que du sulfate de nickel pur.

Pour la *précipitation électrolytique du nickel* de cette solution, qui doit être

¹ *Engineering and Mining Journal*, New-York, 1897, n° 5 ; *Moniteur scientifique*, juin 1897, p. 452.

neutre ou légèrement ammoniacale, on peut se servir comme anodes de corps inertes, tels que le plomb ou le charbon. Mais l'emploi d'anodes insolubles exige toujours un voltage élevé pour vaincre la force contre-électro-motrice de polarisation. On doit préférer des anodes solubles, telles que des plaques de nickel Oxford à 95 p. 100 de nickel et 0,5 p. 100 de cuivre. La cathode consiste en une plaque de nickel pur. La force motrice nécessaire est de 2,33 chevaux-heure par kilogramme de nickel précipité.

Comme en bain neutre et avec des anodes solubles, l'électrolyte devient alcalin à mesure que l'opération avance, il est nécessaire de la neutraliser par l'acide sulfurique. C'est le contraire qui se produit lorsqu'on fait usage d'anodes insolubles. On arrive à conserver à l'électrolyte sa neutralité en alternant les anodes insolubles (charbon) et les anodes solubles (nickel brut).

Le *traitement des boues résiduelles*, en vue de l'extraction des métaux précieux qui s'y sont accumulés, est pratiqué de la manière suivante : Les boues sont d'abord séparées des débris d'anodes par simple tamisage, puis traitées à chaud par l'acide sulfurique étendu, qui dissout les impuretés. Le résidu solide est filtré, lavé, séché, fondu et coulé en barres. De celles-ci, l'argent est ensuite séparé électrolytiquement, d'après le procédé *Mæbius* (voy. t. I, p. 821)¹. Le squelette de l'anode est alors dissous dans l'eau régale et la solution, débarrassée par filtration de la petite quantité de chlorure d'argent qu'elle renferme, est précipitée par le sulfate de protoxyde de fer. Enfin, après séparation de l'or par le filtre, on précipite le platine par le chlorure d'ammonium.

Les procédés électrométallurgiques dont il vient d'être question ne permettent pas de préparer des plaques de nickel assez épaisses pour pouvoir être soumises directement au travail mécanique, le nickel précipité électrolytiquement se fissurant et s'exfoliant dès que son épaisseur commence à devenir un peu plus grande qu'une simple couche comme celle qui est déposée sur d'autres métaux en vue du nickelage de ces derniers.

La *Orford Copper Company* (Constable Hook ; New-Jersey, Etats-Unis)², livre cependant au commerce depuis quelque temps un excellent nickel électrolytique, très malléable et très tenace, et qui, au point de vue de la pureté ne laisse rien à désirer pour un métal destiné aux usages techniques. Trois échantillons offraient la composition suivante :

| | I | II | III |
|------------------|--------|-------|-------|
| Nickel | 99,17 | 99,48 | 99,20 |
| Cuivre | traces | 0,10 | 0,14 |
| Fer | 0,66 | 0,48 | 0,58 |
| Soufre | 0,028 | 0,029 | 0,03 |

Le procédé à l'aide duquel ce nickel est obtenu n'a pas été divulgué.

Un autre échantillon de nickel électrolytique envoyé à *W. Borchers* consistait en une plaque carrée de 750 mm. de côté et d'environ 10 mm. d'épaisseur ; sa surface était parsemée de protubérances et ses bords munis d'un bourrelet formé de saillies hémisphériques. Le métal offrait une ténacité extraordinaire. Bien qu'en la coupant, la plaque se fût séparée en majeure partie de la lame cathode se trouvant à l'intérieur, les plaques de nickel, maintenant épaisses de 5 mm. environ, formaient cependant des morceaux d'une homogénéité parfaite.

¹ Voyez surtout, Borchers, *Traité d'électrometallurgie*, p. 257 et 262.

² *Jahrbuch der Elektrochemie*, Jahrgang II, p. 182, Halle 1896.

Comme on l'a dit plus haut, le nickel précipité par électrolyse de ses sels se fissure et s'exfolie dès qu'il a atteint une épaisseur de quelques fractions de millimètre ; le métal examiné par *Borchers* ne présentait pas ces inconvénients. Il contenait :

| | |
|------------------|--------------|
| Nickel | 98,67 p. 100 |
| Cuivre | 0,02 » |
| Fer. | 1,31 » |

Il était probablement de même provenance que les trois échantillons mentionnés plus haut.]

Le procédé employé à l'usine de *Balbach*, près *Newark*, pour la préparation de sels de nickel avec des produits métallurgiques du Canada est tenu secret.

RAFFINAGE DU NICKEL BRUT

Tandis que le nickel brut contenait autrefois seulement 60 à 90 p. 100 de nickel pur, on prépare maintenant avec les minerais les plus différents un métal avec 98 à 99 p. 100 de nickel, qui ne contient plus que de très faibles quantités de corps étrangers (cobalt, cuivre, fer, zinc, soufre, arsenic, silicium, carbone, magnésium).

La composition de quelques sortes anciennes de nickel brut est mise en évidence par les analyses suivantes :

| | Joachimsthal. | Klefva. | Schladming |
|-------------------|------------------|--------------|------------------|
| Nickel. | 86,5-71,4 p. 100 | 83-90 p. 100 | 86,7-88,0 p. 100 |
| Cuivre. | traces-18,9 » | 1,3- 2,0 » | 1,8-1,9 » |
| Fer | 0,2- 1,3 » | 0,2- 0,4 » | 1,8-1,9 » |
| Cobalt. | 0,9-12,0 » | 5,5-11,2 » | 6,8-7,4 » |
| Arsenic | 0,0- 0,6 » | — | 0,7-0,8 » |
| Sodium | — | 0,9- 2,0 » | — |
| Soufre. | traces- 0,1 » | 0,7- 1,4 » | — |
| Acide silici- | | | |
| que. | 0,0- 3,5 » | 0,7- 0,9 » | 0,0-1,0 » |
| Résidu | 0,6- 1,6 » | — | 0,0-0,8 » |

Quelques nouvelles sortes de nickel brut étaient composées comme il suit :

| | Iserlohn. | Nouvelle-Calédonie. |
|--------------------|-----------|---------------------|
| Nickel. | 99,6 | 98,00 |
| Cuivre | 0,2 | — |
| Fer | 0,2 | — |
| Carbone. | 0,3 | 0,13 |
| Silicium. | — | 0,50 |
| Manganèse. | — | 1,63 |

On cherche déjà à éliminer les corps étrangers pendant la fabrication du nickel brut en préparant un protoxyde de nickel aussi pur que possible. L'élimination de ce qui reste de ces corps par fusion oxydante du nickel brut ne peut être pratiquée que lorsqu'ils ont pour l'oxygène de l'air une affinité plus grande que le nickel lui-même (silicium, carbone, fer). Ainsi, on a cherché à éliminer le

carbone et le silicium par une sorte de puddlage, d'après les indications de *Wharton*, de Philadelphie, et de *Bischoff*, de Pfannenstiel¹. Dans la fabrique d'objets métalliques de Berndorf, près Vienne, on a éliminé le carbone en imprégnant les cubes de nickel réduits à une chaleur modérée avec une solution à 4 p. 100 d'un manganate ou permanganate alcalin et les fondant ensuite à une chaleur intense. On obtenait ainsi un métal qui pouvait être forgé et laminé. *Garnier*² éliminait le fer du nickel brut contenant de grandes quantités de ce métal et qui avait été obtenu par fusion réductrice directe de la garniérite, en le soumettant à une fonte oxydante dans un four Siemens, avec addition de quartz. Il a aussi proposé un four à réverbère avec une sole faite avec de la poudre de pierre calcaire³. Dans ce dernier cas, l'acide carbonique se dégageant du calcaire agitait la masse et le soufre était éliminé du nickel par un excès de chaux et de charbon. Depuis que l'on traite les minerais de la Nouvelle-Calédonie pour une combinaison sulfurée du nickel (pour une matte), ces méthodes, qui n'auraient été employées qu'à titre d'essai, ont perdu toute leur valeur.

Actuellement, on cherche à traiter pour métal *compact* et malléable le nickel brut, tel qu'il est obtenu par les procédés décrits précédemment, ou même le protoxyde de nickel pur (après réduction immédiatement après la fusion). Le traitement consiste à fondre le métal dans des creusets et à éliminer de la masse fondue, au moyen de substances appropriées, le protoxyde de nickel, l'oxyde de carbone et le cyanure de nickel.

Le protoxyde de nickel se dissout dans le nickel fondu, comme l'oxydure de cuivre dans le cuivre fondu et l'oxydure de fer dans le fer fondu. Il a la propriété de rendre le nickel cassant.

L'oxyde de carbone est absorbé avec avidité par le nickel fondu et rend le métal bulleux.

Le cyanure de nickel qui, d'après *Fleitmann*, se formerait dans le métal fondu, rend le métal cassant.

Parmi les agents qui ont été proposés pour l'élimination des corps dont il vient d'être question, le magnésium indiqué par *Fleitmann* s'est montré le plus actif.

Lorsqu'on ajoute ce métal au nickel fondu, le protoxyde de nickel et l'oxyde de carbone sont réduits en nickel et carbone. Du cyanure de nickel, le nickel est séparé par le magnésium avec formation de cyanure de magnésium qui se volatilise.

La fusion du nickel à raffiner est effectuée dans des creusets en graphite revêtus intérieurement d'une masse réfractaire cuite dans le vase même et qui contiennent 15 à 40 kilogr. de nickel. On emploie aussi de pareils creusets dans les usines où du protoxyde de nickel pur est réduit et fondu pour nickel métallique pur. Ainsi, comme on l'a dit précédemment, on se sert aux usines d'Orford de creusets de graphite de 45 cm. de hauteur et 35 cm. de diamètre (supérieurement), qui contiennent 35 kilogr. de protoxyde de nickel avec 16 p. 100 de charbon réducteur.

On n'emploie guère de fondants lors de la fusion du nickel, parce qu'ils attaquent fortement les creusets.

Dans les usines de la Westphalie⁴, les creusets, après avoir été chargés avec le nickel brut, sont d'abord réchauffés dans un four à tirage naturel chauffé au

¹ Brevet allemand n° 28989.

² *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1878, p. 245; 1879, p. 137.

³ *Stahl und Eisen*, 1883, p. 318.

⁴ *Oesterr. Zeitschrift*, 1894, p. 326.

coke et ils sont ensuite placés dans des fours soufflés, disposés d'après le principe de *Sefström*. Chacun de ces derniers fours ne reçoit qu'un creuset.

Lorsque le nickel est fondu, ce qui exige 1 heure et demie, on ajoute une petite quantité de magnésium et ensuite on coule le métal. Le magnésium est immergé dans le bain métallique au moyen d'une baguette de nickel pur ou d'argile réfractaire et il produit, de la manière indiquée plus haut, l'élimination de l'oxyde de carbone, du protoxyde de nickel et du cyanure de nickel.

Fleitmann, l'auteur de la découverte de l'action épuratrice du magnésium, ajouta d'abord, pour obtenir un métal ductile, 1/8 p. 100 de magnésium ¹, mais plus tard il diminua cette quantité en employant, au lieu de magnésium, des alliages de magnésium, surtout de magnésium et de nickel. La plus faible dose de magnésium était ajoutée lorsque le nickel à purifier renfermait 4 à 5 p. 100 de zinc. Un pareil nickel peut être préparé par réduction des oxydes du nickel et du zinc intimement mélangés. Avec ce nickel zincifère, une addition de 1/20 p. 100 de magnésium est suffisante pour le rendre très ductile et lui communiquer la propriété de pouvoir être soudé à lui-même, ainsi qu'au fer et à l'acier. (Cette dernière propriété permet de préparer de la tôle plaquée de nickel de 0,1 mm. d'épaisseur.)

La dose du magnésium pourrait encore être diminuée, si avant son introduction dans le bain métallique on fait passer dans ce dernier un courant de gaz réducteurs (hydrocarbures, hydrogène, oxyde de carbone).

Les analyses suivantes, dues à *Knorre et Pufahl*, donnent la composition, avant et après l'addition du magnésium, de trois sortes de nickel qui, dans la fabrique de *Basse et Selve*, à *Altena*, ont été fondues par quantités de 30 kilogr. dans des creusets de graphite avec revêtement réfractaire et ont ensuite reçu chacune une dose de 42 grammes de magnésium. Le nickel raffiné ainsi obtenu pouvait être forgé.

Composition des échantillons primitifs.

| | I. | II. | III. |
|---------------------------|---------------|--------------|--------------|
| Nickel | 97,87 | 97,90 | 98,21 |
| Cobalt | 1,45 | 1,25 | 1,19 |
| Fer | 0,45 | 0,50 | 0,25 |
| Cuivre | 0,10 | 0,07 | 0,07 |
| Silicium | 0,19 | — | — |
| Acide silicique | — | 0,19 | 0,24 |
| Carbone | traces | traces | traces |
| Soufre | 0,05 | — | traces |
| | <u>100,41</u> | <u>99,91</u> | <u>99,86</u> |

Composition après l'addition du magnésium.

| | | | |
|---------------------|--------------|--------------|---------------|
| Nickel | 98,24 | 97,76 | 98,38 |
| Cobalt | 1,05 | 1,33 | 1,04 |
| Fer | 0,36 | 0,60 | 0,32 |
| Cuivre | 0,10 | 0,09 | 0,07 |
| Silicium | 0,06 | 0,10 | 0,07 |
| Magnésium | 0,11 | 0,11 | 0,12 |
| | <u>99,96</u> | <u>99,99</u> | <u>100,00</u> |

¹ Brevets allemands nos 6365, 7569, 9405, 13304, 14172, 23500, 28460, 28924.

A la place du magnésium, on a aussi recommandé, pour éliminer du nickel les éléments en question, d'autres corps, qui toutefois, au point de vue de l'action épuratrice, semblent tous être dépassés par le magnésium. Tels sont le flux noir et le charbon, l'aluminium, le calcium, l'alliage de zinc et de calcium, le manganèse, le phosphore, le ferrocyanure de potassium et le cyanure de fer.

Le flux noir et le charbon auraient été quelquefois employés dans la fabrique de Berndorf. Il doit se dégager des vapeurs de potassium, qui exercent une action réductrice.

L'aluminium n'agirait pas aussi énergiquement que le magnésium.

Le calcium et l'alliage de zinc et de calcium agiraient énergiquement, mais ils sont plus chers que le magnésium.

Le manganèse, qui a été proposé par *Garnier*, en 1876, comme agent d'épuration, se serait montré très efficace dans la fabrique de *H. Wiggin et C^{ie}*, à Birmingham, où avant le coulage il était ajouté au métal par quantités de 1,5 à 3 p. 100. Mais une addition de manganèse supérieure à 5 p. 100 du poids du nickel rendrait le métal dur. Le manganèse peut aussi être ajouté sous forme de peroxyde au protoxyde de nickel qui doit être réduit en métal. Dans l'usine à nickel de *Basse et Selve* près Altena, en Westphalie, on mélange 2,5 à 3 p. 100 de peroxyde de manganèse à l'oxyde de nickel avant de lui donner la forme de cubes ¹. Le peroxyde de manganèse est réduit en métal lors de la réduction subséquente du protoxyde de nickel. Le manganèse réduit absorbe l'oxygène et est séparé sous forme de scorie.

Fleitmann ² emploie le manganèse pour éliminer le soufre du nickel. Le nickel brut ou le protoxyde de nickel est fondu avec du charbon dans un cubilot, après quoi le métal liquide est écoulé dans un convertisseur Bessemer. Maintenant, on ajoute du manganèse ou un alliage de nickel et de manganèse, qui transforme le soufre en une scorie de manganèse. Lorsque celle-ci a été enlevée de la surface des masses fondues, on insuffle de l'air à travers ces dernières, afin d'oxyder le carbone, le manganèse et le fer. Après la combustion du carbone, on souffle avec un mélange d'air et d'oxygène, ou avec de l'oxygène pur, afin d'élever la température du bain métallique jusqu'à la combustion complète du fer.

Finalement, il faut éliminer l'oxygène introduit en excès dans le bain métallique et pour cela y ajouter de nouveau de l'alliage de manganèse et de nickel ou de la poudre de charbon de bois, ou y introduire des agents réducteurs gazeux (oxyde de carbone, hydrocarbures, hydrogène).

Le nickel obtenu de cette manière se laisserait très bien laminier et forger.

Le phosphore a déjà été recommandé en 1835 par *Ruolz et Fontenay*. Ce corps peut, à poids égal, combiner plus d'oxygène que les autres agents d'épuration proposés. Mais, suivant *Garnier*, il a l'inconvénient d'augmenter la dureté du nickel aux dépens de sa malléabilité, lorsque ce dernier en renferme plus de trois millièmes. C'est pour cela que *Garnier* a recommandé le phosphore de nickel avec 6 p. 100 environ de phosphore. Il prépare cette combinaison en fondant un mélange de phosphate de calcium, d'acide silicique, de charbon et de nickel.

Suivant *Manhès* ³, on peut éliminer le soufre du nickel brut par fusion de ce dernier dans des fours à réverbère (avec récupérateurs Siemens), avec un mélange de chaux et de chlorure de calcium ou de chlorure de chaux, sur une sole

¹ Brevet allemand n° 25798.

² Brevet allemand n° 73243 du 20 juillet 1892.

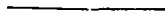
³ Brevet allemand n° 76427 du 21 janvier 1894.

munie d'un revêtement basique. Ce mélange doit former sur la sole du four une couche assez épaisse, sur laquelle est étendu le métal à purifier réduit en grenailles et également mélangé avec de la chaux et du chlorure de calcium ou du chlorure de chaux. Avec une température suffisamment élevée, une partie du soufre est séparée sous forme d'acide sulfureux, tandis que le reste passe dans la scorie à l'état de sulfure basique.

D'après *Wedding*, on obtiendrait en n'ajoutant que du magnésium un métal compact et malléable.

On peut aussi préparer un métal compact en mélangeant du protoxyde de nickel avec de la poudre de charbon de bois, puis chauffant dans des creusets de graphite jusqu'à réduction et fondant ensuite le métal réduit.

Le nickel fondu est coulé dans des moules en fonte chauffés. Lorsqu'il doit être employé à la préparation d'alliages, on le granule en le versant dans de l'eau.



MÉTALLURGIE DU COBALT

Propriétés physiques du cobalt.

Le cobalt possède une couleur gris rougeâtre et un vif éclat. Il est ductile au rouge, mais à froid il est dur et cassant. Sa dureté est si grande qu'il peut être employé pour la fabrication d'instruments tranchants. La cassure du cobalt est grenue. Son poids spécifique est entre 8,5 et 8,9. D'après *Rammelsberg*, le poids spécifique du cobalt réduit par l'hydrogène est égal à 8,937. Il est magnétique; il fond entre 1600 et 2000° et ne se laisse pas volatiliser. Sa chaleur spécifique est égale, d'après *Regnault*, à 0,10696.

Propriétés chimiques du cobalt et de ses combinaisons les plus importantes.

Le cobalt compact ne s'altère ni dans l'air sec, ni dans l'air humide. Mais le cobalt qui a été réduit par l'hydrogène à une température aussi basse que possible est pyrophorique, et il en est de même du métal obtenu par réduction de l'oxalate à basse température. A chaud, le cobalt se combine avec l'oxygène et au rouge blanc il brûle avec une lumière rouge, en se transformant en peroxyde. Au rouge, il décompose l'eau.

Il est dissous lentement par les acides sulfurique et azotique avec dégagement d'hydrogène. Il est facilement dissous par l'acide azotique bouillant, même lorsque ce dernier est étendu. Les solutions de ces acides contiennent le cobalt sous forme de sel de protoxyde. Lorsqu'on le chauffe avec du charbon, il absorbe du carbone. Il se combine directement avec le soufre, les halogènes, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine et le silicium.

Il est précipité de ses dissolutions par le courant électrique.

Les propriétés chimiques du cobalt ne sont du reste que peu différentes de celles du nickel.

Le cobalt forme avec l'oxygène trois combinaisons :

Le protoxyde de cobalt, CoO ,

L'oxyde salin de cobalt, $\text{Co}^2\text{O}^4 = \text{CoO} + \text{Co}^2\text{O}^3$, et

Le sesquioxyde ou peroxyde de cobalt. Co^2O^3 .

Ces oxydes possèdent tous une couleur noire et ils sont réduits à l'état métallique, à haute température, par le carbone et l'hydrogène.

Le sesquioxyde forme avec l'eau un hydroxyde, $\text{Co}(\text{HO})^6$, qui se présente sous la forme d'une poudre brun foncé. Lorsqu'on le chauffe, il se transforme en sesquioxyde (Co^2O^3), puis en oxyde salin (Co^3O^4) et enfin en protoxyde (CoO).

Les sels du cobalt dérivent presque tous du protoxyde.

Le *protosulfure de cobalt*, CoS , prend naissance sous la forme d'un précipité brun noir lorsqu'on traite par des sulfures alcalins des solutions de sels de cobalt. Il est insoluble dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique étendu.

Le *sulfate de cobalt*, $\text{CoSO}^4 + 7\text{H}^2\text{O}$, forme avec le sulfate d'ammonium un sel double, qui, comme le sel de nickel, sert d'électrolyte lors de la production de dépôts galvaniques de cobalt.

L'*azotite de cobalt et potassium*, $\text{Co}^2(\text{AzO})^6\text{KAzO}$, se précipite sous la forme d'une poudre jaune lorsqu'on ajoute de l'azotite de potassium à des solutions de sels de protoxyde de cobalt.

Les *cobaltamines* sont des combinaisons du perchlorure de cobalt avec des quantités variables d'ammoniaque. Elles résultent de l'oxydation de solutions ammoniacales du protochlorure de cobalt. Le chlorure roséocobaltique, $\text{Co}^2\text{Cl}^6 \cdot 10\text{AzII}^3 + 2\text{H}^2\text{O}$, le chlorure purpuréocobaltique, $\text{Co}^2\text{Cl}^6 \cdot 10\text{AzII}^2$, le chlorure lutéocobaltique, $\text{Co}^2\text{Cl}^6 \cdot 12\text{AzII}^3$, sont des cobaltamines. Lorsqu'on les calcine, ces combinaisons laissent du cobalt pur. Elles ont été proposées pour la préparation de cobalt métallique pur.

Minerais de cobalt.

Les minerais de cobalt qui offrent de l'importance pour l'extraction de l'oxyde de cobalt ou du smalt sont le cobalt arsénical, le cobalt gris, le cobalt sulfuré et l'asbolane (cobalt oxydé noir). Les autres minerais de cobalt ont plus d'importance au point de vue minéralogique qu'au point de vue métallurgique.

Le *cobalt arsénical* ou *saltine*, CoAs^2 , avec 28,2 p. 100 de cobalt à l'état pur, se trouve en Saxe (Freiberg, Schneeberg, Annaberg), en Prusse (Riechelsdorf), en Bohême (Joachimsstahl), en Hongrie (Dobschau), en Suède (Tunaberg), en France (Allemont), en Angleterre (Cornouailles), aux États-Unis de l'Amérique du Nord (Missouri).

Le *cobalt gris* ou *cobaltine*, CoAsS , contient 35,5 p. 100 de cobalt à l'état pur (une partie du cobalt est ordinairement remplacée par du nickel ou du fer). Il se rencontre en Suède (Tunaberg, Riddar-Hyttan, Gladhammar, Vena près Ammeberg), en Norvège (Skutterud), en Angleterre (Botallack, dans les Cornouailles), en Allemagne (Querbach en Silésie, Siegen en Westphalie), en Russie (Daschkesan dans le Caucase, où on le trouve exempt de nickel dans le porphyre quartzifère).

Le *cobalt oxydé noir* ou *asbolane* est un mélange de protoxyde de cobalt, de peroxyde de manganèse et d'hydroxyde de fer qui contient des quantités variables de cobalt. La teneur en cobalt oscille entre 2 et 20 p. 100. On le trouve en petites quantités aux affleurements des gisements de minerais de cobalt. Dans ces derniers temps, il a été rencontré en grandes quantités dans la Nouvelle-Calédonie, où on extrait des minerais avec 3 à 5 p. 100 de cobalt. En Espagne (Asturies), on trouve de l'asbolane avec 15 p. 100 de cobalt.

Parmi les autres minéraux cobaltifères, qui à cause de leur rareté ne sont pas traités isolément, nous devons mentionner: le *cobalt sulfuré* ou *linnéite*, Co^2S^4 , qui contient souvent plus de nickel que de cobalt (*siégénite*) (Suède, Mûsen près Sie-

gen, Mine La Motte au Missouri), le *cobalt arséniaté* ou *érythrine*, $\text{Co}^3\text{As}^2\text{O}^8 + 8\text{H}^2\text{O}$, qui aux affleurements des gisements de minerais de cobalt recouvre ordinairement des minerais de cobalt arsénifères (Schneeberg, Saalfeld, Riechelsdorf, Siegen, Cornouailles, Cumberland), le *cobalt sulfaté* ou *biéberite*, $\text{CoSO}^4 + 7\text{H}^2\text{O}$ (Bieber, dans la Hesse).

Les minerais de cobalt se rencontrent ordinairement avec des minerais de nickel. Dans les météorites, on trouve également du cobalt à côté de nickel et de fer.

. *Produits métallurgiques cobaltifères.*

Parmi les produits métallurgiques pouvant servir à l'extraction d'oxyde de cobalt, nous devons surtout mentionner les speiss et les mattes, ainsi que les scories cobaltifères. Le cobalt que contiennent en petite quantité les différents minerais, surtout ceux de nickel, se rassemble dans les mattes et les speiss résultant du traitement de ces minerais et il est extrait de ces produits métallurgiques, même lorsque ceux-ci n'en renferment que de faibles quantités. On obtient des scories cobaltifères lors du traitement par fusion oxydante de speiss contenant du cobalt et du nickel.

EXTRACTION DU COBALT ET DE COMBINAISONS DE COBALT

Le cobalt métallique n'ayant été jusqu'à présent l'objet que d'un petit nombre d'applications industrielles, ce métal n'est encore préparé qu'en quantités peu importantes et de la même manière que le nickel, par réduction de protoxyde (CoO) ou de sesquioxyde (Co^2O^3) de cobalt. Mais les minerais de cobalt trouvent emploi sur une grande échelle pour la préparation du *smalt*, qui est un silicate de protoxyde de cobalt et de potasse, offrant une coloration bleue intense, due à la présence du silicate de protoxyde de cobalt et dont on se sert comme matière colorante. (Le silicate de protoxyde de cobalt possède un pouvoir colorant extraordinairement intense, qui n'est dépassé que par l'or ; une teneur de 0,1 p. 100 suffit pour donner au verre une couleur bleue intense.) On prépare en moins grandes quantités d'autres combinaisons de cobalt, qui servent également comme matières colorantes ; telles sont, par exemple, le phosphate de cobalt et l'arséniaté de cobalt (oxyde de cobalt rouge), le bronze de cobalt (un phosphate de cobalt et d'ammonium), l'outremer de cobalt, le bleu Thénard (mélange moléculaire très intime d'alumine avec différents oxydes du cobalt), le vert de Rinmann, etc.

Jusqu'à présent, le *cobalt métallique* n'a été préparé avec des minerais et des produits métallurgiques qu'avec l'aide de la *voie humide*, le cobalt de ces matières étant dissous, du sesquioxyde de cobalt (Co^2O^3) étant séparé des dissolutions et ce dernier réduit en métal au moyen de charbon. A cause de l'impureté des minerais ou des produits métallurgiques on n'a pas encore pu préparer le cobalt uniquement par voie sèche. De même, il ne semble pas non plus que jusqu'à présent on ait obtenu du cobalt sous forme compacte par la voie électrométallurgique. Mais on a bien produit à l'aide du courant électrique des dépôts galvaniques de cobalt sur des métaux et des alliages. Ce qui a été dit relativement à l'extraction du nickel par voie électrométallurgique convient aussi pour le cobalt.

Pour les raisons indiquées, l'extraction du cobalt a plutôt lieu dans les fabriques

que dans les usines métallurgiques et de même que celle du nickel elle est tenue secrète.

On traite directement par voie sèche des minerais riches en cobalt en vue de la préparation du smalt, ainsi que, mais sur une moins grande échelle, en vue de la préparation d'arséniate de cobalt. Les autres préparations de cobalt sont obtenues dans des fabriques avec le sesquioxyde de cobalt produit à l'aide de la voie humide ou avec les sels de cobalt.

Nous avons donc à distinguer :

1. La préparation du sesquioxyde de cobalt et du cobalt métallique.
2. La préparation du smalt.

1. Préparation du sesquioxyde de cobalt et du cobalt métallique.

Le sesquioxyde de cobalt sert de point de départ pour la préparation du métal pur, ainsi que des différentes combinaisons du cobalt.

A. Préparation du sesquioxyde de cobalt.

Jusqu'à présent, on n'a pas encore préparé sur une grande échelle, sans le secours de la voie humide, du sesquioxyde de cobalt pur avec des minerais ou des produits métallurgiques cobaltifères. L'oxyde obtenu par grillage d'arséniures, de sulfo-arséniures ou de sulfures de l'arsenic (minerais, speiss, mattes) était toujours trop impur et, pour le séparer des éléments étrangers, il fallait le dissoudre et le précipiter à l'état pur de la dissolution. Le procédé suivant ¹ ne semble pas non plus avoir été adopté définitivement : avec des minerais sulfurés on prépare une matte ne contenant pas de fer et qui, outre du soufre et du cobalt, ne renferme que du nickel ; cette matte est ensuite affinée sur une sole en quartz et verre soluble, afin de transformer le cobalt en silicate, et le silicate de cobalt est fondu avec du sel de soude et du salpêtre et traité pour sesquioxyde de cobalt.

Le procédé ordinaire de traitement pour peroxyde de cobalt des minerais de cobalt, qui, à quelques exceptions près renferment du nickel, du fer et souvent aussi du cuivre, a déjà été exposé à propos de l'extraction du nickel par voie humide, parce que, lors de l'extraction du nickel par cette voie, il est nécessaire dans la plupart des cas de séparer préalablement le cobalt d'avec le nickel à l'état de sesquioxyde. Nous devons donc renvoyer à ce qui a été dit relativement à l'extraction du nickel par la voie humide.

Le procédé consiste à soumettre d'abord les minerais à un grillage à mort, s'il s'agit d'arséniures, de sulfures ou de sulfoarséniures, afin d'éliminer l'arsenic et le soufre et de transformer les métaux lourds en oxydes.

On peut aussi atteindre le but du grillage par la fusion plus coûteuse des minerais crus avec du sel de soude et du salpêtre ou avec du soufre et de la soude ou de la potasse calcinées. Il se forme dans ce cas des arséniates ou des sulfoarséniates et des sulfates alcalins, qui par lixiviation avec de l'eau sont séparés des oxydes métalliques produits en même temps.

¹ Masprait-Kerl, *Handbuch der techn. Chemie*, 3^e édit., t. III, p. 1938 ; Graham-Otto, *Chemie*, 1889, p. 915.

Les oxydes ainsi obtenus, ainsi que les minerais qui contiennent déjà du sesquioxyde de cobalt, sont traités par l'acide chlorhydrique ou sulfurique, par lesquels sont dissous le cobalt, le nickel, le fer, le cuivre et les autres oxydes solubles. Des solutions obtenues, on précipite le cuivre, le plomb et le bismuth par l'hydrogène sulfuré ou un sulfure alcalin. (Le bismuth peut aussi être précipité sous forme de chlorure basique par dilution de la solution chlorhydrique avec de l'eau.) La solution séparée du précipité est ensuite traitée par la quantité de chlorure de chaux exactement nécessaire pour transformer le protoxyde de fer en peroxyde, après quoi le fer est précipité par du carbonate de calcium pulvérisé. Du liquide neutre et chauffé, le cobalt est maintenant précipité sous forme de sesquioxyde au moyen de chlorure de chaux. Ce dernier doit être ajouté avec précaution, parce que un excès précipite aussi le nickel. Du liquide restant, le nickel est précipité comme il a été indiqué précédemment.

Le cobalt peut aussi être séparé *après* le nickel. Dans ce cas, on ajoute à la solution bouillante du carbonate de sodium, qui précipite le protoxyde de nickel avec une petite quantité de protoxyde de cobalt, tandis que le cobalt reste en dissolution avec très peu de nickel. De cette solution, le cobalt est précipité sous forme de sesquioxyde par une nouvelle addition de sel de soude ou par le chlorure de chaux.

Un autre mode de séparation du cobalt et du nickel consiste à traiter par l'azotite de potassium le liquide concentré, neutralisé par la potasse et ensuite légèrement sursaturé par l'acide acétique ; le cobalt est ainsi précipité à l'état d'azotite de cobalt et de potassium, tandis que le nickel reste en dissolution. En calcinant le précipité, on le transforme en sesquioxyde de cobalt. Si la solution contient de la chaux, l'azotite de potassium ne peut plus être employé comme agent de séparation, parce que dans ce cas, d'après *Erdmann*, il se précipite avec le cobalt un sel de chaux et de nickel ($K^2CaNi[AzO^2]^6$). D'autres sels alcalins ont aussi été proposés comme agents de séparation.

Patera avait autrefois recommandé le sulfate acide de potassium, qui sépare le nickel sous forme d'un sel double difficilement soluble avec une petite quantité de sel de cobalt, en laissant une solution de cobalt exempte de nickel.

Suivant *Künzel*, le sulfate d'ammonium est plus convenable que le sulfate de potassium.

La solution étant suffisamment concentrée, le sulfate d'ammonium sépare le nickel sous la forme d'un sel double difficilement soluble, tandis que le sel de cobalt correspondant reste dans la solution. De celle-ci, le cobalt est séparé à l'état de sulfure par le sulfure d'ammonium et transformé par grillage en sesquioxyde de cobalt.

Comme exemple de l'extraction de sesquioxyde de cobalt de produits métallurgiques contenant du nickel et du cobalt, nous citerons le procédé employé à l'usine de Scopello et à la Georgshütte près Dobschau, qui a été déjà décrit précédemment à propos de l'extraction du nickel par voie humide (p. 555 et 559), ainsi que la méthode suivie dans la fabrique de couleurs bleues Editha, dans la Silésie prussienne, et dans celle d'Oberschlema, en Saxe.

D'après *Lundborg* ¹, dans la fabrique Editha, on traite dans des vases d'argile par l'acide chlorhydrique concentré et en injectant de la vapeur d'eau des minerais contenant du cobalt oxydé noir. De la solution, on précipite d'abord le

¹ *Jern-Kontorets Annaler*, 1876, 2^e fascicule ; *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1877, p. 35.

fer à une température modérée au moyen de marbre ajouté par petites portions. Dès que le nickel commence aussi à se précipiter, la séparation du fer est achevée.

De la solution séparée du précipité, on précipite le nickel par le sel de soude. Dès que le cobalt commence aussi à se précipiter, on sépare le liquide du précipité et maintenant, jusqu'à séparation complète du nickel, on précipite un mélange de protoxyde de cobalt et de protoxyde de nickel. Du liquide de nouveau séparé du précipité, on précipite du protoxyde de cobalt pur. Dès qu'on a rassemblé de grandes quantités du précipité contenant le mélange de protoxyde de nickel et de protoxyde de cobalt, on les redissout, après quoi on soumet le liquide à une précipitation fractionnée en procédant comme il a été déjà dit.

On traite d'une manière analogue, à Oberschlema, en Saxe, des mattes de l'usine de Sesia, contenant 16 p. 100 de nickel, 14 p. 100 de cobalt, 50 p. 100 de cuivre et 20 p. 100 de soufre. Les mattes pulvérisées sont grillées dans des fours à réverbère et ensuite traitées par l'acide sulfurique étendu. Le cuivre contenu dans la dissolution est d'abord précipité par du fer, après quoi le liquide est traité comme il a été indiqué.

L'extraction par les acides minéraux du cobalt des minerais grillés et des produits métallurgiques ou des minerais oxydés suppose que ces matières ne contiennent pas une trop grande quantité d'autres corps solubles dans les acides, surtout que les minerais ne renferment pas trop de gangue, parce que autrement, principalement lorsque la teneur en cobalt des matières en question est peu élevée, on obtient des dissolutions trop impures et trop pauvres en cobalt, qui ne peuvent être traitées pour sesquioxyde de cobalt que difficilement et avec peu ou pas du tout de profit. On a proposé pour le traitement de pareilles matières les procédés de *Herrenschmidt*¹ et de *Stahl*, que nous allons décrire brièvement.

Le procédé d'*Herrenschmidt*¹, déjà mentionné à propos de l'extraction du nickel par voie humide et qui est employé dans les usines de la *Société Malétra*, au Petit Quévilly, près Rouen, a pour objet le traitement de minerais de cobalt oxydés et spécialement d'une asbolane de la Nouvelle-Calédonie, mélangée d'argile et contenant du nickel, du manganèse et du fer; ce minerai offre la composition suivante :

| | |
|----------------------------------|--------------|
| Peroxyde de manganèse | 18,00 p. 100 |
| Protoxyde de cobalt | 3,00 » |
| Protoxyde de nickel | 1,25 » |
| Silice | 8,00 » |
| Peroxyde de fer | 30,00 » |
| Alumine | 5,00 » |
| Chaux | 1,00 » |
| Magnésie | 1,00 » |
| Perte à la calcination | 32,75 » |

Le minerai réduit en poudre fine est traité, dans de grandes cuves, par une solution de sulfate de protoxyde de fer, qui, avec séparation de peroxyde de fer, dissout à l'état de sulfates le cobalt, le nickel et le manganèse. Pour faciliter la dissolution, les masses sont agitées au moyen d'un jet de vapeur. (La solution

¹ *Le Génie civil*, 1891, t. XVIII, p. 373; *Moniteur scientifique*, t. VI, 1892, p. 359; *Berg- und Huttenmännische Zeitung*, 1892, p. 464; 1893, p. 1.

de sulfate ferreux est produite par dissolution de déchets de fer dans une solution de bisulfate de sodium et séparation du sulfate de fer d'avec le sulfate de sodium par cristallisation.)

La solution contenant les sulfates du manganèse, du nickel et du cobalt est séparée du résidu à l'aide de filtres-presses et envoyée dans des bassins cimentés, où elle est traitée par le sulfure de sodium; tout le cobalt et tout le nickel sont ainsi précipités sous forme de sulfures, tandis que le manganèse n'est qu'en partie séparé, la plus grande portion de ce métal restant en dissolution.

(Le sulfure de sodium nécessaire pour cette précipitation est obtenu en traitant les résidus noirs de la fabrication de la soude par le procédé Leblanc par le sulfate de soude précédemment produit; les deux substances chauffées en vases clos avec une quantité suffisante d'eau forment, par double décomposition, du sulfate de calcium insoluble et une solution de sulfure de sodium.

A l'aide d'un filtre-presse, on sépare le précipité des sulfures du liquide adhérent et on le traite par une solution de perchlorure de fer, qui décompose et dissout le sulfure de manganèse, tandis que les sulfures de cobalt et de nickel ne sont pas attaqués. On obtient ainsi un résidu composé de sulfure de cobalt et de sulfure de nickel relativement purs, et un liquide contenant du sulfate et du protochlorure de manganèse, ainsi que des sulfates ferreux et ferrique, du perchlorure et du protochlorure de fer. Le liquide, après sa séparation d'avec le résidu, est traité par un excès de chaux et d'air, et il fournit un précipité contenant du manganite de calcium qui, avec les boues du procédé Weldon, est traité pour chlore.

Le précipité des sulfures de cobalt et de nickel dépouillé de manganèse est desséché et ensuite soumis à un grillage oxydant conduit avec précaution, afin de transformer les sulfures en sulfates. Ces derniers sont dissous par lixiviation à l'eau bouillante et ensuite traités par le chlorure de calcium; ils sont ainsi transformés en chlorures, en même temps que se forme un précipité de sulfate de calcium. De la solution séparée du sulfate calcaire, on élimine par le bioxyde de cuivre les petites quantités de fer qu'il renferme encore et ensuite le cuivre entré en solution au moyen de protoxyde de nickel. Le liquide est ensuite divisé en deux parties. De l'une on précipite le cobalt et le nickel sous forme de protoxydes hydratés au moyen de chaux, on introduit dans de l'eau le précipité préalablement lavé avec soin et on le traite par le gaz chlore et l'air, de façon à transformer les protoxydes en sesquioxydes. On emploie le sesquioxyde de nickel contenu dans le précipité pour précipiter le cobalt de l'autre partie de la solution. A cet effet, on introduit le précipité des sesquioxydes dans l'autre partie du liquide contenant les chlorures de nickel et de cobalt et on mélange au moyen d'un jet de vapeur. Le sesquioxyde de nickel contenu dans le précipité est ainsi réduit en oxydule et dissous, tandis qu'une quantité équivalente de cobalt est précipitée sous forme de sesquioxyde. Le sesquioxyde de cobalt contenu dans le précipité primitif reste indissous.

Au bout de quelque temps, on a donc dans le précipité tout le cobalt sous forme de sesquioxyde et dans la solution tout le nickel sous forme de protochlorure. Du liquide séparé du sesquioxyde de cobalt, le nickel est précipité à l'état de protoxyde au moyen d'un lait de chaux.

Le sesquioxyde de cobalt est lavé, comprimé, desséché et calciné.

Le chlorure de calcium, qui se forme lors de la précipitation du nickel au moyen d'un lait de chaux de la solution de protochlorure de nickel, est employé

dans le procédé même pour transformer en chlorures les sulfates résultant de la calcination des sulfures.

Jusqu'à présent, il n'a rien été publié relativement aux résultats économiques de ce procédé. Il semble surtout applicable dans les fabriques de soude Leblanc, où l'on prépare en même temps du chlore d'après le procédé Weldon.

D'après le procédé proposé par *Stahl*¹, les minerais pauvres en cobalt sont soumis à un grillage chlorurant avec des sels de déblais et de la pyrite, afin de transformer le cobalt en chlorure; les sels solubles sont ensuite dissous par lixiviation du minerai grillé, puis le cobalt est précipité de la lessive sous forme de sulfure et ce dernier est transformé en oxyde de cobalt. D'après les expériences de *Stahl*, le cobalt, le nickel et le cuivre, ainsi que le manganèse, sont, par le grillage chlorurant, convertis en chlorures, les premiers presque complètement et le dernier en grande partie, tandis que le fer est transformé en peroxyde. (En employant pour l'extraction des liqueurs légèrement acides, on ne peut pas cependant éviter qu'il n'y passe de petites quantités de fer.) Les terres alcalines solubles contenues dans les minerais sont pendant le grillage converties en sulfates. Parmi ces derniers, les sulfates du calcium et du magnésium passent, lors de la lixiviation de la masse grillée, dans les lessives avec les chlorures du cobalt, du nickel, du cuivre et du manganèse, ainsi qu'avec les sulfates alcalins produits pendant le grillage aux dépens des chlorures alcalins et les chlorures alcalins non décomposés. (En évaporant les lessives jusqu'à un certain degré, on peut en précipiter une grande partie du sulfate de calcium.)

Stahl traite les lessives comme il suit. Le cuivre est d'abord précipité à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré et séparé du liquide. Ce dernier est neutralisé par le carbonate sodique et ensuite traité par le sulfure de sodium, qui précipite sous forme de sulfures le cobalt et le nickel, ainsi que le fer, le cuivre qui peut encore être présent et aussi le manganèse. Comme le cobalt, le nickel, le cuivre et le fer se précipitent avant le manganèse, on pourrait laisser une grande partie de ce dernier dans le liquide, si l'on interrompait la précipitation après l'addition d'une quantité déterminée du précipitant.

Afin d'éliminer du précipité les sulfures autres que celui de cobalt, *Stahl*² le traite par un mélange d'acide acétique et d'acide sulfureux jusqu'à réaction acide. (L'acide sulfureux décompose l'acide sulfurique produit et le rend ainsi inoffensif.) Le résidu séparé du liquide à l'aide d'un filtre-pressé est grillé, afin de transformer les sulfures en oxydes et ensuite traité par une lessive de soude chauffée, afin de décomposer les sulfates qui y sont restés. Enfin, il est lavé, desséché et calciné.

Stahl a d'abord soumis à ce procédé des minerais offrant la composition suivante :

| | |
|---------------------------|-------------|
| Cobalt. | 1,02 p. 100 |
| Nickel. | traces » |
| Arsenic | 2,46 » |
| Cuivre. | } 0,53 » |
| Fer. | |
| Soufre. | } 5,56 » |
| Peroxyde de fer | |

¹ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1893, p. 2; Brevet allemand n° 58417.

² Brevet d'addition n° 66265.

| | | | |
|-----------------------------|---|-------|---|
| Alumine. | } | 1,06 | » |
| Acide phosphorique. | | | |
| Chaux. | } | 0,81 | » |
| Magnésie. | | | |
| Résidu insoluble. | | 88,36 | » |

Les minerais pulvérisés à 4,5 mm. de grosseur de grain furent soumis, dans un four à pelletage continu, à un grillage alternativement oxydant et (en y incorporant de la sciure de bois) réducteur, afin d'éliminer l'arsenic. Le minerai ainsi dépouillé d'arsenic fut ensuite soumis à un grillage chlorurant dans un four particulier (probablement dans un four à mouffles). A cet effet, il fut mélangé avec 15 p. 100 de son poids de sel de déblai, qui contenait 95 p. 100 de chlorures alcalins, ainsi qu'avec 10 p. 100 de son poids de pyrite sans nickel ni zinc et ensuite grillé au rouge jusqu'à chloruration complète du cobalt. Les processus chimiques qui se passent dans ce grillage chlorurant sont les suivants, d'après *Stahl* :

1. $8 \text{FeS}^2 + 22 \text{O}^2 = 4 \text{Fe}^2\text{O}^3 + 16 \text{SO}^2$.
2. $12 \text{NaCl} + 6 \text{SO}^2 + 3 \text{O}^2 + 6 \text{H}^2\text{O} = 6 \text{Na}^2\text{SO}^4 + 12 \text{HCl}$;
 $2 \text{Co}^3\text{O}^4 + 12 \text{HCl} = 6 \text{CoCl}^2 + 6 \text{H}^2\text{O} + \text{O}^2$.
3. $\text{Co}^3\text{O}^4 + 6 \text{NaCl} + 3 \text{SO}^2 + \text{O}^2 = 3 \text{CoCl}^2 + 3 \text{Na}^2\text{SO}^4$.
4. $6 \text{SO}^2 + 3 \text{O}^2 = 6 \text{SO}^3$; $2 \text{Co}^3\text{O}^4 + 12 \text{NaCl} + 6 \text{SO}^3 = 6 \text{CoCl}^2$
 $+ 6 \text{Na}^2\text{SO}^4 + \text{O}^2$; etc.

Le minerai grillé fut lessivé 4 fois avec de l'eau légèrement acide dans des cuves munies de filtres en paille et ensuite lavé à l'eau pure. On obtint l'eau acide en faisant passer les gaz résultant du grillage dans des tours de condensation, où les acides étaient absorbés par de l'eau. Les lessives contenaient par litre 4,12 gr. de cobalt et de nickel, 0,75 gr. de cuivre, des traces de fer et de manganèse, ainsi que de petites quantités de chlorure de sodium, de sulfate de calcium, de sulfate de magnésium et de grandes quantités de sulfates alcalins. Il restait dans le résidu de la lixiviation 0,04 p. 100 de cobalt et de nickel. Un minerai de composition analogue avec 1,08 p. 100 de cobalt donna des lessives qui contenaient par litre 4,29 gr. de cobalt, 0,06 gr. de fer, 0,31 gr. de manganèse et 0,04 gr. de cuivre, de petites quantités de chlorure de sodium, de sulfate de calcium et de sulfate de magnésium, ainsi que de grandes quantités de sulfates alcalins. Le résidu de la lixiviation renfermait 0,07 p. 100 de cobalt.

Un minerai composé comme il suit :

| | | | |
|-----------------------------------|---|---------|--------|
| Cobalt. | | 1,49 | p. 100 |
| Nickel. | | 0,02 | » |
| Arsenic. | | 4,09 | » |
| Cuivre. | } | traces. | |
| Fer. | | | |
| Soufre. | | | |
| Sulfure de fer. | | 1,35 | » |
| Peroxyde de fer. | | 14,02 | » |
| Alumine. | } | 2,52 | |
| Acide phosphorique. | | | |
| Sesquioxyde de manganèse. | | 1,44 | » |
| Chaux. | } | 0,36 | |
| Magnésie. | | | |
| Alcalis. | | traces. | |
| Résidu insoluble. | | 74,96 | p. 100 |

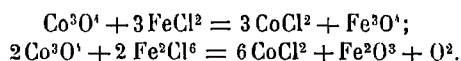
donna des lessives avec 6,43 gr. de cobalt et de nickel, 0,57 gr. de fer et 2,96 gr. de manganèse par litre. Le résidu de la lixiviation contenait 0,09 p. 100 de cobalt et de nickel, 0,21 p. 100 d'arsenic, 21,10 p. 100 de peroxyde de fer et 0,42 p. 100 de sesquioxyde de manganèse.

Des minerais avec 2,81 p. 100 de cobalt, 0,04 p. 100 de nickel et 7,29 p. 100 d'arsenic furent traités de la même manière et laissèrent après la lixiviation un résidu contenant 0,11. p. 100 de cobalt et de nickel et 0,27 p. 100 d'arsenic.

En traitant les lessives comme il a été dit précédemment, *Stahl* obtint un produit oxydé avec 92 p. 100 de sesquioxyde de cobalt.

L'auteur ignore si ce procédé a été adopté définitivement. Il semble cependant que, vu le bas prix des réactifs, on pourrait l'appliquer avantageusement au traitement de minerais de cobalt pauvres, avec environ 1 p. 100 de cobalt.

D'après un autre procédé ¹, les minerais grillés à mort sont grillés avec des combinaisons chlorées du fer, par lesquelles le cobalt est transformé en chlorure, en même temps qu'il se produit du peroxyde et de l'oxyde salin de fer :



La possibilité de transformer le cobalt complètement en chlorure d'après ce procédé n'a point encore été, comme le suppose l'auteur, démontrée par des expériences sur une grande échelle.

Sack ², se basant sur ses propres expériences, a proposé le peroxyde ou l'hydrate de peroxyde de plomb pour séparer le cobalt d'avec le manganèse, le fer et l'alumine. Il a trouvé qu'une solution avec 3,08 gr. de cobalt et 4,516 gr. de manganèse par litre renfermait après le traitement à froid par 39,5 gr. de peroxyde de plomb 3,638 gr. de cobalt et 0,0076 de manganèse. Le manganèse et le cobalt se trouvaient dans la solution à l'état de sulfates. Il trouva aussi que l'alumine est précipitée par le peroxyde de manganèse. D'après ses observations, le fer serait précipité sous forme de sel basique.

Les solutions, le mieux celles de sulfates, sont d'abord dépouillées de leur cuivre et ensuite agitées à froid avec la quantité calculée de peroxyde de plomb. Si les liqueurs contiennent de grandes quantités de fer, il faut, avant l'addition du peroxyde de plomb, précipiter ce métal par un carbonate alcalin ou alcalino-terreux, tandis que de très grandes quantités de manganèse doivent être préalablement éliminées par précipitation fractionnée avec un sulfure alcalin ou alcalino-terreux soluble.

Du précipité produit par le peroxyde de plomb, lequel se compose d'hydrate de peroxyde de manganèse, d'alumine, de sulfate de peroxyde de fer basique et de sulfate de plomb, il faut éliminer le manganèse, l'alumine et le fer en les dissolvant au moyen d'acide sulfurique ou chlorhydrique et traiter pour peroxyde de plomb le sulfate de plomb resté comme résidu.

Jusqu'à présent, ce procédé ne semble pas avoir été l'objet d'une application en grand.

Mentionnons, enfin, *Vortmann* ³, qui propose d'extraire par la *voie électro-métallurgique* de solutions contenant du cobalt et du nickel du sesquioxyde

¹ Schöneis, *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1890, p. 453; *Chemiker-Zeitung*, 1890, p. 1475. *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1890, p. 337.

² Brevet allemand, Cl. 40, n° 72879, du 5 août 1892.

³ Brevet allemand n° 78236 du 10 mai 1894.

ou de l'hydrate de sesquioxyde de cobalt. Si, à travers de pareilles dissolutions exemptes de sulfates alcalins et d'autres sels alcalins neutres, on fait passer un courant électrique, les hydrates de protoxyde du cobalt et du nickel ou des sels basiques de ces deux métaux se précipitent à la cathode. Si l'on renverse la direction du courant, l'hydrate de protoxyde de nickel (ou les sels basiques de nickel) se dissout, tandis que l'hydrate de protoxyde de cobalt reste indissous et est transformé par oxydation en hydrate de sesquioxyde. Si l'on redonne au courant sa direction primitive, il se précipite de nouveau de l'hydrate de protoxyde de nickel avec une nouvelle quantité de cobalt. En renversant encore le courant, le nickel entre de nouveau en dissolution. Le changement de direction du courant étant convenablement renouvelé, on peut précipiter tout le cobalt sous forme d'hydroxyde, en laissant le nickel en dissolution. Si le liquide contient une petite quantité d'un chlorure (environ 1 p. 100 de sel marin), l'hydrate de protoxyde de cobalt est très rapidement suroxydé par la faible quantité de chlore ou de l'acide hypochloreux disséminé dans la liqueur. C'est pour cela que, dans ce cas, il est nécessaire de changer fréquemment la direction du courant.

En chauffant modérément le liquide, on favorise la séparation du cobalt. Lorsque celle-ci est achevée, on arrête le courant et l'on chauffe le liquide à 60-70°, afin de redissoudre les petites quantités d'hydroxyde de nickel qui se trouvent encore dans l'hydroxyde de cobalt. La solution de nickel séparée par filtration de l'hydroxyde de cobalt est exempte de cobalt.

Il n'a jusqu'à présent rien été publié relativement à l'application de ce procédé.

Bischoff et *Thiemann* ont fait connaître récemment un procédé électrolytique, à l'aide duquel ils ont préparé le nickel et le cobalt purs employés par *Cl. Winkler* pour la détermination des poids atomiques de ces métaux ¹.

B. Préparation du cobalt métallique.

Pour préparer le cobalt métallique, on réduit le sesquioxyde de cobalt au moyen de corps contenant du carbone et l'on procède pour cela exactement de la même manière que pour l'extraction du nickel par réduction de son protoxyde. Il nous suffira donc de renvoyer à ce qui a été dit relativement à la réduction du protoxyde de nickel.

Le cobalt fondu exempt de carbone peut être coulé en plaques, qui peuvent être laminées à chaud. En ajoutant une petite quantité d'aluminium (¹/₁₀ p. 100), on obtient plus facilement un métal compact et tenace.

D'après un brevet de la Fabrique d'objets métalliques de Berndorf (Basse-Autriche) ², on prépare un cobalt qui peut être forgé et laminé en réduisant le sesquioxyde en métal pulvérulent, mélangeant ce dernier avec une solution à 4 p. 100 d'un permanganate alcalin, desséchant le mélange et le fondant dans un four soufflé. On obtient ainsi du cobalt qui contient une petite quantité de manganèse. Le manganèse a pour effet de rendre inoffensifs les gaz carbonés; il est alors en partie réduit et passe dans le cobalt. (Le carbone, dont le cobalt peut absorber des quantités allant jusqu'à 4 p. 100, rend le métal dur et cassant.)

¹ Voy. Borchers, *Traité d'électrometallurgie*, édit. française par L. Gautier, p. 438; Baudry et C^{ie}, Paris, 1896.

² Brevet allemand n° 28989.

II. Préparation du smalt.

Le smalt ou bleu d'azur est un verre de potasse très riche en acide silicique et coloré en bleu par du protoxyde de cobalt, dont on distingue dans le commerce différentes sortes suivant la nuance et la grosseur de grain. Il contient toujours aussi une certaine quantité de verre soluble, ainsi que de petites quantités d'acide arsénique ou arsénieux. Suivant *Ludwig*², la pureté et l'intensité de la couleur du smalt sont fâcheusement influencées par la présence de certains oxydes métalliques. D'après les recherches de ce chimiste, la baryte rehausse un peu la couleur, mais lui donne un ton bleu indigo. La soude, la chaux et la magnésie diminuent notablement l'intensité de la couleur et lui communiquent un ton rougeâtre. L'alumine n'altère pas la pureté du ton, mais diminue son intensité. Le protoxyde de nickel colore le verre en rougeâtre s'il est en faible quantité, en violet ou brunâtre s'il est en grande quantité; le protoxyde de fer lui communique une couleur brunâtre ou verdâtre. La nuance tire sur le violet avec le bioxyde de manganèse, sur le verdâtre avec le bioxyde de cuivre, sur le rougeâtre avec le protoxyde de cuivre. Le peroxyde de fer, le protoxyde de manganèse, l'oxyde de plomb et l'oxyde de bismuth n'ont pas d'influence fâcheuse s'ils ne sont pas en quantités trop grandes. La teneur en cobalt du smalt varie, suivant sa nuance, de 1,95 à 18 p. 100

Le smalt est préparé par fusion d'un mélange en proportions déterminées de sesquioxyde de cobalt, de quartz et de carbonate de potassium.

Dans le cas où le sesquioxyde de cobalt n'a pas été obtenu à l'aide de la voie sèche, on le prépare directement avec les minerais par grillage de ces derniers. Lorsque les minerais à griller sont des arséniures ou des arséniosulfures du cobalt, on fait communiquer les fours de grillage (fours à réverbère ou à moufles) avec des canaux à poussières pour recueillir l'acide arsénieux résultant du grillage.

Le grillage doit être conduit de façon que le cobalt contenu dans les minerais soit converti en sesquioxyde. Si les minerais contiennent de grandes quantités de fer ou de nickel, on laisse indécomposée une certaine quantité des arséniures, afin de séparer, lors de la fusion, les métaux en question sous forme de speiss. Mais, si le grillage est interrompu trop tôt, il reste aussi du cobalt combiné à de l'arsenic et, lors de la fusion, ce cobalt passe aussi dans le speiss. La présence d'une faible quantité de cobalt dans le speiss est toutefois sans grand inconvénient, parce que dans ce cas on a la certitude que le smalt est exempt de nickel. Lorsque les minerais renferment du fer, il y a également avantage à ce que le produit du grillage retienne de l'acide arsénieux, parce que, lors de la fusion, ce dernier transforme le protoxyde de fer en peroxyde moins nuisible.

L'acide silicique est employé sous la forme de poudre de quartz pur. Pour préparer cette poudre, on chauffe au rouge les morceaux de quartz et on les projette dans de l'eau, afin d'en rendre la pulvérisation plus facile, puis on les bocarde. Le quartz bocardé est finalement dépouillé par lavage des éléments étrangers.

Le carbonate de potassium doit être pur et calciné. Il ne doit contenir ni terres, ni soude, parce que ces corps nuisent à la couleur du verre de cobalt.

² *Erdmann's Journal für prakt. Chemie*, t. LI, p. 129.

Le minerai, le quartz et le carbonate potassique sont mélangés de la manière la plus intime dans certaines proportions déterminées par l'expérience ou par des essais préalables, et ensuite chargés dans les creusets de fusion du four à smalt. Si les minerais ne contiennent pas assez d'acide arsénieux pour l'oxydation du protoxyde de fer, on en ajoute au mélange.

Les creusets sont en argile réfractaire et leur grandeur varie avec les différentes usines.

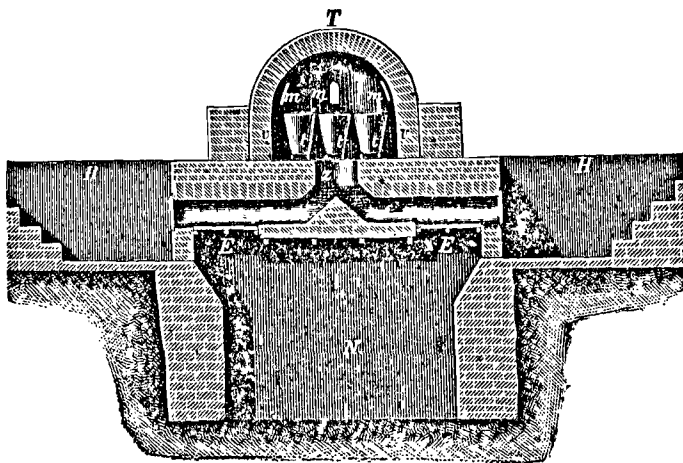


Fig. 355. — Four à smalt avec six creusets ; coupe verticale.

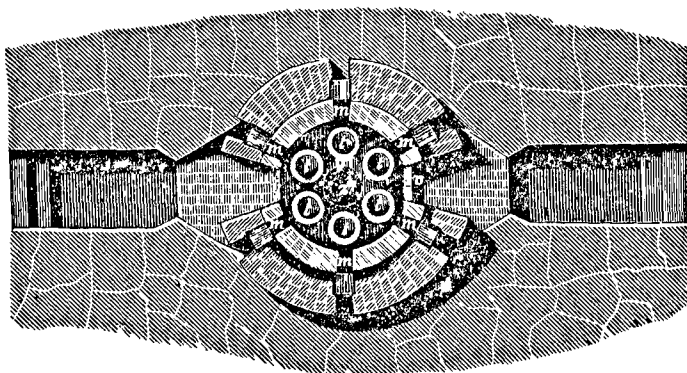


Fig. 356. — Four à smalt avec six creusets ; coupe horizontale.

Dans les fabriques de couleurs bleues de la Saxe, un creuset contient 50 kilogr. de charge et un four 8 de ces creusets.

La disposition d'un four avec six creusets est mise en évidence par les figures 355 et 356.

Sur la sole du laboratoire T en forme de coupole sont placés, sur des briques, les creusets *t*, *t* autour d'une ouverture, par laquelle monte la flamme du combustible brûlant sur les deux grilles E, E.

Après avoir enveloppé les creusets, la flamme sort du laboratoire par les ouvertures *m, m*, qui servent en même temps de portes de travail. Les creusets sont introduits dans le laboratoire ou en sont retirés par les ouvertures *v, v*, qui pendant le travail sont fermées par une maçonnerie. N est le cendrier, H le sol de l'usine.

Pendant la fusion du mélange, le sesquioxyde de cobalt, l'acide silicique et la potasse contenus dans le carbonate potassique se combinent en un verre, le smalt, tandis que le nickel, le fer et le cuivre se réunissent avec l'arsenic et forment un speiss. Si les minerais contiennent du bismuth, celui-ci se sépare avec le speiss. S'il y a du cuivre sous forme de bioxyde, il abandonne son oxygène aux métaux facilement oxydables et passe dans le speiss.

Le speiss, ainsi que le bismuth qui peut être présent, se sépare au fond du creuset pendant la fusion; par dessus se trouve le verre de cobalt. Pendant la fusion, on brasse de temps en temps les masses. A la fin, on laisse reposer pendant un certain temps les masses fondues, afin que le speiss et le bismuth puissent se déposer au fond du creuset. Le verre est ensuite puisé à l'aide d'une cuiller et versé dans de l'eau froide, afin de rendre sa pulvérisation plus facile.

La fusion dure 8 à 16 heures, suivant le poids des charges et la qualité des verres à préparer.

A cause de sa pureté, le speiss constitue une excellente matière pour l'extraction du nickel. Si les minerais contenaient du bismuth, il est mélangé avec de grandes quantités de ce métal. Pour extraire le bismuth, il est, avant le traitement pour nickel, soumis à une liquation.

Le verre versé dans de l'eau est bocardé, tamisé, puis passé sur des cribles, afin de séparer les particules de speiss mélangées mécaniquement, et ensuite soumis à un broyage humide à l'aide de moulins. La pulpe sortant de ces derniers traverse une série de cuves de lavage, dans lesquelles la poudre du verre se dépose suivant sa grosseur de grain ou sa finesse. Dans le premier vase se dépose la poudre la plus grosse, le *gros bleu* ou *bleu à poudrer*. (On l'ajoute lors du broyage du verre de même nuance.) Après le dépôt du bleu à poudrer, on fait passer la pulpe dans une deuxième cuve, où se dépose la couleur proprement dite. De ce second vase, on écoule le liquide avec les particules de verre qu'il tient en suspension dans une troisième cuve, où il reste jusqu'à clarification. Dans ce troisième vase se dépose la poudre la plus fine, dite *eschel*.

Les couleurs et l'*eschel* sont soumis à un nouveau lavage. Les eaux de lavage sont dirigées dans des bassins, où les particules solides qui y sont encore suspendues se déposent et constituent l'*eschel clair*.

Les couleurs lavées sont desséchées dans des espaces chauffés ou étuves ou à l'air libre dans les séchoirs.

Le verre n'est désigné sous le nom de *smalt* que lorsqu'il a été lavé et desséché.

Pendant les opérations de préparation mécanique, le smalt perd une partie de ses éléments solubles, mais il retient toujours 0,75 à 1,25 p. 100 de verre soluble. Lorsque la teneur en ce dernier corps est élevée, le smalt prend un aspect terne.

• Délayé avec de l'eau, le smalt forme une pâte pétrissable. S'il reste pendant longtemps en contact avec de l'eau, il perd sa couleur et devient bleu gris ou gris sale.

On désigne le smalt aussi bien d'après sa grosseur de grain que d'après sa

teneur en cobalt. La teneur en cobalt est indiquée par les lettres F, M et O, la grosseur de grain par les lettres :

- C (couleur),
- E (eschel),
- B (bohémien, c'est-à-dire un grain moyen de 0,5 à 1 mm. de diamètre),
- II (la sorte avec le grain le plus gros).

S indique le verre non tamisé et

G le verre tamisé.

Ainsi :

- FC désigne la couleur fine,
- FCB — la couleur fine bohémienne,
- FE — l'eschel fin,
- MC — la couleur moyennement fine,
- ME — l'eschel moyennement fin,
- OC — la couleur ordinaire,
- OCB — la couleur ordinaire bohémienne,
- OE — l'eschel ordinaire.

On désigne les smalts foncés F, c'est-à-dire riches en cobalt, par plusieurs F. Les sortes pauvres en cobalt OC reçoivent des exposants placés en haut de la lettre C, par exemple OC², OC⁴. On indique ainsi que la teneur en cobalt s'élève dans OC² à la moitié de celle de OC et dans OC⁴ au quart.

Les analyses suivantes, dues à *Ludwig*, donnent la composition de quelques sortes de smalts :

| | I. | II. | III. |
|-------------------------------|--------|-------|--------|
| Acide silicique | 70,86 | 66,20 | 72,12 |
| Alumine | 0,43 | 8,64 | 1,80 |
| Protoxyde de fer | 0,24 | 1,36 | 1,40 |
| Chaux. | — | — | 1,92 |
| Protoxyde de cobalt | 6,49 | 6,75 | 1,95 |
| Potasse | 21,41 | 16,31 | 20,04 |
| Nickel. | — | — | traces |
| Acide arsénieux | traces | — | 0,078 |
| Acide carbonique | — | 0,25 | 0,46 |
| Eau | 0,57 | 0,67 | traces |

I couleur foncée de Norwège; II eschel allemand foncé; III couleur pâle à gros grains allemande.

On désigne sous le nom de *safre* ou *safflor* un mélange de minerai de cobalt grillé et de poudre de quartz, qui fondu avec du carbonate potassique donne du verre bleu. Il est livré tel quel au commerce.

III. Préparation d'autres combinaisons de cobalt.

Parmi les *autres combinaisons du cobalt*, nous mentionnerons les suivantes :

Le *phosphate et l'arséniate de cobalt*, qui sont connus dans le commerce sous le nom d'oxyde de cobalt rouge, le *bronze de cobalt*, un phosphate de cobalt et d'ammonium, qui se présente sous la forme de paillettes offrant un aspect

métallique, l'*outremer de cobalt* ou *bleu Thénard*, qui est un mélange moléculaire de différents oxydes du cobalt avec de l'alumine, et le *vert de zinc* ou *vert de Rinmann*, ou le *cinabre vert*, qui est une combinaison d'oxyde de zinc et de protoxyde de cobalt.

On prépare le *bleu Thénard* en traitant une solution contenant 3 parties d'alumine pour 1 partie de protoxyde de cobalt par un carbonate alcalin, ou en calcinant un mélange d'alun et de sulfate de cobalt jusqu'à élimination complète de l'acide sulfurique. On l'obtient également en traitant une solution d'azotate de cobalt par le phosphate de potassium, mélangeant le précipité ainsi formé avec trois fois son volume d'hydrate d'alumine fraîchement précipité (obtenu en traitant une solution d'alun par le carbonate sodique), desséchant et chauffant le mélange.

On peut préparer le *vert de Rinmann* en traitant par le carbonate de potassium une solution renfermant 1 partie de protochlorure de cobalt et 5 parties de chlorure de zinc, lavant le précipité obtenu, le desséchant et le calcinant. Un autre mode de préparation consiste à calciner un mélange de chlorure purpuréocobaltique et de blanc de zinc, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de chlorure de zinc. On peut aussi, dans le même but, traiter une solution de sulfate de zinc et de sulfate de cobalt par le carbonate de sodium, puis laver et calciner le précipité obtenu. Le vert de Rinmann peut encore être obtenu par l'un des procédés suivants : on évapore une solution des azotates de cobalt et de zinc et l'on calcine le résidu résultant de l'évaporation, ou bien on mélange une solution d'azotate de cobalt avec de l'oxyde de zinc, on évapore le mélange à siccité et ensuite on le calcine.

Dans tous les cas, il ne faut pas, lors de la calcination, trop élever la température, parce que la masse prendrait une couleur grise.

MÉTALLURGIE DU PLATINE

Propriétés physiques du platine.

Le platine a une couleur presque blanc d'argent et une cassure crochue. Il est extrêmement ductile et malléable. Sa mollesse est égale à celle du cuivre ; sa ténacité est entre celles de l'or et du cuivre.

Le poids spécifique du platine s'élève (d'après *Deville* et *Debray*), à la température de 17°,6, à 21,48-21,50 et, avec une certaine teneur en iridium, il peut aller jusqu'à 21,80.

Il cristallise dans les formes du système régulier.

Au rouge blanc, on peut le souder à lui même.

Il fond au chalumeau à gaz oxy-hydrogène à 1775° (*Violle*), d'après d'autres indications à 2000°. Combiné avec du carbone ou du silicium, il fondrait à de plus basses températures.

La question de volatilité du platine à de hautes températures n'a pas encore été résolue avec certitude. Il est certain qu'à l'état pur il peut être chauffé beaucoup au-dessus de son point de fusion, sans qu'il se produise de pertes par volatilisation. Mais il se volatilise notablement lorsqu'il est combiné avec du carbone ou du silicium. Il est en outre volatil en présence de chlore et d'osmium.

Lorsque le platine fondu se refroidit brusquement, il présente comme l'argent le phénomène du rochage. D'après *Heraeus*, le rochage du platine ne se produirait que lorsque de l'oxygène est introduit sous pression dans le métal fondu. Suivant *Aubel*, le rochage est dû à ce que la surface du métal fondu, lorsqu'elle est refroidie rapidement, éprouve une contraction, par suite de laquelle les parties liquides sous-jacentes sont expulsées avec projection de la couche superficielle.

A haute température, le platine est perméable à l'hydrogène. Mais il ne laisse pas passer l'oxygène, le chlore, l'acide chlorhydrique, l'oxyde de carbone, l'acide carbonique et la vapeur d'eau. Il n'est perméable à l'azote qu'à un faible degré et seulement en présence d'hydrogène. Le métal chauffé au rouge a la propriété d'absorber de grandes quantités d'hydrogène et de les retenir même après refroidissement. En chauffant le platine au rouge dans le vide, on peut en éliminer l'hydrogène.

Le platine très divisé (mousse de platine, noir de platine) a la propriété de condenser des gaz à sa surface (surtout l'oxygène).

Relativement à l'influence des éléments étrangers sur les propriétés physiques

du platine, nous dirons, par exemple, que la ductilité de ce dernier est diminuée dans une grande proportion par de faibles quantités d'autres métaux du groupe platine (qui accompagnent celui-ci dans la mine de platine), comme l'iridium, l'osmium, le palladium, le rhodium, le ruthénium. D'un autre côté, l'iridium rend le platine plus dur et lui communique une plus grande résistance aux agents chimiques. Le silicium, même en très petites quantités (1/3000), rend le platine dur et cassant.

Propriétés chimiques du platine et de ses combinaisons ¹.

Le platine est inaltérable à l'air à toutes températures.

A l'état pur, il n'est attaqué ni à froid, ni à chaud par les acides sulfurique, azotique et chlorhydrique. Mais s'il est impur ou allié avec d'autres métaux, il est plus ou moins attaqué par les acides. Il se dissout, par exemple, dans l'acide azotique, en se transformant en azotate, lorsqu'il est allié avec de l'argent, du cuivre, du plomb, du bismuth et du zinc. Le platine est dissous lentement par l'eau régale, qui le transforme en chlorure; sous pression, la dissolution est beaucoup plus rapide.

Le chlore anhydre n'attaque pas le platine à la température ordinaire, mais à haute température. Dès la température de 250°, la mousse de platine est transformée en protochlorure.

Comme l'eau régale, le chlore aqueux dissout le platine lentement sous la pression ordinaire, mais plus rapidement lorsque la pression est augmentée. Le perchlorure de fer dissoudrait aussi le platine.

Le platine forme avec le chlore deux combinaisons : le bichlorure de platine, $PtCl_2$, et le tétrachlorure de platine, $PtCl_4$.

Le platine n'est pas attaqué par le brome, mais par un mélange de brome ou d'acide bromhydrique et d'acide azotique.

En présence de l'air, il est oxydé par les alcalis en fusion, ainsi que par calcination avec des azotates alcalins.

Le platine forme avec l'oxygène deux oxydes : PtO et PtO_2 .

Le soufre se combine facilement avec le platine très divisé, en se transformant en monosulfure (PtS), lorsqu'on chauffe les deux corps dans un tube ne contenant pas d'air. Chauffée au rouge au contact de l'air, cette combinaison se décompose en laissant du platine métallique. On obtient une autre combinaison sulfurée du platine, le bisulfure de platine (PtS_2) en fondant du platine avec du soufre et des alcalis ou en fondant du chlorure de platine et d'ammonium avec du soufre. Cette combinaison se dissout dans les sulfures des métaux alcalins.

Le silicium se combine avec le platine, lorsqu'on chauffe le métal avec du charbon contenant de l'acide silicique ou seulement avec du charbon dans un creuset d'argile. En fondant du platine avec du silicium, *Winkler* a préparé les combinaisons $PtSi^3$ et Pt^2Si . Le silicium combiné avec le platine se volatilise à une très haute température. Les combinaisons du silicium avec le platine sont dures et cassantes.

Au rouge, le platine se combine avec le phosphore.

De tous les sels de platine, ce dernier est séparé à l'état métallique par chauffage au rouge. Si l'on traite une solution de chlorure de platine par des subs-

¹ Il ne sera question ici que des propriétés importantes à connaître pour l'extraction du platine.

tances organiques (alcool) ou du magnésium, du zinc, du fer, etc., le platine est séparé sous la forme d'une poudre noire (noir de platine).

Les chlorures de potassium et d'ammonium donnent avec les solutions du chlorure de platine des précipités de chlorure de platine et de potassium ou de chlorure de platine et d'ammonium. Lorsqu'on calcine ces précipités, le platine métallique est séparé à l'état spongieux. Quand on calcine du chlorure de potassium et de platine, il reste, outre le platine, du chlorure de potassium.

Le platine s'allie avec un grand nombre de métaux, par exemple, avec l'iridium, l'osmium, le palladium, le ruthénium, le rhodium, l'or, l'argent, le cuivre, le fer, le plomb.

Le platine compact ne s'allie pas à froid avec le mercure. A chaud, il ne se forme qu'un enduit mince de mercure, qui peut être facilement essuyé. Mais la mousse de platine s'allie avec le mercure lorsqu'on triture à chaud les deux corps et qu'on ajoute de l'eau acidulée.

Comme le platine se rencontre toujours dans la nature à l'état compact, on peut d'un mélange d'or et de platine éliminer l'or au moyen de mercure.

Si l'on fond du platine avec du plomb, on obtient un alliage cassant, duquel le plomb peut être éliminé par coupellation. Si l'on pulvérise l'alliage et si on l'expose dans un air humide contenant de l'acide carbonique et si la quantité du plomb est supérieure à celle qui est nécessaire pour la combinaison $Pt + Pb$, il se forme du blanc de plomb jusqu'à ce qu'il reste la combinaison en question. Cette combinaison est facilement décomposée par ébullition avec des acides. On peut donc, d'après cela, rassembler le platine par fusion avec du plomb dans ce dernier métal et séparer ensuite par coupellation le plomb d'avec le platine.

Minerais de platine.

Le platine se trouve dans la nature à l'état natif et combiné à l'arsenic sous forme de *sperrylite*. Le platine natif offre seul de l'importance pour l'extraction de ce métal. La *sperrylite*, qui se rencontre à Sudbury, au Canada, dans les gisements de pyrite magnétique contenant des minerais de cuivre et de nickel et qui aurait pour formule $PtAs_2$, n'a qu'un intérêt minéralogique.

Le *platine natif* est ordinairement allié avec les métaux dits de la mine de platine — iridium, palladium, rhodium, osmium, ruthénium — ainsi qu'avec du fer et un peu de cuivre. On a trouvé dans le platine jusqu'à 27,8 p. 100 d'iridium et jusqu'à 19 p. 100 de fer.

Le platine se rencontre principalement dans des dépôts de galets et de sable, qui proviennent de la destruction des gisements primitifs de ce métal. Dans ces gisements secondaires, dits alluvions, il se trouve, comme cela a lieu pour l'or, sous la forme de grains et de lamelles, plus rarement de gros fragments (pépites). Parmi les matières avec lesquelles il est mélangé, il faut surtout mentionner la serpentine, le quartz, la zirconite, le spinelle, le corindon, le fer titané, le fer chromé et le fer magnétique, l'or et l'osmiure d'iridium. La plus grosse pépité de platine jusqu'à présent trouvée dans l'Oural, laquelle est conservée au Muséum Demidoff, à Saint-Petersbourg, pèse 9,62 kilogr.

Les gisements de platine les plus importants se trouvent en Russie, qui de tous les pays du monde est celui qui produit le plus de platine. Dans ce pays, le platine se rencontre sur les versants ouest et est de l'Oural, ainsi que dans l'Altaï. Le district de l'Oural le plus riche en platine, qui a la plus grande part

dans la production du platine en Russie, est celui de Nischni-Tagilsk, sur le versant occidental de l'Oural. Sur le versant oriental, on rencontre du platine près de Bogoslowsk, Kuschwinsk, Newjansk et Miask. On trouve également du platine : en Espagne, en Irlande (Wicklów), dans l'Amérique du Sud (provinces de Choco et de Barbacoas de la République de la Nouvelle-Grenade, Minas Geraes et Matto Grosso, au Brésil), dans l'Amérique du Nord (*Colombie anglaise*, Californie, Oregón, Caroline du Nord, Canada, Mexique, Saint-Domingue, Haïti), à Bornéo, aux Indes Orientales, en Laponie, en Australie (Nouvelle Galles du Sud), dans la Nouvelle-Zélande. Suivant *Hopff* et *Doebereiner*, on a trouvé dans le sable du Rhin 0,0004 p. 100 de platine.

Les alluvions platinifères sont lavées et ensuite dépouillées de l'or qu'elles peuvent contenir par traitement avec du mercure. C'est dans cet état qu'elles arrivent aux fabriques de platine pour y être traitées en vue de l'extraction de ce dernier.

La composition de minerais de platine ainsi traités (du *platine brut*) est mise en évidence par les analyses suivantes :

Platine russe de l'Oural, d'après Kern ¹

District de Nischni-Tagilsk.

| | I. | II. | III. |
|-----------------------------|--------|-------|--------|
| Platine. | 80,87 | 71,20 | 89,05 |
| Rhodium. | 4,44 | 1,50 | 4,60 |
| Iridium. | 0,06 | 2,40 | traces |
| Osmium. | traces | 0,05 | traces |
| Palladium | 1,30 | 1,95 | 2,35 |
| Fer | 10,82 | 13,40 | 3,40 |
| Cuivre. | 2,30 | 6,70 | 0,59 |
| Osmiure d'iridium | 0,11 | 2,65 | traces |

District de Goroblagodat.

| | I. | II. | III. |
|-----------------------------|-------|-------|--------|
| Platine. | 87,50 | 84,50 | 80,05 |
| Rhodium. | 1,20 | 2,90 | 1,05 |
| Iridium | 0,05 | 0,90 | 2,50 |
| Osmium | 0,01 | 0,06 | traces |
| Palladium | 1,05 | 0,05 | 2,03 |
| Fer | 8,60 | 7,55 | 11,04 |
| Cuivre. | 0,65 | 0,60 | 1,02 |
| Osmiure d'iridium | 1,50 | 2,80 | 2,51 |

Mine de platine de la Colombie anglaise, d'après Hoffmann.

| | I. | II. |
|---------------------|-------|-------|
| Platine. | 78,43 | 68,19 |
| Iridium. | 1,04 | 1,21 |
| Osmium | — | — |
| Palladium | 0,09 | 0,26 |
| Rhodium. | 1,70 | — |

¹ *Chem. Centralblatt*, 1875, p. 287.

MÉTALLURGIE DU PLATINE

| | | |
|----------------------------|------|-------|
| Fer. | 9,78 | 7,87 |
| Cuivre | 3,89 | 3,09 |
| Osmiure d'iridium. | 3,77 | 14,62 |
| Chromite. | 1,27 | 1,95 |

Mine de platine de :

| | Californie, d'après Deville. | Brésil, d'après Svanberg. | Choco, d'après Deville et Debray. | Bornéo, d'après Blekerode. |
|---------------------|---------------------------------|------------------------------|---|----------------------------------|
| Platine. | 79,85 | 55,44 | 86,20 | 70,21 |
| Iridium | 4,20 | 27,79 | 0,85 | 6,13 |
| Osmium | 0,05 | — | — | 1,15 |
| Palladium. | 1,95 | 0,49 | 0,50 | 1,41 |
| Ruthénium | — | — | 1,40 | — |
| Rhodium. | 0,65 | 6,86 | — | 0,50 |
| Fer. | 4,45 | 4,14 | 7,80 | 5,80 |
| Cuivre | 0,75 | 3,30 | 0,60 | 0,34 |
| Or. | 0,55 | — | 0,95 | 3,97 |
| Osmiure d'iridium | 4,95 | — | 0,95 | 8,86 |
| Sable. | 2,60 | 1,98 | 0,75 | 1,60 |

Platine brut de la Nouvelle-Galles du Sud¹.

| | |
|-------------------------------|--------|
| Platine | 75,90 |
| Iridium | 1,30 |
| Rhodium | 1,30 |
| Palladium | traces |
| Osmiure d'iridium. | 9,30 |
| Fer | 10,15 |
| Cuivre | 0,41 |
| Plomb | traces |
| Substance siliceuse | 1,22 |

Le platine ne se trouve pas seulement à l'état natif ou à l'état d'alliage ; on le rencontre aussi en très petites quantités dans les cuivres gris, les blendes, les minerais de plomb et d'argent, dans les combinaisons de l'uranium et dans différentes roches. Ainsi, *Roessler* a trouvé 0,0058 p. 100 de platine dans l'argent d'éclair de Commern et de Mechernich.

EXTRACTION DU PLATINE

L'extraction métallurgique du platine est précédée d'un enrichissement des minerais au moyen de lavages. Si les minerais renferment de l'or, ils sont lors du lavage enrichis en ce dernier métal en même temps qu'en platine. Du produit aurifère obtenu, on sépare l'or au moyen du mercure, qui amalgame l'or, mais n'attaque pas le platine. Dans le district de Nischni-Tagilsk, dans l'Oural, par exemple, le sable platinifère lavé est d'abord séparé en deux parties : l'une riche en or, l'autre pauvre en ce métal. Chacune de ces parties est triturée pendant une demi-heure (par quantités de 5 à 13 kilogr.) dans des écuelles en bois, en

¹ *Berg- und Hüttenm. Zeitung*, 1896, n° 47, p. 388.

fer ou en porcelaine. Lorsque l'amalgame formé a été décanté, on recommence la trituration de la même manière avec du mercure, jusqu'à ce que tout l'or ait été extrait.

L'extraction métallurgique du platine des minerais peut être effectuée aussi bien par voie sèche qu'à l'aide de la voie humide. Cependant la voie sèche ne donne pas du platine pur, mais seulement des alliages de ce métal avec l'iridium et le rhodium. On ne peut préparer du platine pur qu'au moyen de la voie humide. La voie électrométallurgique est employée pour la séparation des métaux du groupe platine des alliages de ceux-ci avec l'or.

Actuellement, le platine est presque exclusivement extrait par voie humide.

1. Extraction du platine par voie sèche.

*Deville et Debray*¹ ont indiqué deux méthodes pour l'extraction du platine par voie sèche. L'une consiste à fondre les minerais dans un four en chaux et à refondre ensuite le régule ainsi obtenu. D'après l'autre méthode, les minerais sont fondus avec de la galène et de la litharge dans un four à réverbère, le plomb platinifère résultant de la fusion est ensuite coupellé et le platine plombifère fourni par la coupellation est soumis à une fonte oxydante dans un vase en chaux.

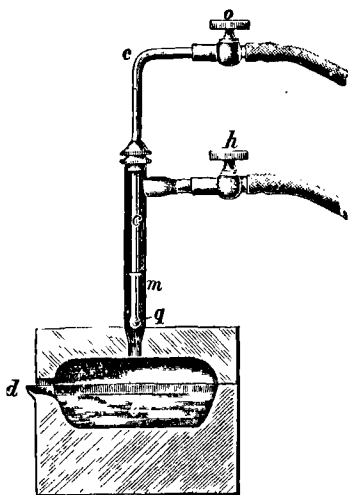


Fig. 357. — Four en chaux de Deville et Debray pour la fusion du minerai de platine.

La fusion des minerais dans le four en chaux est effectuée au moyen de la flamme d'un chalumeau à gaz séparés, où arrivent du gaz d'éclairage et de l'oxygène.

Ce dispositif est représenté par la figure 357. Il se compose d'un bloc de chaux vive cylindrique formée de deux parties mobiles, l'inférieure étant creusée d'une cavité *b* et la supérieure évidée sur sa face inférieure. Le minerai est introduit

¹ *Annales des Mines*, 1860.

dans la cavité *b* par une ouverture pratiquée dans la partie supérieure du bloc (mais qui n'est pas visible dans la figure). Pendant la fusion, cette ouverture est fermée au moyen d'un bouchon en chaux. Une seconde ouverture conique *g* sert pour l'introduction du courant gazeux. Ce dernier arrive dans cette ouverture par un tube de platine *m*, terminé à sa partie inférieure par un renflement perforé. Ce tube communique supérieurement avec un tube en cuivre *c*. Le gaz d'éclairage arrive par le tube *h*, l'oxygène par le tube *o*. Les gaz de la combustion sortent par l'ouverture *d*. Celle-ci sert en même temps de trou de coulée pour les masses fondues. On peut, en ouvrant convenablement les robinets qui se trouvent sur le tube à gaz d'éclairage et le tube à oxygène, rendre à volonté la flamme oxydante ou réductrice.

Après avoir introduit par l'ouverture dont il a été question une petite quantité du minerai préalablement chauffé et mélangé avec un peu de chaux, on la fond à une flamme oxydante. Les métaux non précieux sont alors oxydés et forment avec les gangues et la chaux une scorie, qui est absorbée par les parois du four. Les combinaisons volatiles qui se forment, ainsi que les corps pulvérulents sont entraînés avec les gaz de la combustion par l'ouverture *d*.

Aux masses fondues, on ajoute ensuite par petites portions de nouveau minerai, jusqu'à ce que la cavité *b* soit remplie de métal fondu. On écoule alors ce dernier et on le refond à une flamme oxydante dans un deuxième four de *Deville*; une partie des métaux non précieux est ainsi encore oxydée et absorbée par la chaux. La refonte est répétée, en employant à chaque fois un nouveau four, jusqu'à ce que la chaux n'absorbe plus de scorie. On est obligé d'employer un nouveau four à chaque opération, parce que la chaux n'a pas une grande capacité d'absorption pour la scorie. On n'obtient pas finalement du platine pur, mais un alliage de ce métal avec l'iridium et le rhodium, qui est traité pour platine à l'aide de la voie humide.

D'après la seconde méthode de *Deville* et *Debray*, on sépare le platine du minerai au moyen du plomb, métal qui s'allie avec le platine, mais non avec l'osmiure d'iridium.

A cet effet, 100 kilogr. environ de mine de platine sont fondus à une flamme réductrice avec une égale quantité de galène dans un petit four à réverbère, dont la sole, faite en marne ou en phosphate de calcium, a une longueur de 1 m., une profondeur moyenne de 15 cm. et une largeur de 50 cm. La galène étant alors décomposée par le fer contenu dans le minerai, il se forme une matte plombreuse et il se sépare du plomb, qui s'allie avec le platine. Afin de décomposer la matte plombreuse, on élève la température et on ajoute, sous une couverture d'un verre facilement fusible, 200 kilogr. de litharge; le plomb de la matte ainsi séparé, avec dégagement d'acide sulfureux, passe également dans l'alliage de platine et de plomb. L'osmiure d'iridium, qui ne s'allie pas avec le plomb, se dépose sur le fond de la sole. Lorsque la scorie plombifère a été coulée, on enlève l'alliage de platine et de plomb en le poussant à l'aide d'une cuiller en fonte. La partie inférieure du bain, qui contient l'osmiure d'iridium, est, en vue de son enrichissement, ajoutée lors du traitement de nouvelles quantités de minerai. Finalement, on verse cette partie inférieure sur un plan légèrement incliné, sur lequel coule le plomb platinifère et où reste l'osmiure d'iridium.

L'alliage de platine et de plomb est traité dans un four de coupellation muni d'une soufflerie. On doit élever la température au fur et à mesure de l'élimination du plomb. Mais on ne parvient pas à maintenir la masse liquide jusqu'à ce

que tout le plomb soit éliminé. Elle se solidifie lorsqu'elle renferme encore du plomb.

Elle est alors fondue dans le four de *Deville* décrit précédemment ; dans ce four, le plomb et les autres éléments volatils contenus dans l'alliage sont vaporisés, tandis que les métaux non précieux fixes sont oxydés et scorifiés. Le platine est coulé dans des moules revêtus d'une lame de platine.

Pour fondre de grandes quantités de platine (plus de 4 kilogr.) on se sert du vase représenté par les figures 358 et 359. C'est un cylindre en tôle revêtu intérieurement de chaux et sur lequel on place le couvercle représenté par la figure

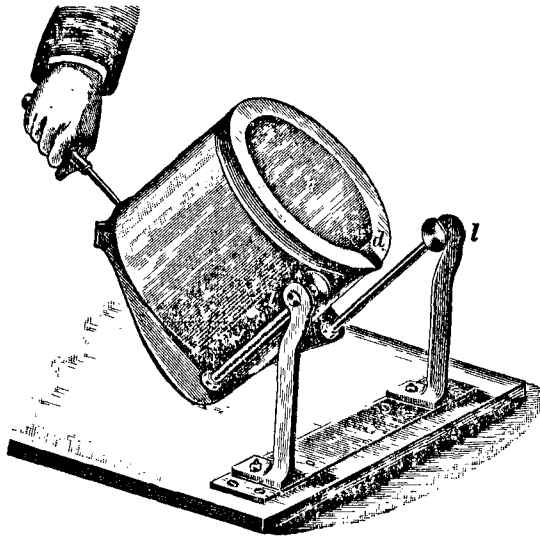


Fig. 358. — Appareil pour la fusion de grandes quantités de platine.

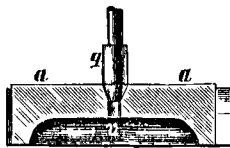


Fig. 359. — Couvercle de l'appareil précédent.

359. Par l'ouverture *v*, pratiquée dans ce dernier, on introduit le courant gazeux. On peut faire basculer le vase, lorsqu'on veut couler le platine. Dans cet appareil, *Deville* et *Debray* ont fondu en 42 minutes 41 kilogr. 1/2 de monnaies de platine russes, en consommant 1200 litres d'oxygène.

Le four électrique de *Siemens*¹, sur lequel on avait fondé de grandes espérances pour la fusion du platine, ne s'est pas montré convenable, parce que du carbone passait toujours du pôle charbon de ce four dans le platine et que ce dernier perdait ainsi *la plupart* des bonnes qualités nécessaires pour son emploi industriel.

¹ Voy. W. Borchers, *Traité d'électrometallurgie*, 6dit. française par L. Gautier, p. 443 et 443.

Jusqu'à présent, la voie sèche n'a qu'exceptionnellement trouvé emploi pour l'extraction du platine.

II. Extraction du platine par voie humide.

L'extraction du platine par la voie humide consiste essentiellement à dissoudre le métal au moyen d'eau régale, puis à précipiter le platine de la solution par le chlorure d'ammonium et l'ammoniaque et à séparer le métal par calcination du précipité de chlorure de platine et d'ammonium.

Ce procédé, indiqué par *Wollaston*, était autrefois employé avec quelques modifications dans le laboratoire du Corps des mines, à Saint-Pétersbourg. Les minerais étaient traités, pendant 8 à 10 heures, dans des capsules ouvertes chauffées au bain de sable, avec 10 à 15 fois leur poids d'eau régale (préparée avec 3 parties d'acide chlorhydrique à 25° B. et 1 partie d'acide azotique à 40° B.). Le platine, avec une partie des métaux du groupe et les métaux non précieux, était ainsi dissous, tandis que, indépendamment des éléments sablonneux, il restait dans le résidu surtout de l'osmium d'iridium, du rhodium et du ruthénium, ainsi que de petites quantités d'iridium et de palladium. La solution, qui, outre le platine contenait aussi de l'iridium, du rhodium, du palladium, du cuivre, du fer et de petites quantités d'osmium et de ruthénium, était traitée dans des vases en verre par une solution de chlorure d'ammonium, afin de précipiter le platine sous forme de chlorure de platine et d'ammonium. Il était nécessaire pour cela que la solution contint un excès d'acide, de façon à empêcher la précipitation simultanée de l'iridium qui s'y trouvait. Le précipité de chlorure de platine et d'ammonium était lavé, desséché, calciné dans des capsules en platine et ainsi transformé en éponge de platine. Celle-ci était désagrégée, tamisée, comprimée dans une presse à vis avec piston d'acier et ensuite chauffée au rouge intense pendant un jour et demi dans un four à porcelaine. Le platine chauffé au rouge était transformé en barres par martelage ou en lames à l'aide d'un laminoir.

La première partie de l'eau résultant du lavage du précipité de chlorure de platine et d'ammonium était évaporée au douzième de son volume primitif; on obtenait ainsi un précipité de chlorure d'iridium et d'ammonium platinifère qui, chauffé au rouge, donnait des alliages d'iridium et de platine. La seconde partie de l'eau de lavage était évaporée à siccité complète, calcinée et ensuite ajoutée lors du traitement de nouvelles quantités de minerai par l'eau régale.

Comme le platine obtenu à l'aide de ce procédé n'est pas exempt d'iridium, on cherche à préparer du platine sans iridium d'après le procédé de *Döbereiner*. Ce procédé consiste à ne précipiter que les métaux du groupe platine, mais non le platine lui-même, en traitant, à l'abri de la lumière, par de l'eau de chaux, ajoutée jusqu'à réaction encore légèrement acide, la solution des métaux dans l'eau régale étendue à 35° B¹. Mais le procédé ne donna ni un précipité des métaux du groupe platine exempt de platine, ni un platine sans iridium.

*Schneider*² veut éviter la précipitation simultanée de l'iridium avec le platine en traitant le minerai de platine par l'eau régale et un excès d'acide chlorhydrique et évaporant presque à siccité la solution obtenue. Celle-ci est ensuite

¹ *Liebig's Annalen*, t. XIV, p. 251.

² *Dingler's Journal*, t. CLXXX, p. 418.

étendue avec de l'eau, puis mélangée avec de la soude jusqu'à réaction légèrement alcaline et soumise à l'ébullition avec addition d'alcool. Le précipité ainsi obtenu est dissous dans l'acide chlorhydrique, et de la solution le platine est précipité sous forme de chlorure de platine et d'ammonium pur. Dans ce procédé, l'iridium et le rhodium sont transformés en sesquichlorures, qui ne sont pas précipités par le chlorure d'ammonium. L'auteur ignore si le procédé a été appliqué en grand.

Afin de favoriser la dissolution, *Heraeus*¹, de Hanau, traite la mine de platine dans des cornues en verre, avec un mélange de 1 partie d'eau régale et 2 parties d'eau, sous une pression de 30 cm. d'eau, il évapore la solution obtenue et chauffe le résidu à 125°, température à laquelle les chlorures de palladium et d'iridium sont réduits en sesquichlorures. Il le dissout ensuite dans l'acide chlorhydrique et de la solution il précipite par le chlorure d'ammonium du chlorure de platine et d'ammonium pur. Ce dernier est transformé par calcination en mousse de platine, qui est agglomérée par fusion dans un creuset en chaux. Du liquide séparé par filtration du chlorure de platine et d'ammonium, il se précipite par évaporation jusqu'à un certain degré du chlorure d'iridium et d'ammonium. Du liquide restant, on précipite les autres métaux au moyen de tournure de fer. Du précipité, on sépare le fer en excès par l'acide chlorhydrique et on le traite ensuite par l'eau régale, pour précipiter de la solution, par le chlorure d'ammonium, de nouvelles quantités de chlorure d'ammonium et de platine et de chlorure d'ammonium et d'iridium.

Des résidus de la dissolution des minerais et des eaux-mères, on extrait du palladium, du rhodium, du ruthénium, de l'osmium et de l'iridium.

*G. Matthey*² prépare, de la manière suivante, du platine pur avec le platine brut du commerce : Il fond ce dernier métal avec six fois son poids de plomb et, après l'avoir granulé, il traite l'alliage obtenu par l'acide azotique dilué, qui dissout le fer, le plomb, le palladium et le rhodium, mais laisse le platine avec de l'iridium et de petites quantités de plomb, de rhodium et d'autres métaux du groupe platine. Le résidu est bouilli dans l'eau régale, qui dissout le platine et le plomb, mais y laisse l'iridium. De la solution, on précipite le plomb par l'acide sulfurique. Le liquide séparé du sulfate de plomb est, en vue de la précipitation du platine sous forme de chlorure d'ammonium et de platine, traité par un excès de sel ammoniac et de chlorure de sodium. Si le liquide renfermait du rhodium, le précipité n'est pas jaune pur, mais rose. Le précipité est calciné avec du bisulfate de potassium, par lequel le rhodium est transformé en sulfate de potassium et de rhodium, tandis que le platine est séparé à l'état métallique. On dissout le sel de rhodium en faisant bouillir la masse fondue avec de l'eau.

Afin de hâter la séparation du platine et de diminuer la consommation en eau régale *Hess*³ et *Dullo*⁴ ont proposé de fondre le platine brut avec quatre ou cinq fois son poids de zinc et de traiter l'alliage obtenu par l'acide sulfurique et ensuite par l'eau régale.

*Wyott*⁵ a indiqué un procédé pour l'extraction des métaux du groupe platine

¹ *Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung*, i. J. 1873, t. III, p. 999 ; *Dingler's Journal*, t. CCXX, p. 95.

² *Chemical News*, 1879, t. XXXIX, p. 175 ; *Berg- und Hüttenm.*, 1880, p. 28.

³ *Erdmann's Journal*, t. XL, p. 498.

⁴ *Erdmann's Journal*, t. LXXVIII, p. 369.

⁵ *Engineering and mining Journal*, t. XLIV, p. 273.

des résidus du traitement de la mine de platine et du liquide séparé par filtration du chlorure de platine et d'ammonium. Lors du traitement du minerai de platine par l'eau régale, le platine, le palladium et le rhodium sont dissous. De la dissolution, on précipite le platine sous forme de chlorure de platine et d'ammonium au moyen du sel ammoniac. On sépare le palladium resté en dissolution en traitant la liqueur provenant de la filtration du précipité, et après l'avoir neutralisée au moyen de carbonate sodique, par le cyanure de mercure, qui précipite le palladium sous forme de cyanure (PdCy^2). Le rhodium reste en dissolution.

Le résidu obtenu lors du traitement des minerais par l'eau régale est chauffé au milieu d'un courant d'air; l'osmium est ainsi volatilisé sous la forme d'acide perosmique (OsO^4), tandis que le rhodium se dépose à l'état d'oxyde dans la partie chaude du tube abducteur des vapeurs. On mélange avec du sel marin le résidu refroidi et on le chauffe dans un courant de chlore. Il se forme alors du chlorure de sodium et d'iridium, que l'on dissout en traitant la masse calcinée par l'eau bouillante.

Lors de la précipitation de l'or de sa solution dans l'eau régale par le perchlorure de fer, procédé qui est employé pour la séparation de ce métal (voy. t. I, p. 810 et 811), il reste une solution de perchlorure de fer qui, indépendamment d'or très divisé, contient aussi dans beaucoup de cas à l'état de fines particules du platine, du palladium et du chlorure d'argent et en dissolution de l'iridium, du ruthénium, du rhodium, du sélénium et différents métaux non précieux.

Dans l'affinerie de Francfort-sur-le-Mein, on extrait de cette dissolution le platine et les métaux du groupe d'après le procédé suivant¹ :

Pour transformer le perchlorure de fer en protochlorure et le rendre propre à être employé de nouveau pour la précipitation de l'or, on introduit dans le liquide du fer sous la forme tôle à boutons. Le fer précipite en même temps les métaux en question et le sélénium sous la forme d'un schlamm noir, qui est retiré de temps en temps des vases à réduction (grands pots en argile). Après avoir débarrassé le schlamm, à l'aide d'un tamis, des particules de fer indissoutes, on le fait digérer avec du perchlorure de fer, afin d'éliminer le fer et le cuivre, et ensuite on le lave à plusieurs reprises avec de l'acide chlorhydrique dilué. Cela fait, on le dessèche et on le fond avec du carbonate sodique et du charbon. Il se forme alors un régule métallique et une scorie contenant le sélénium; on recueille cette dernière et on la traite pour sélénium. Le régule métallique, refondu et granulé, est mis en digestion dans des ballons en verre avec de l'eau régale contenant un excès d'acide chlorhydrique, afin d'éliminer la majeure partie du cuivre qui s'y trouve encore; mais il est nécessaire de n'employer dans ce traitement qu'une très faible quantité d'eau régale, parce que autrement le cuivre et tous les métaux précieux seraient dissous et le cuivre mettrait obstacle à la précipitation du platine et du palladium. Les métaux précieux entrés en dissolution sont de nouveau séparés par le cuivre métallique qui se trouve encore dans les grenailles ou par des fils de cuivre ajoutés. La dissolution contient finalement, outre une petite quantité de bichlorure de cuivre, surtout du protochlorure de cuivre, qui est maintenu dissous par l'acide chlorhydrique en excès. Lorsque l'éponge métallique a été par cette opération, que l'on répète si c'est nécessaire, dépouillée de la majeure partie de son cuivre, on la fait bouillir avec de l'eau régale, dans laquelle les métaux se dissolvent.

¹ *Dingler's Journal*, t. CCXXIV, p. 414.

En étendant avec de l'eau la solution ainsi obtenue, on en précipite l'antimoine sous forme d'oxychlorure. Après avoir ramené la solution étendue à sa concentration première par évaporation d'une partie de son eau, on en sépare l'or au moyen du courant électrique. (En précipitant l'or par le protochlorure de fer, on réintroduirait du fer dans la dissolution.) Le platine est ensuite séparé par le sel ammoniac sous forme de chlorure de platine et d'ammonium qui, par calcination, est transformé en éponge de platine avec 0,005 p. 100 seulement d'impuretés. Le liquide séparé par filtration du chlorure de platine et d'ammonium contient du sel ammoniac; il est pour cette raison employé à la précipitation de nouvelles quantités du sel double de platine et d'ammonium, et l'iridium et le palladium s'accumulent ainsi dans le liquide. Lorsque ce dernier a acquis une richesse suffisante en ces métaux, on l'évapore jusqu'à cristallisation du chlorure d'iridium et d'ammonium, après quoi, de l'eau-mère qui reste, on précipite le palladium par l'ammoniaque et l'acide chlorhydrique sous forme de chlorure de palladium et d'ammonium.

La composition du platine est mise en évidence par les analyses suivantes ¹ :

| | I. | II. | III. |
|---------------------|-------|------|-------|
| Platine | 99,29 | 99,9 | 99,9 |
| Iridium | 0,32 | — | — |
| Rhodium | 0,43 | 0,04 | — |
| Palladium | — | — | — |
| Ruthénium | 0,04 | — | — |
| Fer. | 0,06 | — | 0,001 |
| Cuivre | 0,07 | — | — |
| Arsenic | — | 0,01 | — |

L'origine de I est inconnue; II provient de la fabrique de Johnson, Matthey et C^o, de Londres, et III de la fabrique de Heraeus, de Hanau.

III. Extraction du platine par voie électrométallurgique.

Par voie électrométallurgique, on sépare le platine et les métaux du groupe des alliages de ces métaux avec l'or. Le platine peut aussi être séparé de l'iridium et du rhodium au moyen de l'électricité en employant une densité de courant relativement faible et se servant comme électrolyte d'une solution acide de chlorure de platine. Du reste, le platine peut être facilement séparé de la plupart de ses combinaisons par simple chauffage, de sorte que dans ces cas la voie électrométallurgique ne semble avoir aucune utilité.

L'affinage de l'or contenant du platine et des métaux du groupe est pratiqué sur une grande échelle dans l'affinerie de l'Allemagne du Nord, à Hambourg ². Dans ce procédé tenu secret, on emploie comme anodes les alliages à affiner transformés en plaques. On se sert comme cathodes de lames d'or et comme électrolyte d'une solution neutre de chlorure d'or. A la cathode, il se précipite de l'or chimiquement pur, tandis que les métaux du groupe platine restent comme résidu de la

¹ *The mineral Industries*, 1892, p. 384.

Voy. W. Borchers, *Traité d'électrométallurgie*, édition française par L. Gautier, p. 278.

dissolution des anodes tombent au fond du bain sous la forme d'un schlamm noir. Il n'a été rien publié relativement à la composition de l'alliage, à la densité du courant et à sa tension.

[*Iridium*. — L'*iridium*, qui est employé depuis quelque temps dans l'industrie à différents usages, à cause de sa grande dureté et de sa grande résistance aux agents chimiques, est un métal blanc, presque aussi dur que le rubis ; à froid, il est cassant sous le marteau, tandis qu'il est un peu malléable au rouge blanc. Son poids spécifique est égal à 22,421, suivant *Deville* et *Debray*. Chauffé au rouge, au contact de l'air, il ne s'oxyde que lentement, mais lorsqu'on élève la température à 1000°, il abandonne son oxygène et cesse d'être attaqué. C'est le plus difficilement fusible de tous les métaux ; il ne commence à se ramollir qu'à 2200° et fond entre 2300 et 2400°.

L'*iridium* est insoluble dans les acides ; l'eau régale ne l'attaque que faiblement lorsqu'on le chauffe à l'état de poudre fine pendant plusieurs heures ; mais lorsque le métal est en masse compacte l'eau régale est sans action sur lui. Il peut être soudé facilement à un grand nombre de métaux (or, argent, cuivre, fer, acier, etc.).

Comme on l'a dit précédemment, l'*iridium* se trouve toujours en quantités plus ou moins grandes dans la mine de platine ; en le rencontre aussi à l'état isolé sous forme d'*osmiure d'iridium* ou *iridosmine* et d'*alliage de platine et d'iridium*, en Californie, au Canada, dans l'Amérique du Sud, aux Indes Orientales, à Bornéo, en Australie et en Russie (Oural). Les sources les plus productives sont Stataust, Kyschnisk, Jekatherinenbourg, dans l'Oural ; en Californie, l'*osmiure d'iridium* se trouve dans la plupart des régions aurifères et notamment aux environs de Port-Oxford. Le minerai d'*osmiure d'iridium* se compose en moyenne de 44 à 77 p. 100 d'*iridium* et de 17 à 48 p. 100 d'*osmium*, avec des quantités variables de platine, de ruthénium, de rubidium et des traces de fer et de cuivre.

Des résidus du traitement de la mine platine, dans lesquels l'*iridium* se trouve à l'état d'*osmiure* (voy. p. 594), l'*iridium* est extrait en Amérique la manière suivante, d'après *Knab* : Les résidus préalablement additionnés de leur poids d'azotate de baryum sont mélangés avec deux parties de baryte, puis chauffés au rouge dans un creuset d'argile. La masse pulvérisée est ensuite traitée par l'acide azotique, opération pendant laquelle les vapeurs d'acide osmique qui se produisent sont recueillies dans une dissolution ammoniacale. On ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique et par le refroidissement il se dépose de l'azotate de baryte. L'eau-mère, colorée en rouge, renferme, avec l'*iridium*, des chlorures de palladium, de rhodium et de platine. On l'étend avec de l'eau, et ajoutant ensuite du chlorure d'ammonium, on précipite le platine et l'*iridium* à l'état de chlorures doubles. Le précipité est desséché, puis calciné et le résidu est traité par l'eau régale faible, qui dissout le platine et laisse l'*iridium*.

L'*iridium* ainsi obtenu peut être fondu comme le platine au moyen de la flamme du gaz oxyhydrogène, mais on n'obtient ainsi que des grains métalliques difficilement utilisables ; le procédé imaginé par *John Holland*, de Cincinnati, permet au contraire d'obtenir un métal parfaitement fondu, que l'on peut verser dans des moules. Ce procédé consiste à chauffer l'*iridium* au rouge blanc dans un creuset de Hesse, puis à y ajouter du phosphore (environ 25 p. 100) ; il se

forme alors une combinaison d'iridium et de phosphore renfermant 7,5 p. 100 de ce dernier, que l'on élimine en chauffant le métal au rouge intense avec de la chaux ou de la craie.

Pour séparer l'iridosmine des différents corps avec lesquels elle est mélangée, on traite le minerai par l'eau régale, qui dissout la majeure partie du platine et les autres métaux, mais laisse l'osmiure d'iridium. Pour séparer l'iridium de cette dernière combinaison, on fond l'osmiure dans un creuset brasqué avec six fois son poids de zinc et on élève peu à peu la température jusqu'au rouge blanc de façon à volatiliser le zinc. Sous l'influence de ce traitement, l'osmiure change de structure; de dur et compact qu'il était, il devient spongieux et peut être facilement pulvérisé et soumis au traitement indiqué plus haut.]

MÉTALLURGIE DE L'ALUMINIUM.

Propriétés physiques de l'aluminium.

L'aluminium possède une couleur blanc d'étain et un grand éclat. Lorsqu'il a été travaillé, ainsi que lorsqu'il renferme une petite quantité de silicium, sa couleur prend un aspect bleuâtre. De grandes quantités de silicium font paraître la couleur grise.

La cassure de l'aluminium fondu est grossièrement fibreuse et irrégulièrement grenue, tandis que celle du métal forgé et laminé est finement grenue ou fibreuse et offre un vif éclat soyeux.

D'après *Deville*, l'aluminium en se refroidissant lentement cristallise en octaèdres réguliers. Suivant *Rose*, les cristaux n'appartiendraient pas au système régulier.

Le poids spécifique de l'aluminium est beaucoup plus faible que celui de tous les autres métaux usuels. Il s'élève pour le métal coulé à 2,64 (à la température de 22°), pour le métal étiré à 2,70 (également à 22°).

L'aluminium possède la mollesse de l'argent, mais, comme le plomb et l'étain, il graisse les outils lorsqu'on le lime, le tourne et le rabote. En outre, il est si tenace que, comme l'argent, il peut être converti en lamelles et en fils d'une finesse extrême.

L'aluminium peut très bien être forgé aussi bien à froid qu'à chaud. Ainsi, il est possible de réduire par martelage à froid une baguette d'aluminium de 80 à 1 de section sans qu'il s'y produise de gerçures. Mais par le forgeage et l'étirage à froid la malléabilité du métal diminue, en même temps qu'augmente sa dureté. Si, lors de l'étirage et du forgeage, le métal doit rester malléable, il doit être recuit. Le forgeage et le laminage ne sont pratiqués à froid que lorsque le métal doit recevoir une ténacité et une dureté particulières.

L'aluminium possède une grande ténacité, qui toutefois est beaucoup diminuée par le recuit. Tandis que la résistance à la traction de l'aluminium coulé est égale à celle de la fonte ordinaire (10 à 12 kilogr. par millimètre carré avec 3 p. 100 d'allongement), celle du métal laminé à froid ou forgé est égale à la résistance du bronze des canons coulé et plus grande que celle du cuivre laminé à chaud. *Bauschinger*, de Munich, a déterminé la résistance à la traction de l'aluminium forgé à froid et il a trouvé qu'elle était égale à 26,7 kilogr. par millimètre carré, la section du métal ayant été réduite de 12,9 à 1.

La diminution de la résistance de l'aluminium avec l'augmentation de la tem-

pérature est représentée, d'après les déterminations de A. Le Chatelier, par les chiffres suivants¹ :

| | | | | | | |
|---|------|------|-------|------|------|------|
| Température | 15° | 100° | 200° | 300° | 400° | 460° |
| Résistance à la traction en kilogr. par | | | | | | |
| mm. carré | 18,7 | 15,2 | 10,08 | 5,76 | 2,4 | 1,6 |

L'aluminium se distingue par une grande sonorité.

Sa conductibilité pour le courant électrique est égale à 59, celle du cuivre pur étant 100.

Sa chaleur spécifique s'élève à 0,202.

Il fond au rouge entre 600 et 700°. A une plus haute température, il se vaporise. La température à laquelle il se volatilise n'a pas encore été exactement déterminée. Par suite de sa grande chaleur spécifique, il exige pour sa fluidification une grande quantité de chaleur et beaucoup de temps ; pour la même raison et aussi à cause de sa grande chaleur latente de fusion, il lui faut beaucoup de temps pour se refroidir et se solidifier. Ainsi, d'après *Deville*, plusieurs heures sont nécessaires pour que le métal coulé en petites barres soit suffisamment refroidi pour qu'on puisse le prendre avec les mains. Dans son passage de l'état liquide à l'état solide, le métal subit une diminution de volume.

La rétraction est égale à 1,8 p. 100 du volume primitif.

L'aluminium peut être facilement plaqué d'or et d'argent. Le placage avec le fer, le cuivre et le laiton présente au contraire de grandes difficultés.

Relativement à l'influence des éléments étrangers sur les propriétés de l'aluminium, on a fait les observations suivantes :

Le *silicium*, dans la proportion de 1 à 2 p. 100, laisse le métal encore assez mou et assez tenace à froid, mais il agit défavorablement à chaud sur sa malléabilité. Avec une teneur de plus de 2 p. 100 en cet élément, l'aluminium devient cassant et friable.

Le *carbone* même en petite quantité exercerait, suivant *Borchers*², une influence défavorable sur les bonnes qualités de l'aluminium.

Une grande quantité de *fer* rend l'aluminium dur et cassant. L'aluminium avec 10 p. 100 de fer est aussi cassant que le sulfure d'antimoine naturel.

Le *nickel*, en grande quantité, rend l'aluminium cassant. Avec une teneur de 3 p. 100 en nickel, l'aluminium est encore facile à travailler, mais il est plus dur et plus élastique que l'aluminium pur.

Le *zinc*, en grande quantité, rend l'aluminium dur et cassant. L'aluminium avec 3 p. 100 de zinc est un peu plus dur que l'aluminium pur, mais encore très malléable. Avec une teneur en zinc inférieure à 3 p. 100, l'aluminium devient cassant.

Le *bismuth* rend l'aluminium cassant. Même avec 1/1000 de bismuth, le métal se gerce lorsqu'on le martelle, malgré qu'on le recuise à plusieurs reprises.

Le *cuivre* en grandes quantités rend l'aluminium cassant. L'aluminium avec 5 p. 100 de cuivre peut encore être travaillé. Mais avec une teneur en cuivre de 10 p. 100, l'aluminium est aussi cassant que le verre. Le cuivre contenant de l'aluminium est au contraire malléable à froid et à chaud, élastique et dur.

¹ Dammer, *Chem. Technologie*, t. II, p. 204.

² *Elektrometallurgie*, p. 98.

Propriétés chimiques de l'aluminium et de ses combinaisons¹.

A la température ordinaire, l'aluminium compact ne s'oxyde ni dans l'air sec, ni dans l'air humide. Lorsqu'on le fond, il ne s'oxyde que très peu. Dans ce cas, il se recouvre d'une très mince pellicule d'alumine, qui empêche toute oxydation ultérieure.

A l'état de très grande division et sous forme de feuilles, l'aluminium est au contraire facilement oxydable et, chauffé sur une flamme de gaz, il brûle avec une flamme éblouissante en se transformant en alumine. Au rouge sombre, il peut être fondu avec du salpêtre sans s'oxyder; à une chaleur plus intense, il se forme de l'aluminate de potassium. Au rouge blanc intense, il brûle superficiellement en se convertissant en alumine, mais ici également la combustion est promptement limitée par la formation d'une couche dense d'alumine.

A l'état fondu, il décompose les oxydes de nombreux éléments, par exemple, ceux du fer, du plomb, du cuivre, du carbone, du silicium, du bore, et cette décomposition est accompagnée de la formation d'alumine. L'aluminium restant en excès se combine avec les éléments séparés. Comme l'alumine est insoluble dans les métaux et que l'excès d'aluminium qui peut rester ne nuit pas à ces derniers, l'aluminium constitue un bon agent de raffinage pour les métaux contenant des oxydes, et il est supérieur aux autres éléments employés pour le raffinage (silicium, phosphore, manganèse, magnésium et sodium).

L'aluminium compact n'est attaqué par l'eau ni à la température ordinaire, ni à l'ébullition. Au rouge il n'est pas sensiblement attaqué par la vapeur d'eau, qui au rouge blanc ne l'attaque même que superficiellement et faiblement. L'aluminium en feuilles, bouilli pendant plusieurs heures avec de l'eau pure, est transformé en alumine avec dégagement d'hydrogène.

Dans l'action de l'eau contenant de l'air sur l'aluminium, il se forme, suivant *J. Mylius* et *F. Rose*, de petites quantités de peroxyde d'hydrogène, que l'oxydation du métal fait disparaître ².

Il ne se combine avec le soufre qu'à haute température en se transformant en sulfure d'aluminium (Al_2S_3) et l'hydrogène sulfuré est sans action sur lui, par quoi il se distingue avantageusement de l'argent, qui est noirci par l'hydrogène sulfuré, avec formation de sulfure d'argent.

Le chlore, le brome, l'iode, le bore et le silicium se combinent facilement avec l'aluminium.

L'aluminium n'est presque pas attaqué par l'acide sulfurique étendu, tandis qu'il est dissous par l'acide sulfurique concentré chaud.

A froid, l'aluminium n'est attaqué ni par l'acide azotique étendu, ni par le même acide concentré. Il est dissous lentement par l'acide azotique concentré bouillant.

L'acide chlorhydrique dissout l'aluminium d'autant plus facilement qu'il est plus concentré. Il constitue par suite le meilleur dissolvant de ce métal.

Les solutions de potasse et de soude dissolvent énergiquement l'aluminium avec dégagement d'hydrogène et formation d'aluminate de potassium ou de sodium. Les alcalis en fusion qui ne contiennent pas plus d'un équivalent d'eau n'attaquent pas l'aluminium.

¹ Il ne sera question ici que des propriétés importantes à connaître pour l'extraction de l'aluminium.

² *Zeitschrift für Instrumente*, 1893, p. 77.

L'ammoniaque liquide n'attaque que faiblement le métal, l'ammoniaque gazeuse étendue ne l'attaque pas du tout.

L'eau de chaux se comporte avec l'aluminium comme les solutions de potasse et de soude.

L'aluminium n'est pas du tout attaqué à froid par les acides organiques, qui à chaud ne l'attaquent que très faiblement.

L'aluminium très divisé, exposé dans un courant de chlore, se combine à ce dernier avec incandescence en se transformant en chlorure.

Le métal est attaqué par les solutions aqueuses des carbonates, des phosphates, silicates, borates et sulfures alcalins.

Une solution de chlorure d'aluminium agit énergiquement sur le métal en donnant naissance à des chlorures basiques de ce dernier. Une solution d'alun mélangée de chlorure de sodium dissout le métal avec dégagement d'hydrogène et formation simultanée de chlorures basiques de l'aluminium.

Des solutions de sulfates, l'aluminium ne sépare pas de métaux électronégatifs, des solutions azotiques des métaux en question il ne les sépare que très lentement et incomplètement, tandis que des solutions chlorhydriques de ces métaux (argent, cuivre, mercure, plomb, thallium) la séparation de ceux-ci est rapide et complète.

Des solutions alcalines des métaux, l'aluminium sépare l'argent, le plomb et le zinc.

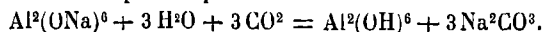
Parmi les fondants employés dans les opérations de fusion, les carbonates et les sulfates des alcalis, ainsi que les silicates et les borates exercent sur l'aluminium une action particulièrement nuisible. Les carbonates et les sulfates alcalins oxydent immédiatement l'aluminium. Des silicates et des borates, l'aluminium sépare du silicium ou du bore. Le silicium se combine en toutes proportions avec l'aluminium et, s'il est en excès, il est absorbé par ce dernier. Lorsqu'on prépare l'aluminium, il faut donc éviter la présence des silicates et des borates. Les combinaisons halogénées de l'aluminium attaquent aussi le métal. Les fondants les moins nuisibles sont le chlorure de sodium et le fluorure de calcium.

D'après cela, le mieux est de refondre l'aluminium sans fondant.

L'oxyde d'aluminium ou l'alumine, Al^2O^3 , se trouve dans la nature sous forme de corindon, de saphir et d'émeri. Artificiellement, on obtient l'alumine, sous forme d'une poudre blanche, amorphe, insoluble dans l'eau et difficilement soluble dans les acides, en chauffant de l'hydrate d'alumine. On l'obtient aussi sous cette forme en calcinant du sulfate d'alumine ou de l'alun ammoniacal. Elle fond à très haute température en un liquide limpide comme de l'eau. Elle est décomposée par le courant électrique en aluminium et oxygène. A une très haute température (produite par le courant électrique), le carbone la réduit en aluminium. Plusieurs bases (alcalis et terres alcalines) jouent vis-à-vis de l'alumine le rôle d'un acide et forment avec elle des composés dits aluminates. L'aluminate le plus connu est l'aluminate de sodium, $Al^2(O\text{Na})^6$.

L'eau forme avec l'alumine différents *hydroxydes* de la composition $Al^2O^2(OH)^2$ à $Al^2(OH)^6$.

Ces hydroxydes se rencontrent dans la nature sous forme de diaspore, de bauxite, d'hydrargillite. Artificiellement, on obtient l'hydroxyde d'aluminium en le précipitant d'aluminates alcalins par l'acide carbonique. On l'obtient avec l'aluminate de sodium d'après l'équation :



C'est une poudre blanche, légère, soluble dans les acides. Vis-à-vis des oxydes des métaux alcalins et alcalino-terreux elle joue le rôle d'un acide.

On obtient le *chlorure d'aluminium*, Al^2Cl^6 , en brûlant de l'aluminium dans une atmosphère de chlore. D'après le procédé d'*Oerstedt*, on l'obtient en calcinant un mélange intime d'alumine et de charbon dans un courant de chlore ($\text{Al}^2\text{O}^3 + 3\text{C} + 3\text{Cl}^2 = \text{Al}^2\text{Cl}^6 + 3\text{CO}$). En dissolvant de l'hydrate d'alumine dans de l'acide chlorhydrique et évaporant la solution obtenue, on ne peut pas préparer le chlorure d'aluminium anhydre, parce qu'alors il se décompose en alumine et acide chlorhydrique. Le chlorure d'aluminium est incolore, il dégage des vapeurs à l'air et en attire l'humidité. A haute température (au-dessous de son point de fusion), il se laisse facilement volatiliser. Si l'on fait agir des vapeurs de chlorure d'aluminium, dans une atmosphère d'oxygène, sur de l'aluminium chauffé au rouge, il se forme de l'oxychlorure d'aluminium. Si, à l'abri du contact de l'air, on fait agir des vapeurs de chlorure d'aluminium sur de l'aluminium contenu dans un tube chauffé à $1\ 300^\circ$, il se précipite dans les parties froides de ce dernier des gouttes de métal (*Troost* et *Hautefeuille*). On trouve la cause de ce phénomène dans la formation d'un sous-chlorure d'aluminium volatil et dans la décomposition subséquente de ce sel.

Le chlorure d'aluminium se volatilisant avant de fondre, on ne peut pas en séparer facilement de l'aluminium au moyen du courant électrique. On réussit cependant à décomposer le chlorure d'aluminium par le courant, s'il est combiné au chlorure de sodium, avec lequel il forme le chlorure double d'aluminium et de sodium facilement fusible. Ce sel double servait autrefois pour la préparation de l'aluminium.

On obtient le *fluorure d'aluminium*, d'après *Grabau*, en décomposant la cryolithe (Al^2F^6 , 6NaF) par une solution de sulfate d'aluminium; il se forme en même temps du sulfate de sodium. Le fluorure d'aluminium et une poudre blanche insoluble dans l'eau.

Au rouge, il est décomposé par le sodium, l'aluminium étant séparé à l'état métallique, avec formation de fluorure de sodium et d'aluminium (cryolithe artificielle). Sur ces réactions repose le procédé de *Grabau* pour l'extraction de l'aluminium.

Carbure d'aluminium. On admettait autrefois que le carbone n'était pas absorbé par l'aluminium.

*Moissan*¹ est cependant parvenu dans ces derniers temps à préparer un carbure d'aluminium de la composition C^2Al^4 en chauffant de l'aluminium et du charbon à l'aide du courant électrique dans une atmosphère d'hydrogène; le carbone ainsi obtenu se présente sous la forme de cristaux jaunes transparents. Suivant *Borchers*², on obtient en chauffant de l'alumine et du charbon au moyen du courant électrique une masse grise, agglomérée par fusion, cassante, extrêmement friable, qui se compose d'aluminium, de carbures d'aluminium, de carbone et de différentes impuretés provenant du charbon réducteur.

D'après *Borchers*, de faibles quantités de carbone suffisent pour rendre l'aluminium impropre à tous usages techniques.

Les *sels* dans lesquels l'alumine se trouve comme *base* dérivent de l'oxyde d'aluminium Al^2O^3 .

¹ *Comptes rendus*, 1894, t. CXIX, p. 16.

² *Elektrometallurgie*, p. 98.

De leurs solutions aqueuses l'aluminium ne peut pas être séparé par d'autres métaux. Jusqu'à présent, on n'est pas encore non plus parvenu à opérer cette séparation à l'aide du courant électrique. Lorsqu'on électrolyse ces solutions, on obtient toujours des hydroxydes, mais pas d'aluminium métallique.

On obtient le *siliciure d'aluminium* en fondant de l'aluminium avec des silicates. On peut préparer de cette manière des combinaisons des deux éléments contenant jusqu'à 70 p. 100 de silicium. Une partie de ce dernier est dissoute dans l'aluminium, tandis qu'une autre partie est mélangée mécaniquement avec le métal, comme le graphite avec la fonte. Lorsqu'on traite le siliciure d'aluminium par l'acide chlorhydrique une partie du silicium se volatilise sous forme d'hydrogène silicié ; une autre partie entre en dissolution sous forme d'acide silicique et une troisième partie reste à l'état de poudre noire.

Alliages de l'aluminium.

L'aluminium s'allie avec la plupart des métaux.

Il forme très facilement des combinaisons avec le *potassium* et le *sodium*. Avec une teneur en sodium de 2 p. 100 seulement, l'alliage décompose l'eau.

Il s'allie aussi avec le *calcium* et le *magnésium*.

L'aluminium se combine avec le fer en toutes proportions. Comme le silicium, il sépare du carbone du fer. L'alliage est très dur et cassant. Ajouté en petites quantités au fer, il le rend plus fluide et augmente sa résistance, sa dureté et sa ténacité.

Il peut également s'allier avec le *nickel* et le *cobalt*. Les alliages avec le nickel sont cassants. L'alliage ne peut être facilement travaillé que lorsqu'il renferme 3 p. 100 de nickel et en outre il est plus dur et plus élastique que l'aluminium pur.

L'aluminium s'unit facilement avec le *zinc*. Avec une teneur en zinc supérieure à 3 p. 100, l'alliage devient fragile. On emploie des alliages du zinc et de l'aluminium (avec une certaine quantité de cuivre) pour souder ce dernier métal.

L'étain s'allie également avec l'aluminium. Ces alliages sont aussi employés pour souder l'aluminium.

Le *plomb* et l'*antimoine* ne se combinent que très incomplètement avec l'aluminium.

Le *bismuth* s'allie facilement avec l'aluminium, en donnant des masses fragiles, qui s'oxydent rapidement même à la température ordinaire.

Le *cuivre* s'allie à l'aluminium en toutes proportions. Tandis que de petites quantités de cuivre exercent une fâcheuse influence sur les bonnes qualités de l'aluminium et que, par exemple, une addition de 10 p. 100 de cuivre rend l'aluminium aussi fragile que le verre, les qualités du cuivre sont améliorées par une proportion d'aluminium relativement faible. Les alliages du cuivre avec l'aluminium jusqu'à une teneur de 10 p. 100 en ce dernier métal se distinguent par une grande dureté, une grande résistance et une grande ténacité, et, sous le nom de *bronze d'aluminium*, ils trouvent dans l'industrie les emplois le plus variés, dans les cas où l'on exige une matière très résistante, très dure et très tenace. Dans ces cas, ils rivalisent avec le tombac, le bronze phosphoreux, le bronze de manganèse, le métal delta et l'acier.

Si la teneur en aluminium de l'alliage dépasse 10 p. 100, celui-ci est cassant. A mesure que la teneur en aluminium va en diminuant à partir de 10 p. 100, la ténacité augmente rapidement. Pour le bronze d'aluminium coulé avec 5 p. 100

d'aluminium, l'allongement s'élève à 64 p. 100 avec 40 kilogr. de résistance à la traction (par mm. carré). En ajoutant du silicium, la résistance à la traction peut aller jusqu'à 80 kilogr., tandis que l'allongement s'abaisse à 1 p. 100.

La couleur du bronze est blanc bleuâtre avec plus de 20 p. 100 d'aluminium, et d'un blanc pur avec 20 à 25 p. 100 ; avec des teneurs moins élevées en aluminium, elle passe au jaune ; avec 5 p. 100 d'aluminium elle est jaune d'or et avec 3 p. 100 elle offre la nuance de l'or rouge.

Le point de fusion du bronze avec 10 p. 100 d'aluminium, qui fournit d'excellents moulages, est à 950°.

Une addition modérée d'aluminium (1 à 2 p. 100) exerce aussi sur les propriétés du *laiton* une influence très favorable, en rendant ce dernier plus fluide et augmentant sa résistance et sa ténacité.

L'aluminium ne s'allie pas directement avec le *mercure*, probablement parce que l'absorption du mercure est empêchée par une faible couche d'oxyde à la surface du métal. Mais il y a union avec le mercure, lorsque, dans l'électrolyse de sels de ce dernier, l'aluminium forme la cathode, en outre lorsque le métal est humecté avec de la potasse caustique ou lorsque sa surface est raclée sous du mercure.

A l'état d'amalgame, il perd son éclat et se transforme à l'air en alumine, avec dégagement de chaleur.

L'alliage de l'aluminium avec l'*argent* est, avec parties égales des deux métaux, aussi dur que le bronze.

Une addition de 1 p. 100 d'aluminium à l'*or* communique à ce dernier une couleur verte. Avec 10 p. 100 d'aluminium l'alliage est cassant.

Matière première de la fabrication de l'aluminium.

Bien que l'aluminium soit, après l'oxygène et le silicium, l'élément le plus répandu sur la terre, il n'y a cependant jusqu'à présent que peu de minéraux qui soient convenables pour l'extraction de ce métal.

Les minéraux les plus répandus — argile, feldspath, mica, kaolin — ainsi que les roches qui contiennent ces minéraux comme éléments n'ont pas encore pu jusqu'à présent être employés pour la préparation de l'aluminium.

La bauxite, la cryolithe et les roches contenant du sulfate d'aluminium constituent seules les minerais de l'aluminium. Le corindon n'a jusqu'à présent été employé que pour la préparation d'alliages d'aluminium.

La *bauxite* est un mélange d'hydrate d'alumine et d'hydrate de peroxyde de fer et elle a été trouvée pour la première fois dans la commune des Baux, près Arles (Bouches-du-Rhône). On l'a ensuite rencontrée dans d'autres localités de la France méridionale. Dans les départements du Var et des Bouches-du-Rhône, elle forme sur une longueur de 150 kilomètres des dépôts, dont la puissance s'élève parfois à 20-30 mètres¹. On a, en outre, trouvé des dépôts de bauxite en Carniole, dans la Hesse-Nassau, en Irlande, dans les Calabres, au Sénégal, en Géorgie et dans l'Alabama.

La composition des différentes sortes de bauxites françaises est mise en évidence par les analyses suivantes² :

¹ *Revue universelle des Mines*, 1863, t. XIV ; p. 387.

² Knab, *Metallurgie*, p. 531.

| | I | II | III | IV | V |
|---------------------------------------|-------|------|-----|-------|------|
| Alumine. | 78,10 | 57,6 | — | 43,20 | 58,1 |
| Alumine et acide titanique | — | — | 48 | — | — |
| Peroxyde de fer. | 1,02 | 25,3 | 60 | 7,25 | 3,8 |
| Acide silicique | 5,78 | 5,9 | 4 | 34,40 | 24,9 |
| Eau | 15,10 | — | — | 15,15 | 14,2 |
| Eau et carbonate de calcium | — | 11,2 | 48 | — | — |

I, type très alumineux, friable, de Villeveyrac (Hérault), analysé par *Moitessier* ; II, type ferrugineux de Nas de Gilles, près des Baux, analysé par *Sainte-Claire Deville* ; III, type ferrugineux du Paradou, près des Baux, analysé par *Sainte-Claire Deville* ; IV, type siliceux de Villeveyrac, analysé par *Moitessier* ; V, type très siliceux des Baux, analysé par *Sainte-Claire Deville*.

Une bauxite allemande de Mühlbach, près Hadamer dans la Hesse-Nassau, offrait la composition suivante :

| | |
|-------------------------------|--------|
| Alumine | 55,610 |
| Peroxyde de fer | 7,170 |
| Acide silicique. | 4,417 |
| Chaux | 0,386 |
| Magnésie | traces |
| Eau et perte au feu | 32,330 |

Trois sortes de minerai de Feistritz en Carniole (nommé wocheinite) étaient, suivant *G. Schnitzer*, composées comme il suit :

| | Wocheinite brune | Wocheinite jaune | Wocheinite blanche |
|-------------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|
| Alumine | 44,4 | 54,1 | 64,6 |
| Peroxyde de fer | 30,3 | 10,4 | 2,0 |
| Acide silicique. | 25,0 | 12,0 | 7,5 |
| Eau et perte au feu | 9,7 | 21,9 | 24,7 |

La bauxite est d'abord traitée pour alumine, qui constitue la véritable matière première pour l'extraction de l'aluminium.

La *cryolithe*, qui est une combinaison de fluorure de sodium et de fluorure d'aluminium de la formule $Al^2F^6 + 6NaF$, se rencontre à Ivitut, près Arsuk-Fjord, dans le Sud du Groenland, où elle forme un dépôt très étendu. A la surface de ce dernier, elle est blanche, à 3 m. 14 de profondeur elle est gris bleue et à 4 m. 70 elle est noire et transparente sur les bords. Lorsqu'on calcine les espèces foncées, elles deviennent blanches.

La cryolithe pure offre la composition suivante :

| | |
|--------------------|--------------|
| Aluminium. | 13,07 p. 100 |
| Sodium. | 33,35 » |
| Fluor. | 53,58 » |

On peut traiter la cryolithe soit directement pour aluminium, soit d'abord pour alumine.

Des *roches* et des *minéraux* contenant du *sulfate d'aluminium*, on extrait de

l'alun, qui à son tour sert pour préparer de l'alumine, la véritable matière première pour l'extraction de l'aluminium.

A ces roches et minéraux appartiennent la terre alumineuse, le schiste alumineux, la pierre d'alun ou alunite, l'halotrichite ou alunogène et l'aluminite ou webstérite.

Le *corindon*, dont les espèces pures constituent, comme on le sait, le rubis et le saphir, ne peut être considéré comme minerai d'aluminium que dans sa variété impure, désignée sous le nom d'*émeri*. On le rencontre à Naxos en Grèce, près de Chester dans l'Etat de Massachusetts; dans ces derniers temps, on en a ainsi trouvé de grandes quantités dans la Caroline du Nord et la Géorgie (Amérique du Nord).

EXTRACTION DE L'ALUMINIUM

L'aluminium peut être extrait par voie sèche et par voie électrométallurgique. L'extraction du métal à l'aide de la voie humide par précipitation de ses solutions aqueuses s'est montrée jusqu'à présent impossible à réaliser, parce qu'il n'existe pas de métaux convenables pour la précipitation. On n'est même pas encore parvenu à précipiter le métal de ses solutions aqueuses au moyen du courant électrique.

Dans l'*extraction de l'aluminium par voie sèche*, on s'est jusqu'à présent borné à décomposer certaines combinaisons halogénées fondues du métal par le sodium et dans un cas aussi par le magnésium. L'aluminium est ainsi séparé à l'état métallique, tandis que le sodium ou le magnésium le remplace dans les combinaisons halogénées. Comme combinaisons halogénées, on a employé jusqu'à présent pour la préparation de l'aluminium en grand le chlorure double d'aluminium et de sodium, la cryolithe ($Al^2F^6 \cdot 6 NaF$) et le fluorure d'aluminium (Al^2F^6).

Le procédé de préparation du métal par décomposition du chlorure double de sodium et d'aluminium au moyen du sodium, qui est le plus ancien procédé d'extraction de l'aluminium, a été pendant longtemps en usage, mais à cause des frais élevés qu'il entraîne, il est actuellement remplacé par la méthode électrométallurgique.

L'extraction de l'aluminium par séparation du métal de la cryolithe à l'aide du sodium n'a été en usage que pendant un temps relativement court, parce qu'elle s'est montrée trop coûteuse et que le rendement en métal de la cryolithe ne renfermant que 13 p. 100 d'aluminium était trop faible.

L'extraction du métal du fluorure d'aluminium (procédé *Grabau*) n'a pas encore jusqu'à présent été adoptée définitivement.

Abstraction faite des procédés dont il vient d'être question, parmi lesquels les deux premiers ont été appliqués en grand avec les modifications les plus différentes, il a encore été proposé de nombreux autres modes d'extraction de l'aluminium par voie sèche. Mais ces méthodes ou n'ont pas été du tout essayées ou bien n'ont pas pu résister aux essais auxquels elles ont été soumises, de sorte que nous pouvons ici les passer sous silence.

L'extraction de l'aluminium à l'aide de la *voie électrométallurgique* est jusqu'à présent restée limitée aux combinaisons fondues de ce métal, parce que sa séparation de solutions aqueuses a jusqu'ici été tentée sans succès. Les combinaisons

en question sont d'abord fondues à l'aide du courant électrique et ensuite électrolysées par ce dernier. Les combinaisons qui ont jusqu'à présent été employées dans ce but sont l'alumine, les composés halogénés de l'aluminium et le sulfure d'aluminium. On n'a pas encore réussi à séparer l'aluminium de son silicate au moyen du courant électrique. L'électrolyse de combinaisons d'aluminium fondues, dont la fusion a été produite par le courant électrique, a permis d'abaisser considérablement les frais de préparation du métal, de sorte que le procédé de décomposition des combinaisons halogénées fondues de l'aluminium au moyen du sodium ou du magnésium n'a pas pu soutenir la lutte avec le procédé électrolytique et c'est pour cela qu'il n'est plus employé.

La préparation de l'aluminium pur à l'aide du courant électrique n'est entrée que dans ces tout derniers temps dans la période de fabrication en grand. Les difficultés de l'obtention du métal pur tenaient à l'absorption de carbone par l'aluminium lors de l'emploi de cathodes en charbon ou lors de la réduction de l'alumine par le carbone, à la vaporisation d'une partie du métal, à la difficulté de la réunion du métal produit et à la combustion des vapeurs d'aluminium par l'oxyde de carbone.

La préparation de l'aluminium pur a été précédée de l'invention des procédés destinés à la fabrication d'alliages d'aluminium à l'aide du courant électrique et avant tout du procédé d'*Héroult*. Ce procédé consiste à fondre l'alumine au moyen du courant et à l'électrolyser entre des baguettes de charbon comme anodes et des métaux fondus comme cathodes. L'aluminium est séparé à la cathode et il s'allie avec les métaux fondus formant celle-ci. L'oxygène séparé à l'anode brûle le charbon de cette dernière en le transformant en oxyde de carbone.

Le procédé d'*Héroult* pour la préparation d'alliages a lui-même été précédé de la méthode des frères *Cowles*, employée autrefois sur une grande échelle aux États-Unis de l'Amérique du Nord, mais au sujet de laquelle les avis sont partagés en ce qui concerne l'action du courant.

Cette méthode consiste à soumettre à l'action du courant électrique, entre des électrodes en charbon, un mélange d'alumine et de charbon de bois avec l'oxyde du métal ou le métal lui-même, auquel l'aluminium doit être combiné. L'aluminium ainsi mis en liberté s'unit avec le métal, qui est ordinairement le cuivre, en donnant naissance à du bronze d'aluminium.

Relativement à l'action du courant dans ce cas, on se demande encore si elle est uniquement électrothermique ou à la fois électrothermique et électrolytique. Dans le premier cas, la réduction de l'alumine est produite par le charbon; dans le second, l'alumine est décomposée par le courant en aluminium et oxygène. *Hampe*¹, se basant sur des expériences effectuées par lui, admet que l'action du courant est d'abord électrothermique, mais ensuite surtout électrolytique. *Borchers* est d'avis que l'alumine est réduite à l'état métallique par le carbone chauffé électriquement. Il base son opinion sur une expérience simple, qu'il décrit dans les termes suivants² :

« Entre deux grosses baguettes de charbon K (fig. 360) d'environ 25 à 30 mm. de diamètre, on fixe un mince crayon de charbon W de 3 mm. environ de diamètre et 45 mm. de longueur. Ce crayon est placé dans l'axe d'une petite cartouche en papier P de 40 mm. environ de longueur et remplie d'un mélange

¹ *Chemiker-Zeitung*, 1888, p. 391.

² *Traité d'électrometallurgie*, édition française par L. Gautier, p. 119, Paris, 1896.

intime M d'alumine et de charbon (obtenu en mélangeant bien ensemble et calcinant de l'hydrate d'alumine et du goudron). La cartouche est fermée à ses deux extrémités à l'aide de petites plaques de liège. Après l'avoir bien recouverte de poudre de charbon grossière, on la met dans un circuit, dans lequel circule un courant de 35 à 40 ampères, et l'on interrompt la circulation au bout de deux ou trois minutes. On laisse refroidir suffisamment la cartouche ainsi chauffée et, après avoir enlevé le charbon de bois qui la recouvre, on trouve le crayon de charbon entouré d'une masse concrétée qui n'est autre chose que de l'aluminium très chargé de carbone. L'impossibilité absolue de la formation d'un arc voltaïque est dans ce cas suffisamment évidente, et tant que, au sein du mélange, il ne s'est pas produit d'interruption dans le conducteur du courant, il ne peut pas être question d'une décomposition électrolytique. C'est à peine s'il est besoin de dire qu'en ajoutant du cuivre ou du bioxyde de cuivre au mélange précédent il se produit du bronze d'aluminium. Avec ce dispositif simple, il est donc facile de démontrer que tout oxyde métallique est réductible par le charbon à une température suffisamment élevée. »

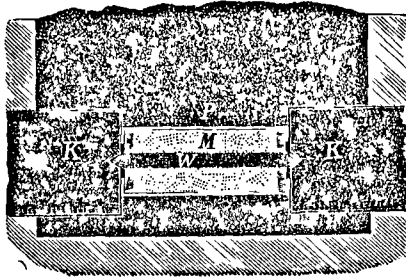


Fig. 360. — Réduction de l'alumine par le charbon ; expérience de Borchers.

D'après cela, il se produirait dans le procédé *Cowles* une réduction de l'alumine par le carbone et le courant ne jouerait que le rôle de producteur de chaleur. Les procédés d'*Hérault* et de *Cowles* seront décrits plus loin avec détails.

D'après l'état actuel de la science et de la technique, on devra préparer l'aluminium exclusivement à l'aide du courant électrique.

Nous avons à considérer :

1. L'extraction de l'aluminium par voie sèche.
2. L'extraction de l'aluminium par voie électrométallurgique.
3. La préparation d'alliages d'aluminium.

Comme il n'est pas possible de raffiner l'aluminium, il faut l'obtenir immédiatement sous la forme d'un métal pur, et c'est précisément cette circonstance qui rend la préparation de l'aluminium une des opérations les plus difficiles.

I. Extraction de l'aluminium par voie sèche.

Bien que l'extraction de l'aluminium par voie sèche ne soit plus actuellement usitée, il est cependant utile de mentionner ici brièvement les procédés par cette voie, qui dans l'histoire de la fabrication de l'aluminium jouent un rôle si important et ont servi pendant longtemps de base à l'industrie de ce métal.

Comme on l'a déjà dit, ces procédés sont fondés sur la décomposition de combinaisons halogénées fondues de l'aluminium par le sodium ou le magnésium. Le procédé le plus ancien, qui repose sur la séparation de l'aluminium du chlorure double de sodium et d'aluminium au moyen du sodium, a été imaginé par *Deville* et perfectionné par *Kastner*.

Au lieu du chlorure double de sodium et d'aluminium, on a dans quelques usines employé la cryolithe, comme dans le procédé de *Netto*, et finalement le fluorure d'aluminium a été proposé par *Grabau* comme matière première pour la fabrication de l'aluminium.

Procédé de Deville.

Ce procédé est basé sur les expériences de *Wöhler*, qui en 1827 prépara de l'aluminium en décomposant le chlorure d'aluminium par le potassium. En 1854, *Deville* remplaça le chlorure d'aluminium par le chlorure d'aluminium et de sodium beaucoup plus convenable, et le potassium par le sodium d'un prix moins élevé, et il rendit ainsi possible l'extraction de l'aluminium sur une plus grande échelle.

Le procédé de *Deville* consiste à chauffer, dans un four à réverbère, en élevant graduellement la température, le chlorure double de sodium et d'aluminium avec du sodium et de la cryolithe comme fondant; l'aluminium est ainsi séparé, en même temps qu'il se forme du chlorure de sodium.

A l'usine de Salindres (Gard), la plus grande fabrique d'aluminium de la France, on employait la bauxite comme matière première aluminifère pour la préparation du chlorure de sodium et d'aluminium. La bauxite était d'abord transformée en hydrate d'alumine pure, qui après avoir été chauffée à 150° était convertie en chlorure d'aluminium et de sodium par chauffage au rouge dans un courant de chlore avec du sel marin et du charbon.

Pour transformer la bauxite en hydrate d'alumine pur, on la fondait d'abord avec du carbonate sodique de façon à obtenir de l'aluminate de sodium, on dissolvait ensuite ce dernier par lixiviation avec de l'eau et, en traitant la solution par l'acide carbonique, on précipitait l'alumine à l'état d'hydrate.

Dans ce but, la bauxite était pulvérisée et mélangée intimement avec du carbonate de sodium, après quoi le mélange était fondu dans des fours à réverbère offrant une disposition analogue à celle des fours en usage dans la fabrication de la soude par le procédé Leblanc. (Il fallait 5 à 6 heures pour le traitement d'une charge de 480 kilogr. de bauxite et 300 kilogr. de carbonate de sodium). L'alumine était ainsi transformée en aluminate de sodium, tandis que le peroxyde de fer n'était pas attaqué.

De la masse fondue, placée dans des vases cylindriques en tôle munis d'un double fond et d'un filtre en toile, l'aluminate de sodium était séparé par lixiviation avec de l'eau. La solution obtenue était envoyée dans des vases particuliers de 1200 litres de capacité, où elle était traitée par un courant d'acide carbonique, gaz qui était préparé avec de la pierre calcaire et de l'acide chlorhydrique.

L'acide carbonique se combinait avec la soude en formant du carbonate de sodium, tandis que l'alumine était précipitée à l'état d'hydrate.

Les vases étaient munis d'un appareil agitateur et ils possédaient un double fond, dans lequel on faisait arriver de la vapeur d'eau pendant la précipitation, qui durait 5 à 6 heures. Pendant ce temps, la température était ainsi maintenue à 70°.

L'hydrate d'alumine et la solution de carbonate de sodium étaient transportés dans un vase particulier où se déposait l'hydrate d'alumine, après quoi on décantait la solution. Après plusieurs lavages, l'hydrate d'alumine pouvait être employé à la préparation du chlorure double. Il contenait 47,5 p. 100 d'aluminium, 50 p. 100 d'eau et 2,5 p. 100 de carbonate sodique.

La solution de carbonate de sodium séparée de l'hydrate d'alumine était évaporée et ensuite employée à la transformation en aluminat de sodium de nouvelles quantités de bauxite.

L'hydrate d'alumine était mélangé avec du chlorure de sodium et du charbon de bois en poudre fine, après quoi le mélange, additionné d'une certaine quantité d'eau, était moulé en boules de la grosseur du poing et desséché à 150°.

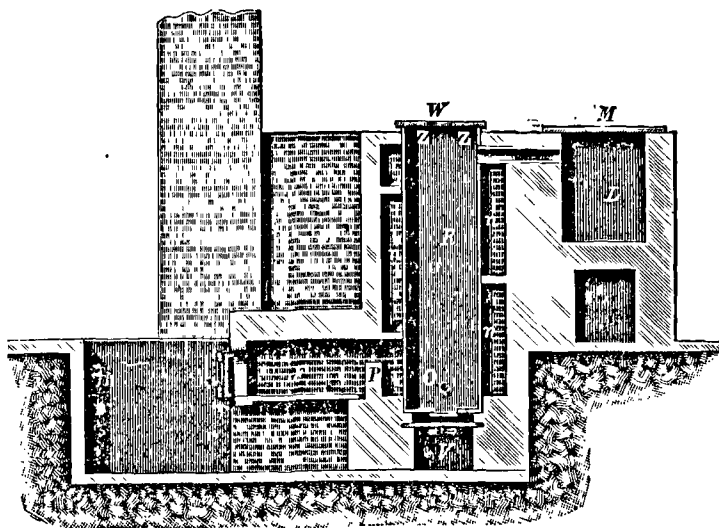


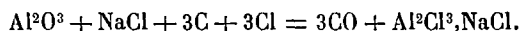
Fig. 361. — Appareil de Deville pour la préparation du chlorure double d'aluminium et de sodium.

Les boules desséchées étaient chauffées au rouge blanc dans des cornues verticales en argile réfractaire, dans lesquelles on faisait passer un courant de chlore. Il se formait alors le chlorure double volatil de sodium et d'aluminium, qui était recueilli dans une chambre de condensation communiquant avec la cornue, pendant que l'oxyde de carbone produit en même temps et le chlore en excès se rendaient dans une cheminée.

La disposition de l'appareil est mise en évidence par la figure 361. R est la cornue, F le foyer à grille, P le pont de chauffe; *n, n* sont les carnaux. O est l'ouverture d'entrée du gaz chlore, qui arrive dans la cornue par un tube de porcelaine. L est la chambre où vient se condenser le chlorure d'aluminium et de sodium; elle est munie du couvercle mobile M. Au lieu de cette chambre, on s'est aussi servi de grands pots en terre, dont le couvercle était luté avec soin. Au moyen d'un tube adapté dans le couvercle, les vapeurs non condensées étaient conduites dans des canaux communiquant avec la cheminée. Les boules sont introduites dans la cornue par l'ouverture Z, qui peut être fermée à l'aide d'un couvercle. Les résidus de l'opération peuvent être extraits par l'ouverture V,

dont le fond de la cornue est muni et qui peut être fermée par une brique appliquée extérieurement sur l'ouverture à l'aide d'une vis de pression.

Les boules ayant été chargées dans la cornue, on expulsait d'abord l'eau de l'hydrate d'alumine ; cela fait, on introduisait le courant de chlore et on élevait graduellement la température jusqu'au rouge blanc. Le chlorure d'aluminium et de sodium résultant de l'absorption du chlore se déposait sous la forme d'une masse cristalline de couleur jaune (due à la présence de perchlorure et de protochlorure de fer) dans la chambre de condensation. La réaction se passait d'après l'équation :



Une opération durait douze heures. Vers la fin, le chlore n'était plus qu'irrégulièrement absorbé.

On séparait l'aluminium du chlorure double en employant de la cryolithe comme fondant. Cette dernière était nécessaire pour produire la réunion en une masse des particules métalliques séparées. Le lit de fusion se composait de 100 kilogr. de chlorure double, 45 kilogr. de cryolithe et 35 kilogr. de sodium. Le chlorure double et la cryolithe étaient employés à l'état pulvérulent, tandis que le sodium l'était en morceaux de 1 à 2 cm. cubes de grosseur. On ajoutait la masse en quatre portions dans un four à réverbère avec sole inclinée et bassin, qui était chauffé au rouge faible. En élevant graduellement la température, la séparation de l'aluminium est terminée au bout de trois heures et alors on procède à la coulée.

On écoulait d'abord les scories dans des wagonnets en fer, puis l'aluminium dans des chaudières en fonte chauffées et finalement, également dans des chaudières en fonte, un mélange de chlorure de sodium et de cryolithe, qui contenait encore de petites quantités d'aluminium. Des chaudières, l'aluminium était versé à l'aide de cuillers dans de petits moules en fonte, où il prenait la forme de barres. Il se séparait aussi du mélange de chlorure de sodium et de cryolithe des grenailles d'aluminium.

On préparait le sodium en chauffant dans des tubes en fer un mélange de carbonate de sodium, de charbon et de carbonate de calcium.

Le prix de revient de l'aluminium préparé d'après ce procédé s'élevait encore en l'année 1882 à 80 francs le kilogramme. En 1883, l'aluminium se vendait encore 152 fr. 50 le kilogr. Actuellement, il revient avec le procédé électrolytique à 5 fr. le kilogr.

Procédé de Deville et J. Castner.

Ce procédé n'est autre que celui de *Deville*, perfectionné par *Castner*. Les perfectionnements apportés par ce dernier sont les suivants : Préparation moins coûteuse de l'alumine et du sodium, préparation du chlore d'après le procédé *Weldon*, élimination du fer contenu dans le chlorure d'aluminium et de sodium et emploi de plus grands appareils pour la préparation et la réduction du chlorure double. Ce procédé, qui a été appliqué à Oldham, près Birmingham, réduisait le prix de revient de l'aluminium à 53 francs le kilogr. Mais il a dû également céder le pas au procédé électrolytique et actuellement il n'est plus employé.

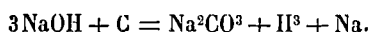
L'alumine était préparée avec l'alun, d'après le procédé de *Webster*¹. L'alun

¹ *Wagner's Jahresbericht*, 1883, p. 153.

était mélangé avec du goudron et calciné. Afin de décomposer le sulfure produit, la masse calcinée était traitée par l'acide chlorhydrique, puis mélangée avec de la poudre de charbon de bois et calcinée dans des cornues, où l'on faisait arriver un courant de vapeur et d'air. En lessivant avec de l'eau le produit de la calcination, le sulfate de potassium entraînait en dissolution, tandis que l'alumine restait.

Le chlorure double était préparé, comme dans le procédé *Deville*, dans des cornues en argile placées au nombre de cinq dans un four à réverbère chauffé par le gaz et muni de récupérateurs. Le chlore était fabriqué dans une usine voisine et amené par des conduites souterraines dans des gazomètres, desquels il se rendait dans les cornues sous une pression constante. Le fer combiné au chlore, qui suivant sa quantité communiquait au chlorure de sodium et d'aluminium une couleur rouge clair ou rouge foncé et passait jusque dans la proportion de 5 p. 100 dans l'aluminium métallique, était éliminé du sel double jusqu'à 0,01 p. 100 par un procédé dû à *Castner*, mais tenu secret.

Le sodium était préparé d'après le procédé de *Castner*¹ avec de la soude caustique et du carbure de fer; ce dernier était obtenu par chauffage au rouge de peroxyde de fer et de brai (pour 70 parties de fer, 30 parties de carbone). Suivant *Roscoe*, le fer du carbure de fer ne jouerait aucun rôle dans la réaction, qui aurait lieu d'après l'équation :



Le principal avantage de ce procédé de préparation du sodium consiste en ce que la soude caustique, lors de la réaction, se trouve à l'état liquide, ce qui n'a pas lieu lors de l'extraction du sodium du carbonate de sodium. C'est pour cela que lorsqu'on emploie ce dernier sel, il faut, pour obtenir la température nécessaire à la réduction, se servir de vases de très petits diamètres. Dans le procédé *Castner*, on emploie pour la décomposition des vases ovales en acier de 61 cm. de hauteur et 46 cm. de diamètre dans la partie la plus large, qui contiennent 30 kilogr. de charge. Les couvercles sont fixes, tandis que les vases proprement dits, qui sont placés sur une plaque mobile fermant le fond du four, peuvent être hermétiquement appliqués sur les couvercles par pression hydraulique. Du couvercle de chaque vase part un tube en fer conduisant les vapeurs du sodium dans un condensateur cylindrique incliné de 1 m. de longueur et 12 cm. de diamètre. Par une ouverture qui se trouve aux trois quarts de la longueur du cylindre, le sodium condensé coule dans un vase rempli de pétrole jusqu'à une certaine hauteur et où il se solidifie. Les gaz non condensés se dégagent par une ouverture ménagée à l'extrémité du cylindre. La distillation dure une à deux heures. Pendant ce temps, il se rassemble dans le récipient 3 kilogr. environ de sodium. Avec 250 kilogr. de soude caustique, on obtient 30 kilogr. de sodium et 240 kilogr. de carbonate sodique, qu'à l'aide de chaux on convertit en soude caustique. Le sodium préparé d'après ce procédé reviendrait à 2 fr. 50 le kilogramme.

La décomposition du chlorure d'aluminium et de sodium, avait lieu dans des fours à réverbère chauffés au gaz et munis d'une sole carrée inclinée de 1 m. 80 de côté.

Pour 100 kilogr. de chlorure double, on ajoutait 50 kilogr. de cryolithe. Le sodium était, à l'aide de machines, coupé en petits disques, qui étaient mélangés

¹ Brevet allemand n° 40415.

dans des tambours avec le chlorure double et la cryolithe pulvérisés. La charge se composait de 544 kilogr. de chlorure double, 272 kilogr. de cryolithe et 159 kilogr. de sodium. On obtenait avec une pareille charge 54 kilogr. de métal avec 99 p. 100 d'aluminium et quelques dixièmes d'unité pour cent de silicium et de fer.

Procédé de Netto.

D'après le procédé *Netto*, on prépare l'aluminium en décomposant la cryolithe à l'aide du sodium et l'on obtient le sodium par réduction de la soude caustique au moyen de charbon. Ce procédé, qui a été en usage à Wallsend sur la Tyne, près Newcastle, a été aussi abandonné.

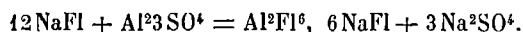
A Wallsend, on fondait en une heure et demie, dans un four à réverbère, 90 kilogr. de cryolithe et 45 de chlorure de sodium, après quoi on introduisait la masse fondue dans un convertisseur préalablement réchauffé. On ajoutait ensuite le sodium par portions de 2,5 kilogr., en l'immergeant dans la masse à l'aide d'une plaque concave circulaire en tôle perforée, fixée à une tige verticale, portant elle-même une barre transversale en fer, à l'aide de laquelle deux ouvriers l'abaissaient et la relevaient dans le convertisseur ; on faisait ainsi huit additions de sodium de chacune 2,5 kilogr. Le sodium décomposait la cryolithe en séparant l'aluminium et se transformant en fluorure de sodium, dont la majeure partie passait dans la scorie, le reste se dégageant sous forme de vapeurs blanches. Pendant la réaction, les masses fondues, qui jusque-là possédaient une consistance sirupeuse, devenaient plus fluides et l'aluminium se rassemblait au fond du convertisseur.

Bien que le poids spécifique de la cryolithe à l'état solide soit égal à 3 et celui de l'aluminium également à l'état solide à 2,7, l'aluminium fondu descend au fond du bain de cryolithe fondue, parce que ce minéral en fondant se dilate considérablement et devient par suite plus léger, tandis que l'aluminium en passant de l'état solide à l'état liquide ne se dilate que très peu.

On écoulait d'abord la scorie dans une grande poche en fer et ensuite l'aluminium dans un autre vase également en fer, où il se solidifiait. Pour 18 kilogr. de sodium, on obtenait 4,5 kilogr. d'aluminium. Les scories contenaient 40 p. 100 de fluorure de sodium, 43 p. 100 de chlorure de sodium, 15 p. 100 de cryolithe, 0,75 p. 100 d'aluminium métallique et une petite quantité d'alumine. Si l'on voulait préparer un métal exempt de fer et de silicium, on n'ajoutait que le tiers de la quantité de sodium nécessaire pour la décomposition de la cryolithe. De cette façon, il était réduit, outre l'aluminium, du fer et du silicium, qui étaient absorbés par l'aluminium. On séparait ensuite les masses fondues du métal mis en liberté en les versant dans un deuxième convertisseur, où par une nouvelle addition de sodium on obtenait un métal avec 98 à 99 p. 100 d'aluminium.

De la scorie contenant encore 0,75 p. 100 d'aluminium, on extrayait ce dernier par le cuivre et l'on obtenait ainsi du bronze d'aluminium.

On traitait ensuite la scorie pour cryolithe et sel de Glauber, en la chauffant avec du sulfate d'aluminium. Il se produisait alors la réaction suivante :



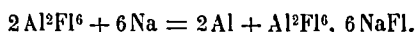
De la masse fondue, on séparait le sel de Glauber par lixiviation avec de l'eau et l'on obtenait la cryolithe comme résidu.

Pour préparer le sodium, *Netto* faisait couler goutte à goutte de la soude caustique fondue dans une couche de coke incandescent, qui se trouvait sur le fond d'une cornue cylindrique verticale en fonte ou en acier coulé et entourée d'une enveloppe en argile. En même temps qu'il se formait du carbonate de sodium, une partie du sodium était séparée à l'état de vapeurs; celles-ci étaient condensées dans une allonge communiquant avec la partie supérieure de la cornue et recueillies dans un récipient rempli d'huile. Le carbonate de sodium se rassemblait à l'état fondu sur le fond de la cornue et il était écoulé de temps en temps. Pour préparer 1 kilogr. de sodium et 9 kilogr. de scorie avec 60 p. 100 de carbonate sodique, il fallait 6 kilogr. de soude caustique, 12 kilogr. de coke et 1,5 kilogr. de charbon de bois, avec une consommation de 1,2 kilogr. de fonte pour les cornues.

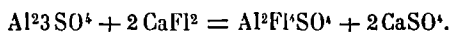
Le procédé très bien conçu de *Netto*, qui vient d'être décrit, n'a pas pu lutter avec l'extraction de l'aluminium par électrolyse.

Procédé de Grabau.

Le procédé de *Grabau*⁴ est basé sur la décomposition du fluorure d'aluminium (Al²Fl⁶) par le sodium, d'après l'équation



Dans ce procédé, on obtient, outre l'aluminium, de la cryolithe artificielle (Al²Fl⁶, 6NaFl), qui est employée pour la fabrication du fluorure d'aluminium. Les matières qui servent à la préparation du fluorure d'aluminium sont le sulfate d'aluminium, la cryolithe et le spath fluor. On chauffe une solution de sulfate d'aluminium (Al²SO⁴) avec du spath fluor pulvérisé; une partie de l'acide sulfurique forme alors avec une quantité équivalente de calcium du sulfate de calcium, tandis qu'une autre partie est remplacée par du fluor avec formation d'une combinaison de sulfate et de fluorure d'aluminium. Cette réaction se passe d'après l'équation



Après séparation du sulfate de calcium et du spath fluor non décomposé, la solution est évaporée jusqu'à consistance pâteuse et ensuite mélangée avec une quantité de cryolithe suffisante pour que tout l'acide sulfurique soit combiné à du sodium. Il se produit alors du fluorure d'aluminium et du sulfate de sodium, d'après l'équation :



Après dessiccation et calcination de la masse, on élimine le sulfate de sodium par lixiviation avec de l'eau et l'on obtient comme résidu du fluorure d'aluminium, qui retourne dans la fabrication. Dans ce procédé, le fluorure d'aluminium est par conséquent régénéré, de sorte qu'on n'a à y introduire en quantités nouvelles que du sulfate d'aluminium, du spath fluor et du sodium.

Au début de la fabrication, on emploie, au lieu de la cryolithe artificielle, de la cryolithe naturelle; cette dernière renferme toujours du fer carbonaté et de l'acide silicique. Dans ce procédé, le fluorure d'aluminium, avant que la réaction se produise, est chauffé, mais pas assez pour qu'il entre en fusion, tandis que le sodium est préalablement fondu.

⁴ Brevets allemands nos 47031, 48535 et 51898.

Le dispositif en usage pour l'application du procédé est représenté par les figures 362 et 363¹. α et y sont les vases destinés au chauffage des corps qui doivent entrer en réaction; ils sont en fonte et revêtus extérieurement d'une matière réfractaire. Dans le vase α est chauffé le fluorure d'aluminium, tandis qu'en y on fond le sodium. α est muni à son extrémité inférieure d'une fermeture à registre v , et y d'une fermeture à robinet t . R est la grille du foyer; Z, Z sont les carnaux; W est la partie inférieure de la cheminée; M est le vase à réduction suspendu sur des tourillons; il est en fer et pourvu de deux parois, entre lesquelles circule de l'eau froide; cette dernière pénètre par l'un des tubes g , g

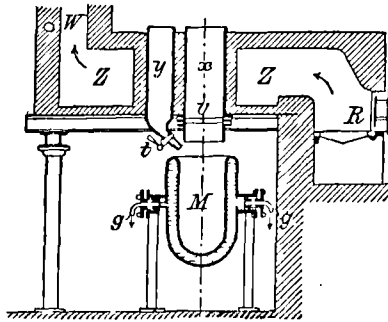


Fig. 362. — Appareil de Grabau pour la préparation de l'aluminium; coupe longitudinale.

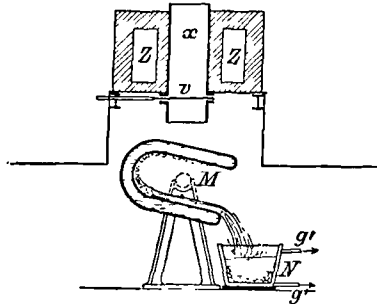


Fig. 363. — Appareil de Grabau pour la préparation de l'aluminium; coupe transversale.

et sort par l'autre. N est le vase destiné à recevoir les masses fondues une fois la réaction achevée; il est également en fer et à double paroi, et est aussi refroidi par de l'eau entrant par l'un des tubes g' , g' et sortant par l'autre.

Pour faire une opération, on commence par charger le vase α avec du fluorure d'aluminium (au début du travail avec de la cryolithe) et le vase y avec du sodium. Dès que le fluorure d'aluminium est devenu rouge (ce que l'on reconnaît au dégagement de vapeurs blanches), on fait écouler dans le vase à réduction M, en tournant le robinet t , le sodium qui, pendant ce temps, est entré en fusion. Ouvrant ensuite le registre v , on fait également tomber dans le vase M le fluorure d'aluminium pulvérulent, qui se rassemble sur le sodium fondu et

¹ Dammer, *Chem. Technologie*, t. II (Métallurgie), p. 217.

qu'il recouvre. Par suite de la réaction qui se produit immédiatement, il se dégage une si grande quantité de chaleur que le fluorure d'aluminium fond en une masse fluide. La réaction ne dure que quelques secondes. L'aluminium se rassemble sur le fond du vase à réduction. En faisant basculer ce dernier, on vide son contenu liquide dans le vase collecteur N.

Dans ce procédé, on utiliserait plus de 90 p. 100 de sodium.

Grabau prépare le sodium en décomposant le chlorure de sodium par électrolyse, et il obtient du chlore comme produit secondaire¹.

Ce procédé très bien conçu, qui doit être regardé comme le meilleur procédé d'extraction de l'aluminium à l'aide du sodium, ce dernier étant à un prix peu élevé, ne semble pas avoir été appliqué industriellement.

*Beketoff*² employait à la place du sodium le magnésium et séparait à l'aide de ce dernier l'aluminium de la cryolithe. Ce procédé, qui a été appliqué pendant quelque temps, par exemple, à Hlemelingen, n'est plus actuellement usité.

II. Extraction de l'aluminium par voie électrométallurgique.

La préparation de l'aluminium par électrolyse de solutions aqueuses n'a pas, jusqu'à présent, été couronnée de succès. Lorsqu'on électrolyse des sels d'aluminium en solution dans l'eau ou dans des dissolvants contenant de l'hydrogène et de l'oxygène, on obtient toujours des hydroxydes de l'aluminium, mais pas de métal.

Dans l'état actuel de la technique et de la science, l'extraction de l'aluminium à l'aide de la voie électrométallurgique n'est possible que par électrolyse de combinaisons *fondues* du métal.

Les premières tentatives de préparation de l'aluminium avec ses combinaisons fondues ont été faites en 1854 par *Bunsen* et par *Deville*.

Bunsen décomposa dans un creuset en porcelaine le chlorure d'aluminium et de sodium fondant à 200°. Au moyen d'un diaphragme en porcelaine descendant jusque dans le voisinage du fond du creuset, ce dernier était partagé en deux compartiments contenant chacun une électrode en charbon. La plaque de charbon qui formait l'anode était plane, tandis que la plaque formant la cathode était concave et pourvue d'entailles horizontales en dents de scie, dans lesquelles se rassemblait le métal fondu. A basse température, l'aluminium se séparait à l'état pulvérulent. Afin d'éviter cet inconvénient, on élevait la température jusqu'au point de fusion de l'argent, en ajoutant dans le creuset une quantité suffisante de chlorure de sodium. On obtenait alors l'aluminium sous la forme de gros globules déposés dans les entailles de la cathode. Ces globules étaient introduits dans du sel marin fondu fortement chauffé, où ils se réunissaient en un régule.

Deville décomposa également le chlorure d'aluminium et de sodium, mais en remplaçant la cathode en charbon par une cathode en platine. La disposition de son appareil est représentée par la figure 364³.

Il est un creuset de Hesse, dans lequel est placé un creuset en porcelaine P. D est le couvercle, qui est pourvu d'une fente pour laisser passer la lame de

¹ Voy. W. Borchers, *Traité d'électrométallurgie*, édition française par L. Gautier, p. 60.

² *Jahresbericht der Chemie*, 1865.

³ W. Borchers, *Traité d'électrométallurgie*, p. 131.

platine K servant de cathode et d'une ouverture plus grande pour l'introduction du vase poreux R. Dans ce dernier, est suspendue comme anode une baguette de charbon de cornue A.

Le creuset et le vase poreux étaient remplis jusqu'à la même hauteur de chlorure d'aluminium et de sodium fondu, après quoi on faisait passer le courant. L'aluminium se précipitait sur la cathode sous la forme d'un dépôt mélangé de sel et dans cet état il était détaché de temps en temps de la lame de platine retirée du creuset. La masse formée d'un mélange de métal et de sel était fondue plusieurs fois, jusqu'à ce qu'on eût obtenu un culot métallique.

Mais les tentatives que l'on fit pour fabriquer l'aluminium industriellement d'après ce procédé se heurtèrent à des difficultés insurmontables. On ne put trouver aucune matière convenable pour la confection des vases de fusion et d'électrolyse, toutes les matières employées étant, pendant que les vases étaient

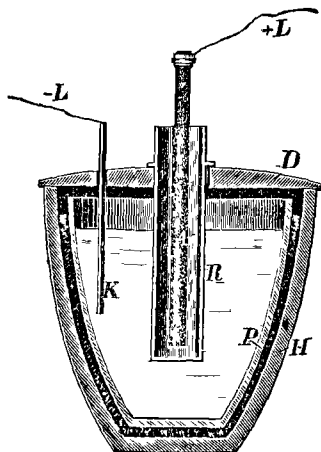


Fig. 364. — Appareil de Deville pour la préparation de l'aluminium par électrolyse du chlorure double d'aluminium et de sodium.

chauffés extérieurement, attaquées par les sels haloïdes de l'aluminium à électrolyser et par le métal séparé, dont en outre la pureté était ainsi altérée ¹. (Les creusets en argile réfractaire, en graphite, en porcelaine contiennent des silicates qui au contact de l'aluminium fait passer du silicium dans ce dernier. Les creusets en argile et en graphite ne résistent pas au chlorure d'aluminium et de sodium. Les creusets en charbon comprimé sont trop poreux pour qu'on puisse les chauffer extérieurement sans une enveloppe dense. Les métaux ne résistent pas suffisamment au feu, ils sont attaqués par les masses fondues et s'allient avec l'aluminium.) En outre, le charbon s'est montré tout à fait impropre comme matière de cathode. Suivant Borchers (loc. cit.), la cohésion des particules charbonneuses des baguettes de charbon (ou des creusets) servant de cathodes est si fortement altérée par la pénétration de métal dans les pores de pareilles baguettes (ou creusets) que celles-ci semblent commencer à entrer en fusion.

Aucun des procédés dans lesquels la *fusion des combinaisons d'aluminium à*

¹ Borchers, *loc. cit.*, p. 132.

électrolyser et le maintien de celles-ci à l'état fondu durant l'électrolyse par chauffage extérieur du vase de fusion ou d'électrolyse les contenant n'a donc atteint le but que l'on avait en vue. (Nous pouvons par conséquent ici les passer sous silence ¹.)

La préparation industrielle de l'aluminium par voie électrométallurgique n'est devenue possible que lorsqu'on songea à produire la chaleur nécessaire pour la fusion et le maintien à l'état liquide des combinaisons d'aluminium à électrolyser à l'intérieur des vases de fusion eux-mêmes au moyen du courant électrique. (C'est seulement lorsqu'on emploie comme matière pour l'électrolyse le sulfure d'aluminium proposé dans ces derniers temps, que la fusion de ce corps dissous dans du chlorure de potassium ou de sodium et son maintien à l'état fondu peuvent aussi être obtenus avantageusement par chauffage extérieur.)

La production de chaleur à l'aide du courant électrique peut être réalisée aussi bien par formation d'un arc voltaïque dans le vase de fusion ou d'électrolyse, que par intercalation des masses à fondre et à décomposer (de l'électrolyte) comme résistance dans le circuit électrique.

Ce dernier mode de production de chaleur s'est montré de beaucoup plus avantageux que le premier. L'arc voltaïque, même lorsqu'il est faible, a une température beaucoup plus élevée que celle qui est nécessaire pour la fusion des combinaisons de l'aluminium et leur maintien à l'état liquide, de sorte qu'en s'en servant il se perd sans profit une grande partie de la chaleur. En outre, le chauffage par l'arc électrique est concentré sur un très petit espace, ce qui rend impossible l'échauffement uniforme de grandes quantités de combinaisons d'aluminium.

Ces inconvénients n'existent pas lorsqu'on produit la chaleur en plaçant comme résistance dans le circuit électrique les combinaisons d'aluminium à électrolyser. La résistance que ces combinaisons fondues offrent au passage du courant est suffisamment grande pour qu'en faisant passer une quantité convenable de courant des substances même difficilement fusibles puissent être fondues et maintenues à l'état liquide par la chaleur produite. En outre, quand même les électrodes plongeant dans la masse liquide ont une surface plus petite que la section du bain, l'électrolyte est chauffé uniformément.

C'est pour cela que maintenant on emploie exclusivement ce dernier mode de chauffage.

Le chauffage des combinaisons d'aluminium par la chaleur du courant dans le vase de fusion ou d'électrolyse a d'abord été employé pour la préparation d'alliages d'aluminium, en 1884, par les frères *Cowles* et 1887, par *Héroult*.

Les frères *Cowles* firent passer le courant à travers un mélange d'alumine et de charbon, tandis que *Héroult* fondit et électrolysa l'alumine (sans addition de charbon) au moyen du courant. Dans les deux cas, de l'aluminium fut séparé et allié à du cuivre.

Relativement au mode d'action du courant dans le procédé des frères *Cowles*, qui sera décrit plus loin à propos des alliages d'aluminium, les avis sont partagés, ainsi qu'il a été déjà dit précédemment; suivant les uns, l'action du courant est uniquement une action électrothermique (par suite de laquelle l'alumine est réduite à l'état métallique par le charbon qui y est mélangé), suivant les autres il s'agit d'une action en même temps électrothermique et électrolytique (par suite de laquelle l'alumine est décomposée en aluminium et oxygène). Les

¹ Voy. W. Borchers, *Traité d'électrométallurgie*, p. 134 et suiv.

inventeurs admettent que l'aluminium n'est ni réduit de l'alumine par le charbon, ni séparé de celle-ci par électrolyse, mais que, à la haute température à laquelle on opère il se produit une dissociation de l'alumine, favorisée et fixée par le charbon.

Dans le procédé d'*Hérault*, qui emploie comme anodes des baguettes de charbon et comme cathodes des métaux fondus (à allier avec l'aluminium), il y a en réalité une décomposition électrolytique de l'alumine préalablement fondue par

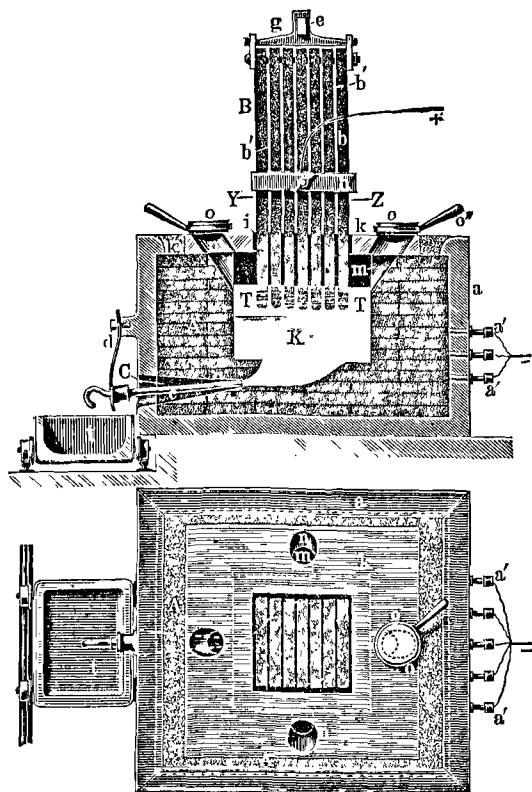


Fig. 365 et 366. — Appareil d'Hérault pour la préparation des alliages d'aluminium.

le courant. Dans la description de ses brevets, *Hérault* lui-même insiste sur l'action électrolytique du courant ¹.

Bien que l'appareil d'*Hérault* serve pour la préparation d'*alliages de l'aluminium*, il mérite ici même une description exacte, parce qu'il a fini par être aussi employé pour la préparation de l'aluminium pur. La disposition de cet appareil est mise en évidence par les figures 365 et 366 ².

¹ Brevet français n° 170003, du 15 avril 1887; brevet belge n° 77100, du 16 avril 1887; brevet anglais n° 7426 du 21 mai 1887; brevet allemand n° 47165 du 8 décembre 1887; brevet américain (Etats-Unis) n° 387876, du 14 août 1888.

² *Schweizer Bauzeitung*, 1888, p. 28. — Borchers, *Traité d'électrometallurgie*, p. 152. — Dammer, *Chem. Technologie*, t. II, p. 223.

Le vase de fusion et de décomposition est une caisse en fonte *a* est munie intérieurement d'un épais revêtement *A* de plaques de charbon, qui sont reliées entre elles au moyen d'un mastic formé de goudron, de sirop de sucre ou de glucose. Pour arriver à une très bonne conductibilité par contact aussi intime que possible entre le revêtement en charbon et la caisse, on coule celle-ci autour de celui-là. En se refroidissant le métal s'applique exactement sur le charbon. Le câble conducteur du courant négatif est mis en communication électrique avec la caisse au moyen des chevilles en cuivre *a'*. L'électrode positive *B* se compose d'un certain nombre de plaques de charbon *b*, *b'* etc., qui plongent dans le vase de fusion et de décomposition. Les plaques de charbon sont appliquées l'une contre l'autre ou bien elles laissent entre elles des intervalles, qui sont remplis d'une matière conductrice (cuivre ou charbon mou). Les plaques de charbon sont maintenues à l'extrémité supérieure par le cadre *g*, dans le milieu par le cadre *h*. Le cadre *g* est muni d'un anneau *e*, auquel une chaîne peut être fixée. Au moyen de cette dernière, l'électrode peut être mise au point et élevée ou abaissée. Sur le cadre *h* est fixé le câble conducteur du courant positif.

La caisse est fermée supérieurement par des plaques de graphite *k*, qui sont pourvues des ouvertures nécessaires pour le passage du faisceau de charbons formant l'anode, pour l'introduction des matières nécessaires pour la préparation de l'alliage désiré et pour le dégagement des gaz produits pendant l'opération. *i* est l'ouverture livrant passage à l'anode. *n* et *m* sont les ouvertures pour le chargement des matières et la sortie des gaz. *oo'* sont les plaques, munies de poignées *o''*, qui servent à couvrir les orifices *n*. L'espace compris entre les plaques de graphite *k* et le bord de la caisse *a* est rempli de poudre de charbon de bois *k'*. Dans le point le plus bas du fond de la caisse débouche un canal *C*, par lequel on fait écouler l'alliage d'aluminium dans le moule *t* garni de charbon, où le métal prend la forme d'un bloc. Le canal *C* est fermé au moyen d'une bague de charbon *c*, maintenue par le ressort *d*.

L'opération est pratiquée de la manière suivante : On dépose sur le fond du vase du cuivre en fragments, puis on abaisse le faisceau de charbon, on ferme le courant et on fond le cuivre à l'aide de l'arc voltaïque. Sur le cuivre fondu, qui maintenant forme la cathode, on dépose de l'alumine. Celle-ci entre en fusion, la masse fondue devient alors conductrice et le courant, en la traversant, la décompose en aluminium et oxygène. L'aluminium passe dans le cuivre et forme avec lui du bronze d'aluminium, tandis que l'oxygène se rend à l'anode, avec le carbone de laquelle il se combine, en donnant naissance à de l'oxyde de carbone. Ce dernier se dégage par les ouvertures mentionnées précédemment. L'anode ayant été remontée au-dessus du bain, on écoule l'alliage et on ajoute, suivant les besoins, de nouvelles quantités d'alumine et de cuivre, opérations qui sont renouvelées de temps en temps. L'anode est relevée ou abaissée suivant la résistance.

L'intensité du courant qu'il convient d'employer s'élève à 13000 ampères, avec une tension de 12 à 15 volts.

Les quantités d'aluminium séparées de l'alumine d'après ce procédé correspondent aux formules $Al^{10}O^3$, Al^4O^3 ou AlO . Comme le procédé est uniquement électrolytique, on doit admettre qu'à la température employée (rouge bleu) l'aluminium est combiné avec des quantités d'oxygène plus petites que dans l'alumine.

En employant un dissolvant convenable pour l'alumine, ou un autre électrolyte approprié, ainsi qu'en se servant d'une matière de cathode convenable, on est parvenu dans ces derniers temps à préparer aussi de l'*aluminium pur* avec des appareils disposés d'une manière analogue.

Comme matière pour la préparation de l'aluminium par électrolyse, on se sert de solutions d'oxyde d'aluminium dans les sels haloïdes fondus des métaux alcalins, des métaux alcalino-terreux et de l'aluminium lui-même, de mélanges fondus de fluorure ou d'oxyfluorure d'aluminium avec des carbonates alcalins, ainsi que de solutions de sulfure d'aluminium dans des chlorures alcalins fondus.

La fabrication industrielle de l'aluminium, en ce qui concerne le détail des différentes opérations qu'elle comporte et ses résultats économiques, est tenue secrète, et c'est pour cela que l'auteur a dû, pour la description des divers procédés, se borner aux indications contenues dans les journaux techniques ou autres ouvrages, ainsi que dans la description des brevets, tout en faisant un choix judicieux parmi les procédés proposés.

Préparation de l'aluminium avec des solutions d'alumine dans des sels haloïdes fondus des métaux alcalins, des métaux alcalino-terreux et de l'aluminium lui-même.

Dans ce procédé, on travaille comme dans le procédé d'*Hérault*, dont il a été question précédemment. L'alumine est fondue par l'action du courant et elle se dissout dans les combinaisons haloïdes fondues. Elle est ensuite décomposée par le courant en aluminium et oxygène. L'aluminium se sépare à la cathode consistant en un métal refroidi, tandis que l'oxygène se combine au charbon de l'anode, avec lequel il donne de l'oxyde de carbone. A mesure qu'il se sépare de l'aluminium, on ajoute de nouvelle alumine.

Pour obtenir un métal pur, il ne faut employer que de l'alumine très pure. Cette dernière est généralement extraite de la bauxite, dont la pureté est toujours altérée par du peroxyde de fer et de l'acide silicique. La bauxite est calcinée avec du carbonate de sodium ; l'aluminat de sodium ainsi produit est dissous par lixiviation avec de l'eau et séparé de cette façon du résidu contenant le peroxyde de fer, l'acide silicique et les autres impuretés.

En faisant passer dans la dissolution un courant d'acide carbonique, on précipite la magnésie à l'état d'hydroxyde, tandis qu'on régénère le carbonate de sodium, qui rentre dans le travail. L'hydroxyde d'aluminium est transformé par chauffage en alumine.

[Dans la *fabrique d'alumine de Larne Harbour, en Irlande*, la bauxite est, d'après *J. Sucherland*¹, traitée de la manière suivante. Ce minéral, qui provient du comté d'Antrim, renferme 56 p. 100 d'oxyde d'aluminium, 12 p. 100 d'acide silicique, 3 p. 100 de peroxyde de fer, 3 p. 100 d'acide titanique et 26 p. 100 d'eau. Après avoir été pulvérisé dans un désintégrateur, il est monté, au moyen d'une chaîne à godets sur un tamis à mailles de 6 mm. de largeur, duquel la poudre fine tombe, par un tube en tôle, dans un four de calcination, tandis que les parties grossières retournent au désintégrateur. La calcination a pour but de détruire la substance organique contenue dans la bauxite et de transformer tout le fer en sesquioxyde ; elle est toutefois effectuée à une température aussi basse que pos-

¹ *Zeitschrift für Elektrochemie*, Jahrgang III (5 octobre 1896), p. 155.

sible, afin de ne pas nuire à la solubilité de l'alumine. Le four de calcination consiste en un cylindre en fer de 10 m. de longueur et 1 m. de diamètre, garni intérieurement de briques réfractaires et pourvu d'un foyer, de chambres à poussières, d'un tube réfrigérant, etc. Le cylindre et le tube réfrigérant sont établis l'un au-dessous de l'autre, le premier étant au-dessus du second ; ils peuvent tous les deux être animés d'un mouvement de rotation et ils sont inclinés, mais en sens inverse ; la matière déversée dans le cylindre par l'extrémité supérieure de ce dernier sort par son extrémité inférieure et vient tomber dans le réfrigérant. Ce dernier, qui a 9 m. de longueur et 75 cm. de diamètre, est pendant le travail traversé par un courant d'air froid. La bauxite calcinée ainsi refroidie sortant par l'extrémité inférieure du tube est ramenée à l'aide d'une vis d'Archimède au désintegrateur, où elle subit une nouvelle pulvérisation et d'où elle est ensuite envoyée sur un tamis avec 12 mailles par centimètre (144 par cm. carré). La poudre fine tombe dans une caisse collectrice, d'où elle est enlevée à l'aide de wagonnets au fur et à mesure des besoins.

La bauxite ainsi préparée est maintenant traitée, sous pression de vapeur de 5 à 7 atmosphères, par une lessive de soude à 1,45 de densité, opération qui est effectuée dans des vases cylindriques en fer, ayant environ 3 m. 50 de longueur, 1 m. 50 de diamètre et 15 mm. d'épaisseur de paroi. La vapeur de chauffage pénètre dans une double enveloppe et porte rapidement la charge (3 tonnes) contenue dans le cylindre intérieur à une pression de 5 atmosphères, que l'on maintient pendant 2 à 3 heures, la masse étant pendant ce temps brassée sans interruption au moyen d'un appareil agitateur. A l'aide de la propre pression de la vapeur, on envoie ensuite le schlamm dans des réservoirs établis à un niveau supérieur, où on l'étend d'abord de façon à l'amener au poids spécifique de 1,23, pour l'écouler, après cela, dans des filtres-presses.

Chaque filtre-presse contient cinquante chambres filtrantes ayant chacune $750 \times 750 \times 25$ mm. de capacité. Mais les solutions sortant des filtres-presses ne sont pas encore suffisamment claires pour le traitement subséquent et c'est pour cela qu'elles sont filtrées de nouveau sur des filtres en cellulose. Ceux-ci se composent de caisses en bois revêtues de plomb, ayant chacune 3 m. de longueur, 2 m. de largeur et 1 m. de profondeur. A 150 mm. au-dessus du fond de ces caisses se trouve un tamis avec trous de 3 mm. de diamètre, qui est recouvert de cellulose (environ 10 kilogr.), préalablement transformée en une masse demi-pâteuse par coction avec de l'eau. Il y a toujours deux tamis semblables superposés.

La solution claire sortant de ces derniers filtres est maintenant pompée dans les vases à décomposition, lesquels consistent en cylindres verticaux en tôle, ayant environ 6 m. de hauteur et 4 m. de diamètre et munis d'appareils agitateurs. Au lieu de traiter dans ces vases la solution d'aluminate de sodium par l'acide carbonique, comme on le faisait autrefois, on l'agite pendant au moins 36 heures, d'après le procédé de *Bayer*, avec de l'hydrate d'aluminium pur d'une opération précédente, et l'on sépare ainsi environ 70 p. 100 de l'alumine dissoute. Maintenant, on laisse déposer et on décante la solution claire dans un autre réservoir. Le schlamm d'hydrate est pompé dans des filtres-presses, que l'on remplit sous une pression allant jusqu'à 5 atmosphères. Des tourteaux d'hydrate lavés dans la presse, on expulse l'eau adhérente au moyen d'air comprimé (également dans la presse). Les tourteaux retirés de la presse sont ensuite calcinés dans des fours à réverbère chauffés au gaz, dont la sole a 6 m. de longueur et

2 m. de largeur. Bien que l'eau de l'hydrate d'aluminium soit éliminée à une température peu élevée, on porte l'alumine à environ 1100°, afin d'éviter qu'avant son emploi elle ne réabsorbe de l'eau, qui la rendrait impropre pour l'électrolyse.

Les lessives de soude étendues sont amenées dans des appareils d'évaporation dans le vide à trois corps à la densité de 1,45, avec laquelle elles peuvent servir de nouveau pour le traitement de la bauxite. L'eau de condensation des appareils évaporatoires et les eaux de lavage des filtres-presses servent pour étendre les

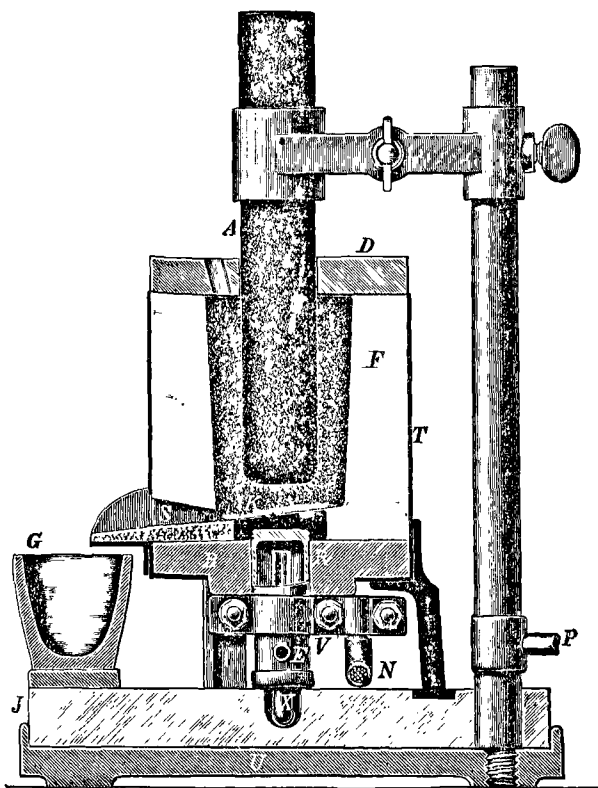


Fig. 367. — Appareil de Borchers pour la préparation de l'aluminium.

schlamm, dissoudre la soude caustique et les premiers aussi pour l'alimentation des chaudières à vapeur.]

On prépare aussi l'alumine en calcinant du sulfate d'aluminium jusqu'à élimination complète de l'acide sulfurique.

Lorsque, pour préparer de l'aluminium pur, on emploie des solutions d'alumine dans des sels halogénés fondus (chlorures et fluorures) des métaux alcalins ou alcalino-terreux et de l'aluminium lui-même, il faut, suivant *Borchers*, se servir comme vases de fusion ou d'électrolyse de cylindres en fer de faible hauteur, ouverts supérieurement et pourvus d'un revêtement de combinaison d'aluminium pures difficilement fusibles. Comme anodes il faut employer des plaques de

charbon reliées ensemble, comme *cathodes des corps métalliques introduits par le fond des vases à électrolyse et que l'on puisse refroidir*. Les parois des vases doivent être refroidies de façon que le revêtement ne soit pas attaqué par les masses fondues. Le travail est continu, l'aluminium contenu dans les masses fondues étant, à mesure qu'il se sépare de celles-ci, remplacé par addition de nouvelles quantités d'alumine. Pour fondre celle-ci et maintenir liquide la masse fondue, il faut avoir recours à une très haute densité de courant (environ 25 000 ampères par mètre carré de surface de cathode). Afin d'empêcher le retour du métal déjà séparé dans l'électrolyte et la formation de degrés inférieurs d'oxydation de l'aluminium, ainsi que la réduction et la volatilisation de métaux alcalins, il est nécessaire de maintenir la température de l'électrolyte aussi basse que possible.

La figure 367 représente un appareil construit par *Borchers*¹ pour différentes expériences et avec lequel il a obtenu d'excellents résultats². T est le vase de fusion et de décomposition. Il est cylindrique ; ses parois latérales sont en fer et son fond en briques réfractaires. F est son revêtement en alumine ou en une autre combinaison d'alumine difficilement fusible. Dans le revêtement du fond est placée une plaque d'acier K servant de cathode. La fusion de cette plaque est empêchée au moyen du tube R, dans lequel circule de l'eau froide. Celle-ci pénètre dans R par la tubulure E, dans laquelle elle monte jusqu'à une faible distance de la plaque K, pour descendre ensuite dans le tube X et s'écouler par ce tube après s'être échauffée. Le câble négatif N est mis en communication à l'aide de la pince V avec le tube R, qui est lui-même en communication conductrice avec la plaque d'acier K. A est l'anode formée de charbon. Au moyen d'une pince en fer, elle communique avec une tige de même métal, qui est vissée sur la plaque de fer U. Le courant est amené par la tige de cuivre P, qui, au moyen d'un manchon en cuivre, est mise en communication avec la tige de fer mentionnée. Le vase est isolé de celle-ci au moyen de la plaque réfractaire J. L'aluminium séparé est évacué de temps en temps par le trou de coulée S, d'où il tombe dans la lingotière G, tandis que les gaz produits pendant l'opération se dégagent par les ouvertures, dont le couvercle D est muni.

Par suite de l'action réfrigérante de l'air sur les parois du vase, le revêtement de l'appareil n'est pas attaqué. Dans des expériences de longue durée avec des densités de courant élevées, on peut appliquer sur la paroi extérieure ou placer dans le revêtement des corps réfrigérants.

Pour mettre l'appareil en activité, on dépose d'abord sur son fond une petite quantité d'aluminium, dont on produit la fusion en rapprochant l'anode de la cathode. L'aluminium forme maintenant la cathode. On introduit alors l'électrolyte. Celui-ci fond et forme entre l'anode et la cathode une couche liquide, qui est décomposée par le courant en aluminium et oxygène. A mesure que l'électrolyte se consomme, on ajoute de l'alumine avec des quantités correspondantes du dissolvant.

¹ [Borchers a imaginé ce dispositif à la suite des tentatives inutiles qu'il fit pour préparer de l'aluminium avec un appareil dont la description, probablement inexacte, a été donnée en 1890 dans les journaux techniques et qui dans ce temps était employé par les fabriques de Frogés et de Neuhausen. Voy. Borchers, *Traité d'électrometallurgie*, p. 166.]

² Borchers, *Traité d'électrometallurgie*, édition française par L. Gautier, p. 167, Paris 1896, Baudry et C^{ie}.

La figure 368 représente un appareil avec anode rotative, imaginé par *Kiliani*¹. *b* est le vase de fusion ou d'électrolyse supporté par les colonnes *a*, *a*. *e* est l'anode fixée à la tige *f*. Celle-ci est munie de dents annulaires dans lesquelles s'engrène le pignon *g*, lequel peut être mis en mouvement au moyen de l'engrenage hélicoïdal *h*, *h*¹ et la petite roue *h*², de façon que l'on puisse à volonté élever ou abaisser l'anode. La rotation de l'anode est produite par la vis sans fin *i* et la roue hélice *k* calée sur la tige *f*. Le courant positif est amené par des

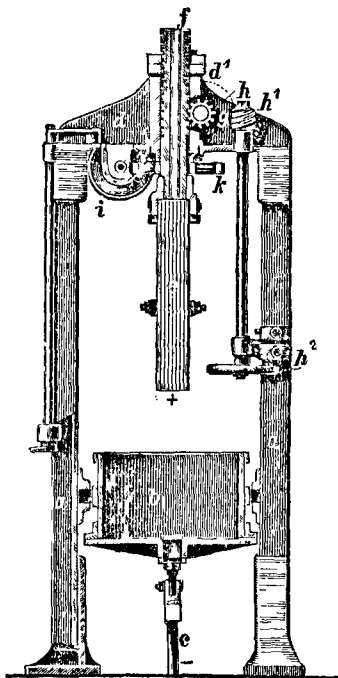


Fig. 368. — Appareil de Kiliani.

brosses dans la tige *f* et ensuite à l'anode, tandis que le courant négatif arrive par la tige *c*. Pendant l'électrolyse, l'anode *e* plongeant dans l'électrolyte est animée d'un mouvement continu de rotation. Il n'est donné aucune indication sur le revêtement du vase de fusion et sur la sole métallique servant de cathode.

Le procédé de *Charles Hall*² consiste à soumettre à l'électrolyse une solution d'alumine dans de la cryolithe fondue. *Hall* admet que l'alumine est électrolysée, tandis que les fluorures restent inaltérés³. Tel qu'il est décrit dans les différents brevets pris par l'inventeur⁴, brevets que *Borchers*⁵ a soumis à une critique

¹ Brevet allemand n° 50508, du 24 avril 1889 ; *Borchers, Traité d'électrometallurgie*, p. 167.

² *The Mineral Industry*, 1893, p. 7.

³ *Journal of the Franklin Institute*, t. LXXXVIII, p. 319 et 391.

⁴ Brevets américains (Etats-Unis), nos 400766 et 400664 du 2 avril 1889, nos 400665, 400666 et 400667.

⁵ *Traité d'électrometallurgie*, p. 155 et suivantes.

sévère, le procédé est tout à fait inapplicable. Il est cependant employé, et évidemment sous une forme différente de celle qui est indiquée dans la description des brevets, dans les usines de la *Pittsburg Reduction Company*, qui en 1894 produisait par jour 1 tonne d'aluminium ¹. Cette compagnie qui actuellement fournit la totalité de la production américaine en aluminium, utilise depuis quelque temps la force produite par les chutes du Niagara pour la fabrication de ce métal d'après le procédé de *Ch. Hall*.

D'après de récentes indications de *Charles Hahn* ², l'électrolyte, dans lequel la magnésie est dissoute, se compose d'un mélange fondu de cryolithe, de spath fluor et de fluorure d'aluminium. Le vase où a lieu l'électrolyse est en fonte et il est muni d'un revêtement intérieur en charbon. L'électrode négative est en charbon, l'anode en cuivre ou en platine. L'alumine est ajoutée par quantités de 4 à 5 kilogr. Les masses sont fondues et maintenues liquides uniquement par la chaleur du courant, sans le secours de chaleur extérieure. Lorsque les masses sont fondues et maintenues en fusion par chauffage extérieur, une tension de 5 volts serait suffisante pour surmonter la résistance intérieure et pour l'électrolyse de l'alumine.

De l'alumine pure, qui contient 53 p. 100 d'aluminium et 47 p. 100 d'oxygène, on retirerait à l'aide de ce procédé 50 p. 100 d'aluminium.

Joseph B. Hall ³ propose d'électrolyser l'alumine dans un bain composé de chlorure d'aluminium, de chlorure de sodium et de chlorure de lithium. L'alumine à décomposer est fournie par l'anode, qui est faite avec un mélange d'argile et de charbon. Lors du passage du courant, l'alumine de l'anode serait par ce dernier disséminée uniformément dans le bain et décomposée. L'oxygène dégagé de l'alumine oxyderait le charbon de l'anode en le transformant en acide carbonique. La cellule à décomposition représente un vase formé de charbon ou d'un mélange de charbon et d'alumine et entouré d'une enveloppe en fer ; le métal séparé se rassemble sur le fond de ce vase et en est évacué de temps en temps par un trou de coulée.

Les expériences effectuées à l'aide de ce procédé auraient donné des résultats favorables.

Le procédé de *Minet* consiste à électrolyser un bain fondu contenant du fluorure d'aluminium sous forme de sel simple ou de sel double, le bain étant alimenté par de l'alumine ou de la bauxite.

Minet est d'avis que le fluorure d'aluminium est le véritable électrolyte et que le fluor qui se dégage lors de sa décomposition forme avec l'alumine de nouveau fluorure d'aluminium, et que la composition primitive du bain est ainsi conservée.

Les premières expériences avec ce procédé ont été faites à Creil (Oise), où un mélange fondu de 40 p. 100 de cryolithe et de 60 p. 100 de chlorure de sodium fut électrolysé et le bain renouvelé par addition de quantités convenables d'alumine ou de bauxite.

(Le chlorure double d'aluminium et de sodium, $Al^2Cl^6,3NaCl$, qui a été également essayé, s'est montré trop volatil, tandis que le fluorure d'aluminium et de

¹ *The Mineral Industry*, 1893, p. 7.

² *Die Elektrometallurgie der Aluminiums in Amerika*, in *Zeitschrift für Elektrotechnik*, 1^{er} Septembre 1895, p. 478.

³ *The Engineering and Mining Journal*, 1895, p. 581.

sodium ne se volatilisait que dans une faible mesure à la température de 800 à 1 000° nécessaire pour l'électrolyse et il offrait en même temps un degré suffisant de fluidité.)

Comme le mode d'exécution du procédé est tenu secret, il se soustrait à toute appréciation. Les indications contenues dans la description du brevet ¹ ont été soumises par *Borchers* ² à une critique approfondie.

Le procédé est en usage à Saint-Michel, en Savoie, où d'une force hydraulique de 30 000 chevaux, on en consomme pour le moment 6 000 pour l'application du procédé. Comme électrode négative, on se sert d'un vase garni de charbon. Il se forme à la surface du revêtement en charbon une couche mince d'aluminium, qui préserve le premier d'une destruction rapide et assure au revêtement une durée de 20 à 30 jours. Le bain est renouvelé de temps en temps par des additions d'un mélange de 48,2 parties d'hydrate d'alumine déshydraté, 24,3 parties de cryolithe, 27,5 parties d'oxyfluorure d'aluminium avec des quantités correspondantes de sel marin ³.

D'après *Minet* ⁴, il faut travailler avec une intensité de courant de 1 500 ampères; la tension dans le bain doit s'élever à 4,55 volts. Il faut pour l'extraction de 1 kilogr. d'aluminium par heure 20,3 chevaux. Mais comme, lors de la transformation du travail mécanique en électricité, il y a une perte de force de 12 p. 100, 1 cheval ne doit pas être considéré comme égal à 736 volts-coulombs, mais seulement à 650 volts-coulombs. Il faudrait donc pour préparer par heure 1 kilogr. d'aluminium une force de 35,4 chevaux. Dans cette hypothèse, un cheval-heure fournirait 28,5 gr. d'aluminium.

Brand ⁵ calcule que, dans ce cas, il n'est utilisé que 58 p. 100 de la force dépensée. (D'après la loi de *Faraday*, on obtient avec 1 ampère 0,337 gr. d'aluminium par heure. D'après la théorie, il faut pour la préparation de 1 kilogr. d'aluminium par heure :

$$4,55 \text{ volts} \times \frac{1000}{0,337} \text{ ampères} = 4,55 \text{ volts} \times 2967,4 \text{ ampères.}$$

Mais on consomme en réalité :

$$650 \text{ V. C.} \times 35,4 \text{ chev.}$$

La quantité utilisée de la force réellement consommée est donc :

$$\frac{4,55 \text{ volts} \times 2967,4 \text{ amp.}}{650 \text{ V. C.} \times 35,4 \text{ chev.}} = 0,58.)$$

Suivant *Hampe*, on utilise une aussi faible quantité de la force consommée, surtout parce qu'une partie de l'aluminium séparé est redissoute à l'état naissant par les fluorures.

Borchers ⁶, se basant sur ses propres expériences, admet que, lors de l'électrolyse d'une solution d'oxyde d'aluminium dans des sels haloïdes fondus (des métaux alcalins, des métaux alcalino-terreux et de l'aluminium lui-même), avec une tension dans le bain de 9 à 10 volts et une densité de courant de 25 000 ampères par mètre carré de surface de cathode, il se sépare 2/3 de kilogr. de métal par 24 chevaux-heures électriques.

¹ Brevet anglais n° 10057 de 1887.

² *Traité d'électrometallurgie*, p. 162.

³ *Oesterr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen*, 1893, p. 491.

⁴ *Comptes rendus*, 1890 et 1891.

⁵ *Dammer, Chem. Technologie*, t. II, p. 225.

⁶ *Traité d'électrometallurgie*, p. 174.

Pour l'électrolyse directe de l'alumine, *Brand*¹, s'appuyant sur l'hypothèse, qu'à Neuhausen on obtient par heure avec une force de 1 cheval (650 V. C.) 20 gr. d'aluminium, calcule que la quantité de force utilisée est égale à 13,4 p. 100. Les 86,6 p. 100 restant de la force consommée sont en majeure partie transformés en chaleur par suite des résistances à surmonter.

Dans le procédé de *Kleiner-Fiertz*², on se sert de l'arc voltaïque pour fondre les fluorures doubles de l'aluminium (fluorures doubles alcalins) dans lesquels l'alumine est dissoute et les décomposer. Les vases de fusion ou de décomposition

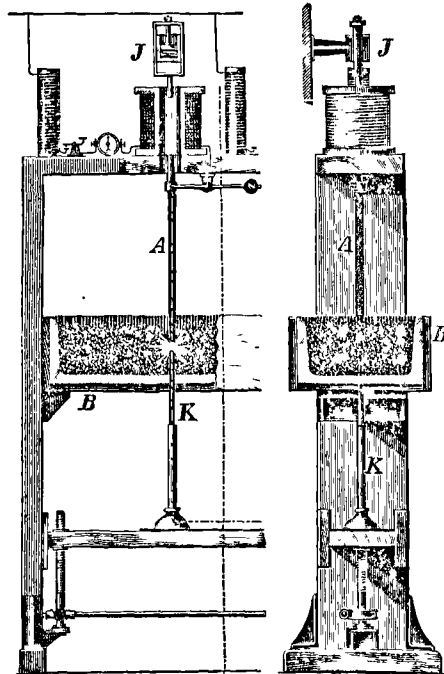


Fig. 369.

Fig. 370.

Appareil de Kleiner-Fiertz pour la préparation de l'aluminium par décomposition des fluorures doubles au moyen de l'arc voltaïque.

sont garnis de bauxite ou d'argile. La disposition de l'appareil est mise en évidence par les figures 369 et 370³. B est le vase de fusion et de décomposition, rempli de cryolithe fondue et revêtu de bauxite ou d'argile. A est l'anode, K la cathode. Les deux électrodes sont mobiles. Le mouvement de l'anode est réglé au moyen d'un levier équilibré et d'un solénoïde; ce dernier est relié à un piston plongeant dans un liquide et limitant ses mouvements. L'aluminium est séparé par le courant à l'électrode négative. L'électrolyte se renouvelle en empruntant de l'alumine au revêtement du vase.

¹ Dammer. *Chem. Technologie*, t. II, p. 226.

² Brevet allemand n° 42022, de 1886.

³ Borchers, *Traité d'électrometallurgie*, p. 147.

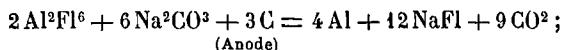
Comme on l'a déjà dit, l'arc électrique est couteux et son action est limitée à un petit espace. Les masses fondues forment facilement des croûtes sur la matière froide, de sorte que l'on ne peut que très difficilement obtenir un travail régulier. C'est pour cela que le procédé ne semble pas avoir été adopté définitivement.

Préparation de l'aluminium avec des mélanges fondus de fluorure ou d'oxyfluorure d'aluminium et de carbonates alcalins.

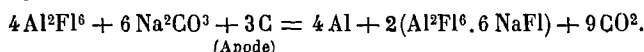
*Grabau*¹ soumet à l'électrolyse un mélange fondu de fluorure (ou d'oxyfluorure) d'aluminium et de carbonate de sodium ou de potassium et il obtient, outre l'aluminium, des fluorures alcalins ou de la cryolithe. La fusion et la décomposition du mélange doivent être produites à l'aide de l'arc voltaïque. On fond d'abord de la cryolithe dans le vase de fusion et de décomposition et ensuite on introduit dans le bain un mélange de fluorure d'aluminium et de carbonate sodique. L'anode est en charbon ; la cathode est faite d'un métal (le plus convenable est l'aluminium). Pendant l'électrolyse, de l'aluminium se sépare à la cathode, tandis que de l'acide carbonique se dégage à l'anode. Ce gaz provient partie de l'oxydation de l'anode par les masses fondues, partie de l'action du fluorure d'aluminium sur le carbonate sodique. Au lieu du fluorure d'aluminium, on peut aussi employer l'oxyfluorure facile à préparer.

Les proportions suivant lesquelles doivent être mélangés le fluorure ou l'oxyfluorure d'aluminium d'une part et les carbonates alcalins d'autre part varient suivant que l'on veut obtenir comme produits secondaires du fluorure d'aluminium ou de la cryolithe.

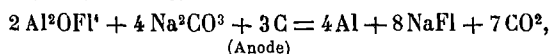
En se servant de *fluorure d'aluminium*, le processus chimique, si c'est du *fluorure de sodium* que l'on veut obtenir comme produit secondaire, peut être représenté par l'équation :



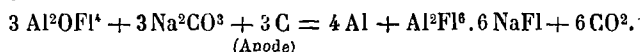
si l'on veut obtenir de la cryolithe comme produit secondaire, il est représenté par l'équation :



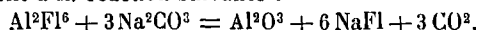
En employant de l'*oxyfluorure d'aluminium* (Al^2OF^4), le processus chimique, si c'est du fluorure de sodium que l'on veut obtenir comme produit secondaire, se passe de la manière suivante :



tandis que, si l'on veut avoir de la cryolithe comme produit secondaire, il a lieu comme suit :



*Borchers*² pense que le vif dégagement d'acide carbonique qui se produit lorsqu'on fond un mélange de fluorure d'aluminium et de carbonates alcalins est dû probablement à la réaction suivante :



¹ Brevet allemand n° 62851 de 1891.

² *Traité d'électrometallurgie*, p. 171.

L'électrolyte serait, d'après cela, une solution d'oxyde d'aluminium dans des fluorures alcalins.

On indique comme avantages de ce procédé la grande pureté de l'aluminium obtenu, due à l'emploi de matières exemptes de fer et de silicium, faciles à préparer, et l'obtention de cryolithe comme produit secondaire.

Suivant *Borchers*¹, l'emploi de l'arc voltaïque présente les inconvénients qui ont été mentionnés précédemment à propos du procédé de *Kleiner-Fiertz*.

Le procédé, qui en petit donne de très bons résultats, serait en usage à Trotha, près Halle. Mais actuellement, il n'a point encore été livré au commerce de l'aluminium obtenu par ce procédé.

Pour préparer du fluorure d'aluminium pur, qui est absolument indispensable pour l'extraction d'aluminium pur, ainsi que pour préparer du fluorure d'aluminium sans fer, *Grabau* a indiqué les procédés suivants :

Pour la préparation du *fluorure d'aluminium pur*², on traite un léger excès d'argile calcinée pulvérisée, aussi pauvre que possible en fer, par de l'acide fluorhydrique à 12 p. 100, ou de l'acide hydrofluosilicique de concentration correspondante. Lorsqu'on emploie de l'acide fluorhydrique, il faut par refroidissement maintenir la température à 95°, tandis que lorsqu'on se sert d'acide hydrofluosilicique, la réaction doit être favorisée par chauffage.

Dès que la masse est devenue neutre, ce qui est le cas au bout de quelques minutes, le liquide, qui maintenant se compose de fluorure d'aluminium, est séparé, par filtration à une température moyenne, d'avec le résidu (qui consiste en acide silicique hydraté et argile décomposée). En lavant le résidu à l'eau bouillante, on retire la solution de chlorure d'aluminium qu'il retenait encore. D'après ce procédé, on utiliserait pour la formation du fluorure d'aluminium 95 p. 100 de l'acide fluorhydrique employé³.

Pour préparer du *fluorure d'aluminium exempt de fer*⁴, on traite d'abord la solution de fluorure d'aluminium contenant du fer par l'hydrogène sulfuré, afin de séparer le plomb, l'arsenic et les autres métaux précipitables par ce réactif et de réduire le peroxyde de fer en protoxyde. (Cette réduction est nécessaire parce que autrement du fluorure de fer passerait dans les cristaux de fluorure d'aluminium qui seront ultérieurement préparés.)

La solution séparée du résidu par filtration est acidifiée (afin d'empêcher la précipitation de sulfure de fer lors du refroidissement subséquent) et ensuite refroidie dans des vases en tôle d'aluminium. Du fluorure d'aluminium s'en sépare alors à l'état d'hydrate et cristallisé (Al^2F_6 , 18 H²O). La cristallisation est terminée lorsque la température, qui s'élève au moment où elle commence, a été abaissée à 0° par un refroidissement ininterrompu. La masse est maintenant séparée à l'aide d'appareils centrifuges en eau-mère et cristaux; ces derniers sont lavés par clairçage à l'eau glacée.

Préparation de l'aluminium avec des solutions de sulfure d'aluminium dans des chlorures alcalins.

La préparation de l'aluminium avec son sulfure, qui serait actuellement en

¹ *Traité d'électrometallurgie*, p. 148.

² Brevet allemand n° 69791.

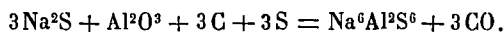
³ *Zeitschrift für angew. Chemie*, 1893, p. 462.

⁴ Brevet allemand n° 70455.

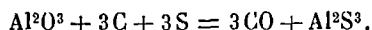
usage à Neuhausen, en Suisse, a été indiquée par *Bucherer*, de Cleveland, et par l'*Aluminium-Industrie-Actien-Gesellschaft*, de Neuhausen.

Bucherer, de Cleveland (Ohio, Etats-Unis de l'Amérique du Nord)¹, emploie le sulfure d'aluminium sous la forme de sulfures doubles avec les alcalis ou les terres alcalines. Ces combinaisons sont soumises à l'électrolyse après avoir été dissoutes dans un bain de chlorures ou de fluorures alcalins ou alcalino-terreux fondus ou des mélanges de ces sels. Les meilleurs dissolvants sont le chlorure de sodium ou le chlorure de potassium ou un mélange de ces chlorures. Les sulfures doubles en question pourraient être préparés plus facilement et à moins de frais que le sulfure d'aluminium et ils donneraient un aluminium très pur. Lors de l'électrolyse, qui exige un courant de tension relativement faible, l'aluminium se sépare à la cathode.

Pour préparer, d'après *Bucherer*, les sulfures doubles de l'aluminium, on chauffe de l'oxyde ou de l'hydroxyde d'aluminium avec des sulfures ou des polysulfures alcalins ou alcalino-terreux et un excès de soufre et de charbon. La réaction aurait lieu de la manière suivante :



Bucherer prépare du sulfure d'aluminium pur en faisant agir pendant longtemps des vapeurs de soufre sur un mélange d'oxyde d'aluminium et de charbon chauffé au rouge blanc dans une cornue d'argile. Le processus chimique se passerait d'après l'équation suivante :



Le procédé de l'*Aluminium-Industrie-Gesellschaft, de Neuhausen*², consiste à électrolyser le sulfure d'aluminium (Al^2S^3) seul ou dans un bain de chlorures ou de fluorures alcalins ou alcalino-terreux. L'électrolyte peut être fondu et maintenu à l'état liquide aussi bien à l'aide de chaleur extérieure que par la chaleur du courant. Si le sulfure d'ammonium dissous dans du chlorure de potassium ou de sodium est fondu et maintenu liquide pendant l'électrolyse dans un vase chauffé extérieurement, un courant dont la tension s'élève dans le bain à 2,5-3 volts devrait suffire pour la décomposition du sulfure d'aluminium, tandis qu'en fondant l'électrolyte et le maintenant à l'état liquide par la chaleur du courant une tension de 5 volts devrait être nécessaire.

Le vase le plus convenable pour l'électrolyse est une caisse en fonte ou en fer doux, pourvue intérieurement d'un revêtement en charbon. L'aluminium se sépare à la cathode, le soufre à l'anode. Le bain lui-même doit empêcher l'oxydation du sulfure ; cependant, si l'on veut procéder avec une certitude complète, on fait passer sur les masses fondues un courant de gaz réducteurs.

Dans ce procédé, ni le revêtement, ni les électrodes en charbon plongeant dans les masses fondues ne sont attaqués, parce que la température du bain n'est pas assez élevée pour que le soufre séparé puisse se combiner avec le carbone. Par suite de cette circonstance, l'aluminium se sépare dans un état de pureté très grande.

Ce procédé offre encore d'autres avantages : Une intensité de courant relativement faible suffit pour la décomposition du sulfure d'aluminium ; on n'a pas à craindre les courts-circuits, parce que l'aluminium est spécifiquement plus lourd

¹ Brevet allemand n° 63995 du 18 novembre 1890.

² Brevet allemand n° 68909 du 18 novembre 1890.

que l'électrolyte et que par suite de cela il tombe rapidement au fond du bain ; on peut recueillir et utiliser les vapeurs de soufre dégagées à l'anode.

Le mode d'application du procédé est tenu secret.

L'usine de Neuhausen préparerait actuellement par jour avec une force de 5 000 chevaux 2 000 kilogr. d'aluminium. Le procédé par réduction directe de l'alumine aurait été abandonné dans cette usine.

*Borchers*¹ fait remarquer relativement à ce procédé que la préparation du sulfure d'aluminium d'après les méthodes actuelles est trop coûteuse, parce que ces méthodes exigent de l'alumine pure, de laquelle l'aluminium peut être séparé directement par électrolyse. En outre, la préparation du sulfure d'aluminium par chauffage d'alumine, de charbon et de soufre exige une très grande dépense de chaleur.

Si l'on pouvait préparer du sulfure d'aluminium à un prix suffisamment bas, ce procédé d'extraction de l'aluminium serait certainement le meilleur.

Préparation d'alliages d'aluminium.

Jusque dans ces derniers temps, on a beaucoup employé pour la préparation directe d'alliages de l'aluminium le procédé des frères *Cowles* et celui d'*Héroult*. Mais depuis que l'on est parvenu à préparer de l'aluminium sur une grande échelle par voie électrométallurgique, l'usage de ces procédés s'est beaucoup restreint, parce que l'on a trouvé plus avantageux de préparer les alliages en question en fondant l'aluminium avec les métaux que l'on désire allier avec lui.

Les frères *Cowles*, de Cleveland, dans l'Ohio (Etats-Unis de l'Amérique du Nord), ont fait connaître leur procédé en 1884². Il consiste à soumettre à l'action du courant électrique un mélange d'alumine et de charbon et à allier au moment de sa mise en liberté l'aluminium ainsi réduit avec un autre métal. La température nécessaire pour la réduction de l'aluminium est obtenue ici au moyen du courant, par suite de la résistance qu'offre le mélange de charbon et d'alumine au passage de l'électricité. Comme on l'a déjà dit précédemment (p. 611), les avis sont partagés relativement à la cause de la séparation de l'aluminium. Suivant *Borchers*, la réduction doit avoir lieu uniquement par l'action du charbon sur l'alumine à la température produite par le courant, tandis que suivant d'autres opinions l'alumine est électrolysée par le courant. Les frères *Cowles* pensent que dans le processus il n'y a ni réduction de l'alumine par le charbon ni décomposition électrolytique de celle-ci, mais qu'à la haute température à laquelle on opère il se produit une dissociation de l'alumine.

La disposition de l'appareil de *Cowles* est mise en évidence par les figures 371 et 372³, dont la première est une coupe longitudinale et la seconde une coupe transversale de cet appareil. Le four consiste en une caisse rectangulaire dont les parois et la sole sont en briques réfractaires. EE sont les électrodes. Celles-ci sont des faisceaux formés chacun de neuf baguettes de charbon de 30 mm. de diamètre et qui sont fixés dans des gaines métalliques MM, coulées autour d'eux. Ces dernières sont en fer, lorsqu'on veut préparer du ferro-aluminium, ou en cuivre lorsqu'il s'agit d'obtenir du bronze d'aluminium. A la partie supérieure des gaines sont fixées des baguettes de cuivre K, au moyen desquelles les élec-

¹ *Traité d'électrometallurgie*, p. 173.

² Brevet américain (Etats-Unis) n° 319795.

³ *Borchers, Traité d'électrometallurgie*, p. 117 ; *Industries*, t. CXV, 1888, p. 237.

trodes sont mises en communication avec les câbles conducteurs du courant L. Dans ce but, il y a en V une pièce intermédiaire en cuivre, dans laquelle d'une part pénètrent les extrémités coniques des baguettes de cuivre et d'autre part sont serrées les extrémités du câble en fil de cuivre L. RR sont des tubes inclinés en fonte, dans lesquels les électrodes peuvent au moyen de la vis S être animés d'un mouvement de va et vient. Les baguettes de charbon ne représentent à proprement parler que des résistances du circuit, puisque lorsqu'on ferme celui-ci elles deviennent d'abord rouges par suite de la résistance qu'elles offrent au passage du courant et transmettent ensuite leur chaleur au mélange de charbon,

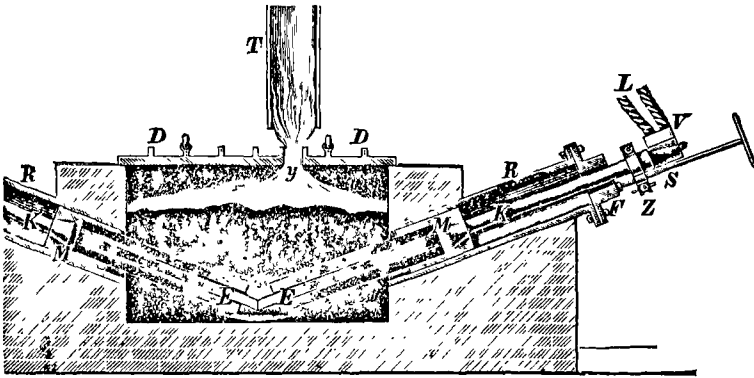


Fig. 371. — Four de Cowles pour la préparation des alliages d'aluminium ; coupe longitudinale.

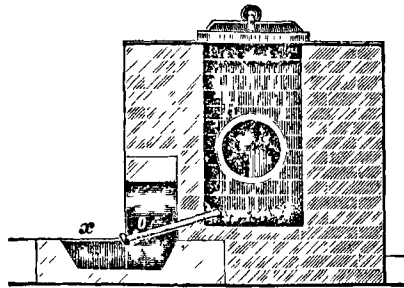


Fig. 372. — Four de Cowles ; coupe transversale.

d'alumine et de métal qui les entoure. D est le couvercle en fonte de l'appareil. Le gaz oxyde de carbone formé par l'oxydation du charbon se dégage, par l'ouverture *y* dont le couvercle est muni, dans le tube T, qui est en communication avec une chambre à poussières, dans laquelle est recueillie l'alumine entraînée. *o* est le trou de coulée pour l'évacuation de l'alliage fondu dans le creuset α .

Un four a environ 1 m. 50 de longueur.

Les différents fours sont établis les uns à côté des autres et réunis dans un massif, comme le montre la figure 373¹. Cette figure représente une partie de l'installation, depuis longtemps abandonnée, de la *Cowles Syndicate Company*.

¹ Borchers, *Traité d'électrometallurgie*, p. 117 ; *Industries*, t. CXV, 1888, p. 237. ·

Le courant, qui était produit à l'aide d'une dynamo *Crompton* (de 400 chevaux), avait une tension de 60 volts et une intensité de 6 000 ampères. Le courant était conduit par des tiges de cuivre k et k' , occupant toute la longueur de l'atelier, l'une au-dessus du côté antérieur de la série des fours, l'autre au-dessus du côté postérieur ; ces tiges communiquaient avec des câbles en fils de cuivre w , par l'intermédiaire des pinces x également en cuivre. L'extrémité supérieure de ces dernières était munie de poulies qui roulaient sur les tiges k et k' . Les câbles w étaient introduits dans l'extrémité inférieure des pinces, où ils étaient serrés. Ils étaient également à leur extrémité inférieure maintenus au moyen de pinces, qui de leur côté étaient reliées aux électrodes comme il a été dit précédemment.

Il n'y avait jamais qu'un seul four en activité ; pendant ce temps, les autres se refroidissaient ou étaient chargés ou vidés.

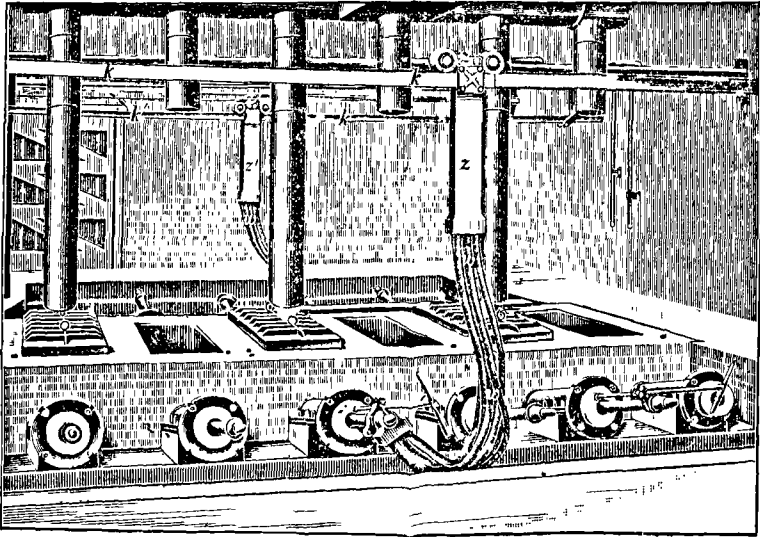


Fig. 373. — Atelier de fabrication des alliages d'aluminium d'après le procédé Cowles.

Le travail est conduit de la manière suivante : Sur la sole du four, on dépose d'abord une couche de charbon de bois de l'épaisseur de la main. Afin de l'empêcher de s'agglomérer, le charbon a été préalablement humecté avec un lait de chaux, puis desséché. On introduit ensuite les électrodes. Maintenant, on place dans le four un cadre en tôle et on remplit l'espace qu'il limite avec un mélange d'alumine (bauxite, corindon, émeri), de charbon de bois et du métal, auquel l'aluminium doit être allié. Ces matières doivent être à l'état de fines particules. (On a aussi employé le métal sous forme de baguettes placées en croix dans le four ou perpendiculairement à son grand axe.) L'espace entre le cadre en tôle et les parois latérales du four est garni de charbon de bois et le cadre est ensuite retiré. Après avoir jeté dans le four encore quelques morceaux de charbon de cornue, afin d'établir un pont pour le courant et rempli l'espace resté vide avec du charbon de bois, on met le couvercle en place et on fait passer le courant. Le commencement de la réduction de l'alumine est indiqué par le dégagement d'une

fumée blanche. L'aluminium séparé se réunit au métal fondu, avec lequel il doit former un alliage. Ce dernier se rassemble sur le fond du four et est écoulé après le traitement d'une charge. Indépendamment de l'alliage, il se forme une sorte de scorie, qui se compose d'un mélange intime d'alliage et de charbon. Elle est pulvérisée, puis lavée et la partie métallique ainsi séparée est ajoutée à une nouvelle charge. L'oxygène de l'alumine forme avec le charbon de l'oxyde de carbone. Ce dernier se dégage par l'ouverture du couvercle et il est conduit par un tube dans des chambres à poussières, où se dépose l'alumine entraînée.

On reconnaît que l'opération est terminée à la cessation du dégagement de la vapeur blanche. La réduction dure une heure. Le four est maintenant mis hors circuit et à sa place un autre est mis immédiatement en circuit. La teneur en aluminium des alliages s'élève à 15-53 p. 100. Ils sont amenés à la teneur en aluminium ou en le métal qu'ils contiennent déjà par fusion avec ce dernier. Ainsi, par exemple, on donne au bronze d'aluminium la teneur nécessaire en ce dernier métal (1,25 ou 2,05, 5, 7,05, 10 p. 100), en le fondant avec du cuivre ¹.

Dans l'usine de la *Cowles Syndicate Company*, on préparait par jour, à l'aide de la dynamo *Crompton* de 400 chevaux mentionnée précédemment, laquelle fournissait un courant de 60 volts et 5 000 à 6 000 ampères, 750 à 1 000 kilogr. de ferro-aluminium ou de bronze d'aluminium avec 15 à 17 p. 100 d'aluminium. La dépense de force nécessaire pour la préparation de 1 kilogr. d'aluminium se serait élevée en moyenne à 50 chevaux-heure. On admet que la dépense de force, qui oscille entre les limites de 53,5 et 25 chevaux-heure, est égale à 40 chevaux-heure en moyenne ². Théoriquement, il ne faudrait pour la préparation de 1 kilogr. d'aluminium (à l'état de bronze) que 8,87 chevaux. La force est par suite très incomplètement utilisée. Cela doit être dû à ce qu'il se reforme de l'alumine. La fumée blanche qui se dégage pendant l'opération serait de l'alumine reformée, qui aurait pris naissance par l'action de vapeurs d'aluminium sur du gaz oxyde de carbone dans les parties plus froides du four.

Dans l'usine des frères *Cowles*, à Lockport (État de New-York)³, où la force hydraulique dont on dispose s'élève à 1 200 chevaux, on peut produire par jour 2 à 3 tonnes de bronze d'aluminium. Les parois des vases à décomposition sont garnies de charbon de bois qui est mélangé de chaux, afin de l'empêcher de se transformer, sous l'influence du courant, en graphite, corps qui est un bon conducteur de la chaleur et de l'électricité.

Procédé d'Héroult.

Le procédé d'*Héroult* consiste non seulement à fondre, mais encore à décomposer l'alumine au moyen du courant électrique et à combiner, au moment de sa mise en liberté, l'aluminium séparé avec le métal à allier avec lui. Ce dernier forme à l'état fondu la cathode, tandis que l'anode se compose d'un faisceau de baguettes de charbon. L'alumine fondue à l'aide du courant forme l'électrolyte.

Le procédé et les appareils employés pour sa mise en pratique ont déjà été décrits précédemment (voy. p. 623).

Le procédé d'*Héroult* était ou est encore en usage dans les usines de l'*Aluminiumindustrie-Aktiengesellschaft*, de Neuhausen, en Suisse. Dans ces usines, la

¹ Borchers, *Traité d'électrometallurgie*, p. 116.

² Dammer, *Chem. Technologie*, t. II, p. 222.

³ *Ch. v. Hahn, Zeitschr. für Elektrotechnik*, 1895, p. 479.

force nécessaire pour actionner les dynamos est empruntée à la chute du Rhin, avec laquelle sont mises en mouvement deux turbines de 600 chevaux, une turbine de 300 et quatre anciennes turbines de chacune 150 chevaux. Les trois grandes turbines ont au-dessus d'elles sur le même axe les machines électrodynamiques. Les deux dynamos qui sont actionnées chacune par une turbine de 600 chevaux, fournissent, avec 150 rotations par minute, un courant de 14 000 ampères, avec une tension de 50 volts. Elles servent pour la réduction de l'alumine. La dynamo qui est actionnée par la turbine de 300 chevaux sert pour l'excitation du champ magnétique muni de 24 pôles, pour l'éclairage, ainsi que pour actionner différentes autres machines. Les anciennes turbines sont des appareils auxiliaires.

Avec les dispositifs dont il vient d'être question, on peut préparer par jour 3 tonnes de bronze d'aluminium avec une teneur en ce dernier métal égale à 10 p. 100.

TABLE ALPHABÉTIQUE

A

- Abzugs stannifères, composition et traitement, 405.
- Acide antimonique, 416.
- Acide arsénieux, 453, fabrication, 460, purification, 467, extraction des résidus de l'industrie des couleurs de goudron, 473.
- Acide arsénieux brut, 460, 467.
- vitreux, 460, 468.
 - arsénique, 454.
 - méta-antimonique, 416.
 - méta-arsénique, 454.
 - méta-stannique, 368.
 - pyro-arsénique, 454.
 - stannique, 368.
 - sulfhydrique, préparation avec les gaz de grillage, 77.
- Acide sulfuroux liquide, préparation avec les gaz de grillage, 71.
- Affinerie de Francfort-sur-le-Main, extraction du platine à, 598.
- Aire de liquation, 400.
- de raffinage, 400.
- Alberti, four à mercure, 301.
- Allen, extraction du nickel, 562.
- Alliages de l'aluminium, 607; préparation, 636, d'après Cowles, 636, d'après Héroult, 639.
- Alliages de l'antimoine, 418.
- du bismuth, 345.
 - de l'étain, 369.
 - de Lichtenberg, 345.
 - de Lipowitz, 345.
 - du mercure, 243.
 - de Newton, 345.
 - du nickel, 484.
 - de Rose, 345.
 - de Wood, 345.
 - du zinc, 11.
- Allonges (zinc), 89.
- Altenberg, extraction de l'étain à, 395.
- Altenau, traitement des scories nickelifères à, 547.
- Aludels, 356.
- Alumine, 605; préparation, 613, 615, 625.
- Aluminium, extraction, 610. Par voie sèche, 612, procédés de Deville, 613, de Deville-Castner, 615, de Netto, 617, de Grabau, 618.
- Par voie électrométallurgique, 620; avec des solutions d'aluminium dans des sels halogénés fondus des métaux alcalins, des métaux alcalino-terreux et de l'aluminium lui-même, 625, appareils de Borchers, 627, de Kiliani, 629, procédés de Ch. Hall, 629, de J.-H. Hall, 630, de Minet, 631, de Kleiner-Fiertz, 623; avec des mélanges fondus de fluorure ou d'oxyfluorure d'aluminium et de carbonates alcalins, 633, procédé de Grabau, 633; avec des solutions de sulfure d'aluminium dans des chlorures alcalins, 634, procédés de Borchers, 635, de l'Aluminiumindustrie Gesellschaft, 635.
- Aluminium, propriétés physiques, 602, propriétés chimiques, 604, combinaisons, 605, alliages, 607, matières premières de sa fabrication, 608 (bauxite, 608, cryolithe, 609, sulfate d'alumine, 609, corindon, 610, émeri, 610).
- Amalgame (argent amalgamé), 244.
- Amalgames, 243.
- André, extraction du nickel, 562.
- Anhydride antimonique, 416.
- arsénieux, 454.
 - stannique, 368.
 - sulfurique, préparation avec les gaz de grillage, 71.
- Annabergite, 486.
- Antimoine, extraction, 420. Par voie sèche, 420: Traitement de l'antimoine sulfuré pour antimoine cru, 420, liquation en fours à creusets, 421, en fours à tubes, 423, en fours à réverbère, 425; — traitement de l'antimoine sulfuré ou de l'antimoine cru pour antimoine métallique, 426, par grillage et réduction, 427, grillage de l'antimoine sulfuré, 427, grillage oxydant normal, 429, grillage volatilisant, 430, réduction du minerai grillé, 432, en fours à réverbère, 432, en fours à cuve, 435, en fours à creusets, 437; par précipitation, 437. Extraction par voie humide, 447, par voie électrométallurgique, 447.
- Antimoine, extraction de produits métallurgiques, 441.
- Antimoine, propriétés physiques, 413, propriétés chimiques, 414, combinaisons, 414, alliages, 418, minerais 418, raffinage, 441.

Antimoine blanc, 419.
 — brut, 440.
 — cru, 420; composition, 426.
 — électrolytique, 450.
 — natif, 419.
 — oxydé, 419.
 — oxydé sulfuré, 419.
 — oxydé terreux, 419.
 — raffiné, 446.
 — rouge, 419.
 — sulfuré, 418; grillage, 427.
 Antimoniate d'oxyde d'antimoine, 415.
 Antimonite, 418.
 Araud, extraction du nickel, 552.
 Argent amalgamé, 244.
 Argiles, composition, 86.
 Arséniate de cobalt, 586.
 Arsenic, extraction, 457, par voie sèche, 457, par voie électrométallurgique, 459.
 Arsenic, propriétés physiques, 452, propriétés chimiques, 452, combinaisons, 453, minerais, 453.
 Arsenic natif, 455.
 — noir, 455.
 Arséniure d'étain, 369.
 Asbolane, 573.
 Ashcroft, extraction du zinc, 211.
 Azotate de bismuth, 344.
 Azotate d'étain, 369.
 Azolite de cobalt et de potassium, 573.

B

Ballons (zinc) 89, de Bugdoll, 135, de Hawel, 135, de Mielchen, 135, de Palm, 135, de Recha, 134, de Steger, 136.
 Banca, extraction de l'étain à, 391, 396.
 Barille, 370.
 Bas-foyer de Joplin, 226.
 Basse et Selve, extraction du nickel, 564.
 Bauxite, 603, 608, composition, 609.
 Béatson, extraction de l'étain, 411.
 Bébiérite, 574.
 Bertha spelter, 176.
 Bichlorure d'étain, 369.
 — de mercure, 242.
 Biewend, extraction du zinc au four à cuve, 184.
 Binon et Grandfils, four à zinc, 196.
 Bioxyde d'étain, 368.
 Bismuth, extraction, 346. Par voie sèche, 347; des minerais qui le contiennent à l'état natif, 348, par ressuage, 348, par fusion complète, 350; du bismuth sulfuré, 351; des minerais qui le contiennent à l'état d'oxyde ou d'oxysels, 352; de produits métallurgiques, 353, de mattes, 353, d'alliages, 353. Par voie humide, 354, de minerais, 355, de produits métallurgiques, 355. Par voie électrométallurgique, 358.
 Bismuth, propriétés physiques, 341, propriétés chimiques, 342, combinaisons, 342, alliages, 345, minerais, 346.
 Bismuth, raffinage, 361, par voie sèche, 361, par voie humide, 364.
 Bismuth natif, 346.
 — oxydé, 346.
 — sulfuré, 346.
 Bismuthine, 346.

Bisulfure d'arsenic, 454.
 — d'étain, 369.
 Blanc de zinc, 217, fabrication aux usines de Lehigh, 218, à South Belléhem, 225.
 Blas et Miest, électrométallurgie du zinc, 206.
 Blende, 12; grillage, 29, 34; en tas et en stalles, 35, en fours à cuve, 36, 37; en fours à réverbère, 38, 39, 43, 44, 49, 50.
 Bleu d'azur, 583.
 — à poudrer, 585.
 — Thénard, 587.
 Bolas, 258.
 Borchers, extraction de l'aluminium, 635, de l'antimoine, 448, du bismuth, 359, de l'étain, 410, du zinc, 200, 216; réduction de l'alumine par le charbon, 612.
 Borgnet, four à zinc, 110.
 Brackelberg, extraction du zinc au four à réverbère, 185.
 Breithauptite, 486.
 Bronze de cobalt, 87.
 Brown, four de grillage, 47.
 Brunton, four de grillage, 378, 463.
 Bucherer, extraction de l'aluminium, 635.
 Bugdoll, ballon de, 135.
 Burghardt, extraction de l'étain, 409.
 Bustamente, four à mercure, 255.

C

Cadmie de fourneau, 170.
 Cadmium, extraction, 233; par voie sèche, 233, dans la Haute-Silésie, 233, en Belgique, 235; par voie humide, 236; par voie électrométallurgique, 238.
 Cadmium, propriétés physiques, 231, propriétés chimiques, 231, combinaisons, 231, matières premières de son extraction, 232.
 Cadmium sulfuré, 230.
 Calamine, calcination, 19, en tas et en stalles, 19, en fours à cuve, 20, en fours à cuve à flamme, 11, en fours à réverbère, 22, 23, 27, 28.
 Calamine blanche, 13.
 — de fourneau, 170.
 — ordinaire, 13.
 — rouge, 13.
 — siliceuse, 13.
 Calcination de la calamine (voyez Calamine).
 Calomel, 242.
 Canadian Copper Cy, extraction du nickel à la, 507, 520, 565.
 Cannon City, traitement des minerais de plomb zincifère à, 228.
 Carbonate de zinc, 10.
 Carbure d'aluminium, 606.
 Cassel et Kjellin, extraction du zinc, 205.
 Cassitérite, 369.
 Cendre d'étain, 367.
 — de pyrite, extraction du zinc de la, 209.
 — de zinc, 176.
 Cervanite, 419.
 China, 258.
 Chloantite, 486.
 Chlorure d'aluminium, 606.
 — — et de sodium, 606, 613, 616.
 Chlorure d'arsenic, 455.
 — de bismuth, 343.

Chlorure de zinc, 11.
 Christophe, extraction du nickel, 552, 559.
 Cinabre, 244.
 — artificiel, préparation, 338.
 — vert, 585.
 Cinnabarite, 244.
 Cobalt et combinaisons de cobalt, extraction, 574. Préparation du sesquioxyde de cobalt, 575, dans la fabrique de couleurs bleues Editha, 576, à Oberschlema, 577, au Petit-Quévilly (d'après le procédé Herrenschildt), 577; procédé de Stahl, 579, de Sack, 581, de Vortmann, 581. — Préparation du cobalt métallique, 582. — Préparation du smalt, 583, d'autres combinaisons de cobalt, 586 (phosphate et arséniate de cobalt, 586, bronze de cobalt, 586, outremer de cobalt ou bleu Thénard, 587, vert de Rinmann, 587).
 Cobalt, propriétés physiques, 572, propriétés chimiques, 572, combinaisons, 572, minerais, 573.
 Cobalt arséniaté, 574.
 — arsénical, 573.
 — gris, 573.
 — à mouches, 455.
 — oxydé noir, 573.
 — sulfaté, 574.
 — sulfuré, 573.
 Cobaltamines, 573.
 Cobaltine, 573.
 Coccinite, 247.
 Combinaisons de cobalt (voyez Cobalt).
 Condensateurs à mercure, 253; à zinc, 128, de Dagner, 130, de Kleemann, 129.
 Corindon, 605, 610.
 Cowles, extraction d'alliages d'aluminium, 622, 636.
 Crasses d'étain, 399, 404.
 — zincifères, 176.
 Creusets à zinc anglais, 94.
 Cryolithe, 609.
 Cuivre gris mercurifère, 248.
 Czermak, four à mercure, 303.

D

Dagner, condenseur à zinc, 130.
 Debray, extraction du platine, 593.
 Déchets de fer-blanc, extraction de l'étain des, 407, 410.
 Deville, extraction de l'aluminium, 613, 621.
 — extraction du platine, 593.
 Deville-Castner, extraction de l'aluminium, 615.
 Deville et Debray, four en chaux, 593.
 Diaspore, 605.
 Dixon, extraction du nickel, 552.
 Dobschau, extraction du nickel à, 535, 538, 542, 545, 559.

E

Ecumes de perchage, 401, 404.
 Editha (fabrique de couleurs bleues), préparation du sesquioxyde de cobalt à, 576.
 Emeri, 605, 610.
 Emmens, extraction du nickel, 549.
 Epines de liquation, 400, 401, 404.
 Eponge de platine, 596.
 — de zinc, 191.

Erythrite, 574.
 Eschel, 585.
 Etain, extraction, 371. Par voie sèche, 371; de l'étain oxydé ou cassitérite, 371, élimination des éléments nuisibles de l'étain oxydé, 372; grillage, 373, en fours à laboratoire fixe, 374, à laboratoire partiellement mobile, 576, à laboratoire mobile, 378; élimination du tungstène des minerais grillés, 380; réduction de l'étain oxydé, 381, en fours à réverbère, 383, en fours à cuve, 387. Extraction de l'étain de produits intermédiaires ou de déchets, 397, de scories, 397, d'alliages d'étain et de fer, 399, de fumées et de cadmics, 399, des crasses, 404, des déchets du raffinage, 404. — Par voie humide, 407, des déchets de fer-blanc, 407. — Par voie électrométallurgique, 409.
 Etain, propriétés physiques, 366, propriétés chimiques, 367, combinaisons, 368, alliages, 369, minerais, 369.
 Etain en balles, 400.
 — en blocs, 402.
 — de bois, 371.
 — brut, 400.
 — de cendres, 404.
 — en grains, 402.
 — en larmes, 402.
 — de lavage, 370.
 — d'œuvre, 400.
 — oxydé, 369; grillage, 373, réduction, 381.
 — pyriteux, 371.
 — raffiné, 402.
 — en rouleaux, 400.
 — sulfuré, 371.
 Exeli, four à mercure, 265, 303.
 Exilèle, 419.

F

Farine d'arsenic, 466.
 Fer arsénical, 456.
 Ferraris, four à griller la blende, 26.
 Fiedler, condenseur à mercure, 270.
 Fleitmann, raffinage du nickel, 569, 571.
 Fleurs d'antimoine, 419.
 — d'arsenic, 466.
 Flossen, 400.
 Fluorure d'aluminium, 606, 618, 633.
 Four à acide arsénieux, 461.
 — de Binon et Grandfils (zinc), 96.
 Fours à calciner la calamine, 20; à cuve, 20, 21, 22; à réverbère, 23, 27, 28.
 Four en chaux de Deville et Debray, 591.
 — à chemise d'eau de Sudbury (nickel), 501.
 — à cuire les mouffes à zinc, 127, les tubes à zinc, 104.
 Fours de Flechner (nickel), 335, 341.
 Fours à griller l'antimoine sulfuré, 429, 431; — la blende, 36, fours à cuve, 36, 37, à réverbère, 38, 39, 43, 44, 49, 50, à réverbère et à mouffes combinés, 56, à mouffes, 60, 67, 70; — l'étain oxydé, 374, 376, 378; — les speiss de nickel, 544.
 Four hongrois (nickel), 539.
 Fours de liquation (voy. Liquation).
 Fours à mercure, 252; de Bustamente ou à aludels, 255, d'Idria, 260, d'Exeli, 265, de Langet, 273, de Gascue et Rodriguez, 277, de Knox, 284, de Hüttner et Scott, 285, à gran-

zita, 286, à terras, 292, de Livermore, 294, de Livermore-Oyarzabal, 297, à cascades d'Itria, 298, d'Alberti, 301, à pelletage continu blindés, 303, de Hübner, 307, de Novak, 312, de Patera, 314, de Rodriguez, 315; à flamme à cuve, 252, 255, à cuve, 253, 306, à moules, 263, 313, à réverbère, 253, 301.

Fours à raffiner l'antimoine, 443, le zinc, 171.

Fours à réduire l'antimoine sulfuré grillé, 432, 435, 437; — l'étain oxydé, 382, fours à réverbère, 383, à cuve, 337, d'Altenberg, 389, de Grapen, 391, de Banca, 391, de Vlandeerden, 391, chinois, 391, de Perak, 393; le protoxyde de nickel, 528, 529; — les speiss de nickel, 565.

Fours de ressuage (bismuth), 348, 349.
— à smalt, 584.
— de Wetherill, 218.

Fours à zinc, 90, anglais, 94, belges, 90, 106, carinthiens, 90, silésiens, 92, 134, belges-silésiens, 140, 143, 144, 145; de Lyuen, 186; de Steger, 188.

Franklinite, 14.

Franz, four à mercure, 260.

G

Garniérite, 486; traitement pour nickel, 530.

Gascue et Rodriguez, four à mercure, 277.

Gaz de grillage, procédés pour les rendre inoffensifs, 50, pour les utiliser, 71.

Genthite, 487.

Gersdorffite, 486.

Gerstenofer, four à griller la blende, 37.

Grabau, extraction de l'aluminium, 618, 633.

Graisse de stupp, 330.

Granzita, 284.

Greenockite, 232.

Grillagé de l'antimoine sulfuré, 429, oxydant, 429, volatilissant, 430; de la blende (voy. Blende); de l'étain oxydé, 373; des minerais de nickel sulfurés, 493, en tas, 496, en stalles, 497, en fours à cuve, 495, 497.

Grillo de Wetherill, 219.

Grillo, four de grillage, 62.

Gris de zinc, 178.

Günther, four de liquation, 350.

Gutensohn, extraction de l'étain, 411.

H

Haas, four de grillage, 67.

Hæhner, four à mercure, 307.

Hall Ch., extraction de l'aluminium, 629.

Hall J. B., extraction de l'aluminium, 630.

Hamborn, préparation d'acide sulfureux liquide à, 72.

Hard heat, 404.

Harmet, extraction du zinc au four à cuve, 183.

Hasenclever, four de grillage, 63, 70.

Hasenclever-Helbig, four de grillage, 56.

Hauzeur, four à zinc, 114.

Hawel, ballon à zinc, 135.

Hebetine, 13.

Hegeler et Matthiessen, four de grillage, 69.

Heinzerling, extraction du zinc, 206.

Hémimorphite, 13.

Hempel, extraction du zinc au four à cuve, 180.

Heraeus, extraction du platine, 597.

Héroult, extraction d'alliages d'aluminium 636, 639.

Herrenschmidt, extraction du nickel, 553; préparation du sesquioxyde de cobalt, 577.

Hocking-Oxland, four de grillage, 378.

Holland, extraction de l'iridium, 607.

Hultner et Scott, four à mercure, 285.

Hydrargillite, 605.

Hydrate de protoxyde de nickel, 478.

Hydrogène antimoné, 414.
— arsénié, 455.

Hydroxyde d'aluminium, 605.

Hydrozincite, 13.

I

Itria, four à cascades d', 298; four à flamme à cuve d', 260, usine à mercure d', 331.

Idrialite, 245.

Iridium, 600.

Iridosmine, 600.

Isabellenhütte, extraction du nickel à, 556.

J

Joplin, traitement des minerais de plomb zincifères à, 226.

Juliushütte, fabrication du sulfate de zinc à, 228.

K

Kamiensky, extraction du nickel, 551.

Keith, extraction de l'étain, 410.

Kilian, extraction de l'aluminium, 629, du zinc, 192, 207.

Kleemann, condenseur, 129.

Kleiner-Fiertz, extraction de l'aluminium, 623.

Knox, four à mercure, 281.

Knox-Osborne, condenseur à mercure, 283.

Korallonerz, 245.

Kosmann et Lange, extraction du zinc, 207.

Kupfernickel, 485.

L

Langer, four à mercure, 273.

Langwitz, extraction du zinc au four à cuve, 179.

Larne Harbour, fabrication de l'alumine à, 625.

Laroche, extraction du nickel, 551.

Leogang, extraction du nickel à, 538, 543.

Léopoldi, four à mercure, 260.

Létrange, extraction du zinc, 202.

Leucopyrite, 450.

Liebig et Eichhorn, four de grillage, 60.

Lindemann, extraction du zinc, 204.

Linnéite, 573.

Lipine, préparation d'acide sulfureux liquide à, 72.

Liquation de l'antimoine, 420, en creusets, 421, en tubes, 423, en fours à réverbère, 425, produits de la, 426.

Liquation, extraction du bismuth par liquation, 348.

Livermore, four à mercure, 294.

Livermore-Oyarzabal, 297.

Löllingite, 456.
 Lorenz, extraction du zinc, 217.
 Losonezhütte, extraction du nickel à, 536.
 Loups de fer nickelifères, 512, traitement pour nickel, 548.
 Louyet, extraction du nickel, 550.
 Luckow, extraction du zinc, 201.
 Lyden, condensateur à zinc, 186.

M

Macfarlane, extraction du nickel, 549.
 Malacca, extraction de l'étain à, 391.
 Matte de nickel brute, raffinage, 507, 514, au petit-foyer, 515 (à Dillenburg, 515, Klefva, 517, Ringerick, 517), au four à réverbère, 517 (en Angleterre, 518, à Ringerick, 518), au convertisseur, 518 (à Sudbury, 520, au Havre, 520).
 Matte de nickel cuprifère, raffinage, 525, aux usines Orford, 526; par grillage chlorurant, 527.
 Matthey, extraction du platine, 597.
 Matthiessen et Hegeler, four de grillage, 69; four à zinc, 116.
 Maulding, extraction du nickel à, 542.
 Mercure, extraction des minerais, 248; par voie sèche, 248; par chauffage du cinabre au contact de l'air, 230, en fours à flamme à cuve, 255, en fours à réverbère, 301, en fours à cuve, 306, en fours à mouffles, 313; par chauffage du cinabre avec de la chaux ou du fer à l'abri du contact de l'air, 216. Par voie humide, 336. Par voie électrométallurgique, 337.
 Mercure, extraction des cuivres gris, 336, des produits métallurgiques, 337, de la stupp, 327.
 Mercure, propriétés physiques, 240, propriétés chimiques, 241, combinaisons, 241, alliages, 243, minerais, 244.
 Mercure, alliages de, 243.
 — corcé, 248.
 — hépatique, 245.
 — ioduré, 247.
 — natif, 244.
 — sulfuré, 244.
 — sulfuré bitumineux, 245.
 Métacinabre, 245.
 Métacinnabarite, 245.
 Métal, 258.
 — anglais, 418.
 — de la reine, 418.
 Mielchen, ballon de, 135.
 Millerite, 486.
 Minerais d'antimoine, 418.
 — d'arsenic, 455.
 — de bismuth, 346.
 — de cobalt, 573.
 — d'étain, 369.
 — de mercure, 244.
 — de nickel, 456.
 — de platine, 590.
 — de plomb zincifères, traitement d'après Bartlett, 226.
 Minerais de zinc, 12, préparation préliminaire pour la réduction, 18; broyage, 10; réduction, 80.
 Minet, extraction de l'aluminium, 631.
 Mispickel, 456.

Mitter, condensateur à mercure, 313.
 Montefiori, four à zinc, 169.
 Monteponi, fours pour la calcination de la calamine à, 21; four Ferraris à, 26.
 Moresonite, 486.
 Mort aux mouches, 455.
 Mouffles en magnésie, 188.
 Mouffles à zinc, 85, 91; leur fabrication, 126; four pour leur cuisson, 127.

N

Nahsen, extraction du zinc, 203.
 Nécopyrite, 486.
 Netto, extraction de l'aluminium, 617.
 Nickel, extraction par voie sèche, 488, 489 :
 De minerais, 489. — De combinaisons sulfurées, 489; traitement des minerais pour matte de nickel brute, 492; grillage des minerais, 493, en tas, 496, en stalles, 497, en fours à cuve, 495, 497; fonte des minerais grillés pour matte de nickel brute, 497; en fours à cuve, 500, à Dillenburg, 505, à Klefva, 505, à Sagmyrna, 505, à Ringerick, 506, à Kragerø, 506, à Varollo, 504, à Sudbury, 506, à la Canadian Copper Company, 507; élimination du fer de la matte de nickel brute, 507; traitement de la matte de nickel brute cuprifère pour matte de nickel et de cuivre, 507; traitement de la matte brute pauvre en nickel pour matte de concentration, 508; grillage de la matte brute, 508 (en tas, 508, en stalles, 509, en fours à cuve, 509, en fours à réverbère, 510, en fours à mouffles, 510); fonte de la matte de nickel brute grillée pour matte de cuivre concentrée, 510 (au four à cuve, 510, au four à réverbère, 513); rôissage de la matte de nickel brute, 514; raffinage de la matte de nickel brute, 514, au petit foyer, 515 (à Dillenburg, 515, à Klefva, 517, à Ringerick, 517), au four à réverbère, 517, (en Angleterre, 518, à Ringerick, 518), au convertisseur, 518 (à Sudbury, 520, au Havre, 520); traitement de la matte de nickel brute sans cuivre pour matte de nickel, 521; traitement de la matte de nickel et de cuivre pour alliages de cuivre et de nickel, 521, grillage de la matte de cuivre et de nickel, 521 (à Klefva, 522, à Gladenbach, 522, en Angleterre, 523), réduction de la matte de cuivre et de nickel grillée en alliages de cuivre et de nickel, 523, (à Klefva, 524, à Ringerick, 524, à Victoriahütte, 524, à Aurorahütte, 524); traitement de la matte cuprifère raffinée pour matte de nickel sans cuivre, 525, par fusion avec du sulfate de sodium et du charbon (aux usines Orford), 526, par grillage chlorurant, 527; traitement de la matte de nickel raffinée pour protoxyde de nickel ou nickel brut, 527 (en creusets, 528, en tubes, 528, en mouffles, 529), pour nickel fondu, 529. — De silicates, 530; de la garnierite, 530. — De minerais de nickel arsénifères, 532; traitement des minerais, pour speiss brut, 553; grillage des minerais 533 (à Schlading, 534, à Dobschau, 535, à Lozonezhütte, 536), fonte des minerais pour speiss brut, 536 (à Sangerhausen, 537, à Schlading, 537, à Dobschau, 538, à Leogang,

538) ; traitement du speiss brut pour speiss raffiné, 538, pour nickel brut, 543, grillage à mort, 543 (à Schladming, 544, à Dobschau), 545, réduction du speiss grillé à mort en nickel brut, 545.
 De produits métallurgiques, 546 : des speiss, 546 ; du cuivre brut nickélicifère, 547 ; des scorries nickélicifères, 547 ; des lousps de fer nickélicifères, 548.
 Nickel, extraction d'après Mond, 548.
 Nickel, extraction par voie humide, 448, 549 :
 De minerais, 549 : d'après Emmens, 549, Macfarlane, 549, Ricketts, 550, Richardson, 550, Hermann, 551, Laroche, 551, Rousseau, 551, Kamienski, 551, Araud, 552, Sébillot, 552, Dixou, 552, Allen, 552, Christoffe, 552, Herrenschnidt, 553.
 De produits métallurgiques, 554 : de mattes, 554 (à l'usine de Scopello, 555, à Isabellenhütte, 556, à Vittoriahütte, 556, à Schneckberg, 559, à Saint-Denis, 559) ; de speiss, 559 (à Dobschau, 559, à Saint-Benoit, 560) ; de scorries, 560.
 Nickel, extraction par voie électrométallurgique, 561 ; d'après André, 562, Stahl, 563, Hoepfner, 564, Titus Ulke, 565.
 Nickel, propriétés physiques, 475, propriétés chimiques, 477, réactions chimiques de ses combinaisons, 478, allages, 484, minerais, 485.
 Nickel brut, raffinage, 567, d'après Fleitmann, 569, 174, Garnier, 570, Manhès, 571.
 Nickel-carbonyle, 484, 548.
 Nickeline, 485.
 — blanche, 486.
 — rouge, 485.
 Nikitowka, usine à mercure de, 335.
 Novak, four à mercure, 312.

O

Oberschlema, préparation du sesquioxyde de cobalt à, 577.
 Onofrite, 247.
 Or mussif, 369.
 Orford, usines d', préparation du nickel fondu aux, 529, raffinage de la matte de nickel aux, 526.
 Orpiment, 281, 454.
 — artificiel, 472.
 Osmiure d'iridium, 600.
 Outremer de cobalt, 597.
 Oxland, four à griller la blende, 27.
 Oxyde d'aluminium, 605.
 — d'antimoine, 415.
 — de bismuth, 342.
 — de cobalt, 572.
 — gris, 176.
 — de mercure, 241.
 — de zinc, 5.
 Oxyfluorure d'aluminium, 633.

P

Palm, ballon de, 135.
 Patera, four à mercure, 314.
 Pauschen, 400.

Pausch-Heerd, 400.
 Pearce, four annulaire de grillage, 46.
 Pentachlorure d'antimoine, 416.
 Pentasulfure d'antimoine, 418.
 — d'arsenic, 455.
 Pérak, extraction de l'étain, à, 393, 397.
 Perchage, 401.
 Perchlorure d'antimoine, 416.
 Petit-Quévilly, extraction du nickel au, 553, préparation du sesquioxyde de cobalt au, 577.
 Phosphate de cobalt, 586.
 Phosphure d'étain, 369.
 Pimélite, 487.
 Plate powder, 418.
 Platine, extraction, 592. Par voie sèche, d'après Deville et Debray, 593. — Par voie humide, 596, d'après Wollaston, 596, Heraeus, 597, Matthey, 597, Wyott, 597 ; à l'affinerie de Francfort-sur-le-Main, 598. — Par voie électrométallurgique, 599.
 Platine, propriétés physiques, 588, propriétés chimiques, 589, combinaisons, 589, minerais, 590.
 Platine brut, composition, 591.
 — natif, 590.
 Plattner, traitement des abzugs stannifères, 405 ; four de liquation, 348.
 Plomb antimonial, 406.
 — stanneux, 405.
 — — de scorie, 406.
 Poling, 401.
 Potée d'étain, 367.
 Poussière de zinc, 167, 176.
 Presse à stupp, 327.
 Procédé Bartlett, 226.
 Produits métallurgiques antimonifères, 441, bismuthifères, 346, 353, cobaltifères, 574, mercurifères, 248, 337, nickélicifères, 488, 546, zincifères, 14, 167.
 Protochlorure d'antimoine, 416.
 — d'étain, 369.
 — de mercure, 242, 248.
 — de nickel, 479.
 Protosulfure d'étain, 369.
 — de nickel, 479.
 Protoxyde de cobalt, 572.
 — d'étain, 368.
 — de nickel, 478 ; réduction, 527, dans des creusets, 528, des tubes, 528, des mouffes, 528 ; en nickel fondu, 529.

Pyrite arsénicale, 456.

Pyrostilbite, 419.

R

Raffinage de l'acide arsénieux, 467.
 Raffinage de l'antimoine, 441, en fours à creusets, 442, en fours à réverbère, 443.
 Raffinage de l'étain, 400, par liquation, 400, d'après le procédé anglais, 401, par filtration, 402.
 Raffinage de la matte de nickel brute, 507 (voy. Matte de nickel brute).
 Raffinage de la matte de nickel cuprifère, 525 (voy. Matte de nickel cuprifère).
 Raffinage du nickel, 567.
 — des speiss de cobalt, 538
 — du vermillon, 339.

Raffinage du zinc, 470.
 Réalgar, 454, 456, 470.
 Recha, ballon de, 134.
 Récipients à zinc, 89, 105, 128.
 Réduction de l'étain oxydé, 381; en fours à réverbère, 383 (en Angleterre, 383, 386, en Australie, 383, 387, en France, 383, 387, en Californie, 383, 387, à Tostedt, 383, 387); en fours à cuve, 387 (à Allenberg, 388, à Granpen, 391, à Banca, 391, à Malacca, 391).
 Réduction du protoxyde de nickel, 478.
 — des minerais de zinc, 80.
 Régule d'antimoine, 420.
 Requeibro, 258.
 Ressuage (voy. Liqueur).
 Rewdanskite, 487.
 Richardson, extraction du nickel, 550.
 Ricketts, extraction du nickel, 550.
 Rodriguez, four à mercure, 315.
 Rösing, extraction du zinc, 213.
 Ross et Welter, four à griller la blende, 44.
 Rousseau, extraction du nickel, 551.
 Rubis d'arsenic, 470.

S

Sable d'étain, 370.
 Sack, préparation du sesquioxyde de cobalt, 581.
 Safflor, 586.
 Safré, 586.
 Saigern, 400.
 Saint-Benoît, extraction du nickel à, 560.
 Sandarac, 470.
 Saphir, 605.
 Schladming, extraction du nickel à, 534, 537, 544.
 Schneeberg, extraction du nickel à, 559.
 Scories d'étain, 386, 393, 397.
 — de l'étoile, 446.
 — de raffinage (antimoine), 446.
 Sel de Schlippe, 418.
 Sénarmonite, 419.
 Sesquioxyde de cobalt, 570, préparation, 573 (voy. Cobalt).
 Sesquioxyde de nickel, 478.
 Siemens et Halske, extraction du zinc, 205.
 Silicate de nickel, 484.
 — de zinc, 10.
 Siliciure d'aluminium, 607.
 Smalt, 583, 585.
 Smaltine, 573.
 Smithsonite, 13.
 Solutions de cuivre, préparation avec les gaz de grillage, 79.
 Sophienhütte, préparation du sulfate de zinc à, 228.
 Soufre, préparation avec les gaz de grillage, 77.
 Soufre doré d'antimoine, 418.
 South-Belléhem, préparation du blanc de zinc à, 225.
 Speiss, 455.
 — de nickel, 481, 532.
 — — raffinage, 538.
 Sperrylite, 590.
 Sphalérite, 12.
 Spiegeleisen, 218, 226.
 Stahl, extraction de l'oxyde de cobalt, 577; extraction du nickel, 503; grillage chlorurant des minerais de zinc, 191.

Steger, ballon de, 136.
 — mouffles en magnésie, 188.
 Sternschlacke, 440.
 Stibine, 418.
 Stibnite, 418.
 Stupp, 248, 323.
 — composition, 324.
 — presse à, 327.
 — traitement pour mercure, 327.
 Sublimé corrosif, 242.
 Sudbury, traitement des minerais de nickel à, 520.
 Sulfate d'aluminium, 609.
 — de cobalt, 571.
 — d'étain, 369.
 — de nickel, 483.
 — de sodium, préparation avec les gaz de grillage, 77.
 Sulfate de zinc, 11; fabrication, 228.
 Sulfure d'aluminium, 634.
 — de bismuth, 344.
 — de cobalt, 571.
 — de mercure, 212.
 — de zinc, 8.

T

Table de liqueur, 400.
 — de raffinage, 400.
 Tartrate d'antimoine et de potassium, 418.
 Tartre stibié, 418.
 Tétroxyde d'antimoine, 415.
 Tierras, 284.
 Tossing, 400, 404, 402.
 Tour à poison, 465.
 Trichlorure d'antimoine, 416.
 Trichopyrite, 486.
 Trioxyde d'antimoine, 415.
 Trisulfure d'antimoine, 417.
 — d'arsenic, 281, 454.
 Tubes à zinc horizontaux, 85, 90, 101, fabrication, 103, four pour leur cuisson, 104; verticaux, 96.
 Tungstène, séparation de l'étain oxydé, 380.
 Turbine de Hempel, 181.

U

Ulke, extraction du nickel, 565.
 Ullmannite, 486.

V

Vacisco, 258.
 Valentinite, 419.
 Vases pour la réduction des minerais de zinc, 85, creusets, 85, 94, mouffles, 85, 124, tubes, 85, 110.
 Vermillon, 339.
 Verre d'antimoine, 416, 418.
 — blanc, 468.
 — jaune d'arsenic, 472.
 — rouge d'arsenic, 454, 470.
 Vert de Rinmann, 585.
 — de zinc, 585.
 Vortmann, préparation du sesquioxyde de cobalt, 581.
 Vortmann et Spitzer, extraction de l'étain, 410.

W

Willemite, 13.
 Wocheinite, 609.
 Wollaston, extraction du platine, 594.
 Wyott, extraction du platine, 597.

Z

Zinc, extraction par voie sèche, 15 : De minerais, 115 ; préparation préliminaire des minerais, 18 ; broyage, 18 ; calcination de la calamine, 19 ; grillage de la blende, 29 ; réduction des minerais, 80 ; préparation du mélange pour la réduction, 83 ; méthode belge, 100. exemples, 121 ; méthode silésienne, 124, exemples, 158 ; méthode anglaise, 95.
 De produits métallurgiques, 167.
 En fours à cuve, 178, d'après Hempel, 180, Harmet, 183, Bicwend, 184 ; en fours à réverbère, 185.
 Zinc, extraction par voie électrométallurgique, 191, d'après Luckow, 201, Létrange, 202, Nahsen, 203, Lindemann, 204, Siemens et Halske, 205, Cassel et Kjellin, 205, Heinzer-

ling, 206, Blas et Miest, 206, Kosmann et Lange, 207, Kiliani, 207, Hoepfner, 208, Ashcroft, 211, Rosing, 213, Borchers, 216, Lorenz, 217.
 Zinc, extraction par voie sèche et voie humide combinées, 189.
 Zinc, extraction des cendres de pyrite, 209, de minerais de plomb et d'argent zincifères, 210, d'alliages, 213.
 Zinc, propriétés physiques, 1, propriétés chimiques, 4, réactions chimiques de ses combinaisons, 5, alliages, 11, minerais, 12 ; influence des métaux étrangers sur ses propriétés physiques, 2 ; purification ou raffinage, 15, 170.
 Zinc brut, 171.
 — carbonaté, 13.
 — de fond, 174, 176.
 — d'œuvre, 171.
 — oxydé rouge, 13.
 — raffiné, composition, 173.
 — silicaté, 13.
 — spongieux, 191.
 Zincite, 13.
 Zinconise, 13.

CATALOGUE DE LIVRES
SUR
LA MÉTALLURGIE ET LA CHIMIE

PUBLIÉS PAR
LA LIBRAIRIE POLYTECHNIQUE BAUDRY ET C^{ie}
15, RUE DES SAINTS-PÈRES, A PARIS

Le catalogue est envoyé franco sur demande.

Métallurgie du fer.

Manuel théorique et pratique de la métallurgie du fer, par A. LEDBUR, professeur de métallurgie à l'école des mines de Freiberg (Saxe), traduit de l'allemand par BARBARY DE LANGLADE, ancien élève de l'École Polytechnique, ingénieur civil des mines, maître de forges; revu et annoté par F. VALTON, ingénieur civil des mines, ancien chef de service des hauts fourneaux et aciéries de Terre-Noire. 2 volumes grand in-8°, avec 350 figures dans le texte, reliés 45 fr.

Métallurgie de l'acier.

La métallurgie de l'acier, par HENRY MARION HOWE, professeur à Boston (États-Unis), traduit par OCTAVE HOCK, ingénieur aux usines à tubes de la Société d'Escaut et Meuse, à Anzin, ancien chef de service des Aciéries d'Isbergues. 1 volume in-4°, avec de nombreuses figures dans le texte, relié 75 fr.

Métallurgie : Cuivre, plomb, argent et or.

Traité théorique et pratique de métallurgie : Cuivre, plomb, argent et or, par C. SCHNABEL, professeur de métallurgie et de chimie technologique à l'Académie des mines de Clausthal (Harz), traduit de l'allemand par le D^r L. GAUTIER. 1 volume grand in-8°, avec 586 figures dans le texte, relié 40 fr.

Traité de Métallurgie (tome second de Schnabel).

Traité théorique et pratique de métallurgie : Zinc, cadmium, mercure, bismuth, étain, antimoine, arsenic, nickel, cobalt, platine, aluminium, par C. SCHNABEL, professeur de métallurgie et de chimie technologique à l'Académie des Mines de Clausthal (Harz), traduit de l'allemand par le D^r L. Gautier. 1 volume grand in-8° avec 373 figures dans le texte, relié 30 fr.

Métallurgie.

Principes de la fabrication du fer et de l'acier, par sir J. LOWTHIAN BELL, traduit de l'anglais par HALLOPEAU, professeur à l'École centrale. 1 volume grand in-8°, avec 7 planches hors texte 45 fr.

Métallurgie.

Album du cours de métallurgie professé à l'École centrale des arts et manufactures, par JORDAN, ingénieur d'usines métallurgiques, professeur à l'École centrale. 1 atlas de 140 planches in-folio, cotées et à l'échelle, et un volume grand in-8° 80 fr.

Métallurgie.

Traité complet de métallurgie, comprenant l'art d'extraire les métaux de leurs minerais et de les adapter aux divers usages de l'industrie, par PENCY, professeur à l'École des mines de Londres. Traduit avec l'autorisation et sous les auspices de l'auteur, avec introduction, notes et appendices, par A.-E. PETITGANO et A. RONNA, ingénieurs. 5 volumes grand in-8°, avec de nombreuses gravures 75 fr.
Chaque volume se vend séparément. 48 fr.

Métallurgie.

Traité théorique et pratique de la métallurgie du fer, comprenant la fabrication de la fonte, du fer, de l'acier et du fer blanc, à l'usage des savants, des ingénieurs et des Ecoles spéciales, par C.-E. JULLIEN, ancien ingénieur du Creusot, de l'usine de Montataire et des aciéries de Pézin, Gaudet et C^{ie}. 1 volume et 1 atlas in-4^o, de 52 planches doubles 36 fr.

Métallurgie.

Cours de métallurgie professé à l'Ecole des mines de Saint-Etienne, par URBAIN LE VERRIER, ingénieur des mines.

Première partie : Métallurgie des métaux autres que le fer, comprenant la métallurgie du plomb, du cuivre, du zinc, de l'étain, de l'antimoine et du bismuth, du nickel et du cobalt, du mercure, de l'argent, de l'or et du platine. 1 volume in-4^o, avec 43 planches 18 fr.

Deuxième partie : Métallurgie générale. 1 volume in-4^o avec 36 planches. 25 fr.

Troisième partie : Métallurgie de la fonte. 1 volume in-4^o avec 17 planches 18 fr.

Electrometallurgie.

Traité d'electrometallurgie. Magnésium, lithium, glucinium, sodium, potassium, calcium, aluminium, cerium, lanthane, didyme, cuivre, argent, or, zinc, cadmium, mercure, étain, plomb, bismuth, antimoine, chrome, manganèse, fer, nickel, cobalt, platine, etc., par W. BONCRENS, professeur à l'école de métallurgie de Duisburg, traduit d'après la deuxième édition allemande, par le D^r L. GAUTIER. 1 volume grand in-8^o, avec 198 figures dans le texte, relié 25 fr.

Métallurgie : cuivre, argent et or.

Extraction du cuivre, de l'argent et de l'or par la voie humide, par CH. DEFRANCE, ingénieur civil. 1 volume in-8^o, avec figures dans le texte, relié 10 fr.

Alliages de cuivre et de zinc.

Recherches sur les alliages de cuivre et de zinc, par GEORGES CHARPY, ancien élève de l'Ecole polytechnique, docteur ès sciences, avec 11 figures dans le texte, 4 planches en phototypie et de nombreux tableaux. Ce mémoire a paru dans la livraison de février 1896 du *Bulletin de la Société d'Encouragement*. Prix de la livraison. 5 fr.

Préparation des minerais.

Traité pratique de la préparation des minerais, manuel à l'usage des praticiens et des ingénieurs des mines, par C. LINKENBACH, ingénieur des usines à plomb argentifère d'Ems, traduit de l'allemand par H. COURTROT, ingénieur des mines. 1 volume grand in-8^o avec 24 planches, relié. 30 fr.

Grillage des minerais.

Traité théorique des procédés métallurgiques de grillage, par PLATTNER (traduit de l'allemand), annoté et augmenté par ALPHONSE FÉTIS. 1 volume in-8^o avec planches 12 fr.

Trempe de l'acier.

Théorie et pratique de la trempe de l'acier, par FRIDOLIN REISER, directeur de l'aciérie de Kapfenberg ; 2^e édition, traduit de l'allemand par BARBARY DE LANGLADE, ancien élève de l'Ecole polytechnique, ingénieur civil des mines, maître de forges. 1 volume in-8^o, relié. 7 fr. 50

Trempe de l'acier.

Etude sur la trempe de l'acier : Métaux employés, description des appareils, étude des transformations du fer et du carbone, influence de la température de trempe sur les propriétés mécaniques, essais divers, conclusions, par GEORGES CHARPY, ancien élève de l'Ecole polytechnique, docteur ès sciences physiques, avec 29 figures dans le texte et de nombreux tableaux. Ce mémoire a paru dans la livraison de juin 1895 du *Bulletin de la Société d'Encouragement*. Prix de la livraison. 5 fr.

Analyse micrographique des aciers.

Méthode générale pour l'analyse micrographique des aciers au carbone. Opérations préliminaires, méthode générale, constituants primaires des aciers au carbone, séparation micrographique des constituants, examen détaillé de quelques aciers, conclusions, par F. OSMOND ; avec 4 planches en photogravure. Ce mémoire a paru dans la livraison de mai 1895 du *Bulletin de la Société d'Encouragement*. Prix de la livraison. 5 fr.

Hauts fourneaux.

Construction et conduite des hauts fourneaux et fabrication des diverses fontes, par A. DE VATHAIRE, ancien directeur des hauts fourneaux de Bessèges, Saint-Louis, Marnaval, Forges de Champagne et Balaruc. 1 vol. gr. in-8^o, et 1 atlas in-4^o de 16 planches. 18 fr.

Manuel du fondeur.

Manuel du fondeur-mouleur en fer. Etudes : 1^o sur les fontes de moulage ; analyses et mélanges ; 2^o l'installation et le matériel complet d'une fonderie de moyenne importance, pour moulage en pièces mécaniques ; 3^o le moulage en terre ; 4^o le moulage au trousseau en sable ; 5^o le moulage en fonte trempée, par E. MOLLERAT, chef fondeur-mouleur. 1 volume grand in-8^o, avec 69 planches. 15 fr.

L'Art du mouleur.

L'art du mouleur. Manuel pratique pour le moulage des pièces devant être coulées en fonte de fer ou en acier, par A. TESSON, ancien chef d'atelier de fonderie, ancien élève des Ecoles nationales d'arts et métiers. 1 volume grand in-8^o, avec figures dans le texte, relié 20 fr.

Histoire de la chimie.

Histoire de la chimie. I. Histoire des grandes lois chimiques. — II. Histoire des métalloïdes et de leurs principaux composés. — III. Histoire des métaux et de leurs principaux composés. — IV. Histoire de la chimie organique, par R. JAGNAUX. 2 vol. grand in-8^o, contenant plus de 1500 pages. 32 fr.

Aide-mémoire du chimiste.

Aide-mémoire du chimiste. Chimie inorganique, chimie organique, documents chimiques, documents physiques, documents minéralogiques, etc., etc., par R. JAGNAUX. 1 beau volume contenant environ 1000 pages, avec figures dans le texte, solidement relié en maroquin 15 fr.

Vade-Mecum du fabricant de produits chimiques.

Vade-mecum du fabricant de produits chimiques, par le D^r G. LUNGE, professeur de chimie industrielle à l'Ecole Polytechnique fédérale de Zurich, traduit de l'allemand sur la 2^e édition par V. HASSERÖTER et PROST, chimistes industriels. 1 volume in-12, avec figures dans le texte, relié 7 fr. 50

Traité de chimie.

Traité de chimie avec la notation atomique, à l'usage des élèves de l'enseignement primaire supérieur, de l'enseignement secondaire moderne et classique, des candidats aux Ecoles du gouvernement et aux élèves de ces écoles, par LOUIS SERRÈS, ancien élève de l'Ecole Polytechnique, professeur de chimie à l'école municipale supérieure Jean-Baptiste Say. 1 volume in-8^o, avec figures dans le texte. 10 fr.

On vend séparément :

- Première partie : Métalloïdes 3 fr. 50
- Deuxième partie : Métaux 3 fr. 50
- Troisième partie : Chimie organique 3 fr. 50

Chimie appliquée à l'industrie.

Traité de chimie appliquée à l'industrie, par ADOLPHE RENARD, docteur ès sciences, professeur de chimie appliquée à l'Ecole supérieure des sciences de Rouen. 1 volume in-8^o, avec 225 figures dans le texte. 20 fr.

Chimie médicale et pharmaceutique.

Traité de chimie minérale, médicale et pharmaceutique, par le D^r R. HUGUET, professeur de chimie et toxicologie à l'Ecole de médecine et de pharmacie de Clermont-Ferrand, pharmacien en chef des hospices, inspecteur des pharmacies, ex-interne lauréat des hôpitaux de Paris. 2^e édition. 1 volume grand in-8^o de plus de 1000 pages, avec 427 figures dans le texte. 15 fr.

Cours élémentaire de chimie.

Cours élémentaire de chimie professé à la Faculté des sciences de Paris pour les candidats au Certificat d'études physiques, chimiques et naturelles (P. C. N.), par A. JOANNIS. 1 volume in-8^o, avec figures dans le texte 10 fr.

On vend séparément :

- Première partie : Généralités, mécanique chimique, métalloïdes 3 fr. 50
- Deuxième partie : Métaux. 1 fr. 50
- Troisième partie : Chimie organique. 3 fr. 50
- Quatrième partie : Chimie analytique 1 fr. 50

Analyse chimique.

Traité d'analyse chimique des substances commerciales, minérales et organiques, par R. JAGNAUX. 2^e édition. 1 volume grand in-8°, avec figures dans le texte. Relié. 20 fr.

Chimie analytique minérale.

Traité de chimie analytique minérale qualitative et quantitative, par L. L. DE KONINCK, ingénieur honoraire des mines, professeur à l'Université de Liège. 2 volumes gr. in-8°, avec 85 figures dans le texte. 25 fr.

Manipulations chimiques.

Manipulations chimiques qualitatives et quantitatives préparatoires à l'étude systématique de l'analyse, par L. L. DE KONINCK, ingénieur honoraire des mines, professeur à l'Université de Liège. 1 volume in-12, avec figures dans le texte. 2 fr. 50

Dictionnaire d'analyse.

Dictionnaire d'analyse des substances organiques, industrielles et commerciales, par ADOLPHE RENARD, docteur ès sciences, professeur de chimie à l'École supérieure des sciences de Rouen. 1 volume in-8°, avec figures dans le texte. Relié. 10 fr.

Méthodes de travail pour le laboratoire.

Méthodes de travail pour les laboratoires de chimie organique, par le Dr LASSAR COHN, professeur de chimie à l'Université de Königsberg, traduit de l'allemand par E. ACKERMANN, ingénieur civil des mines. 1 vol. in-12, avec figures dans le texte. Relié. 7 fr. 50

Industries du zinc et de l'acide sulfurique.

Manuel de chimie analytique appliquée aux industries du zinc et de l'acide sulfurique, par Eug. PROST, chef des travaux et répétiteur du cours de chimie analytique à l'Université de Liège, et V. HASSREIDTER, chimiste-industriel. 1 volume grand in-8°, avec figures dans le texte. 7 fr. 50

Docimasia.

Docimasia. Traité d'analyse des substances minérales, par RIVOT, ingénieur en chef des mines, professeur de docimasia à l'École des mines de Paris. 2^e édition. 5 volumes grand in-8° 50 fr.

Guide pratique du chimiste métallurgiste et de l'essayeur.

Guide du chimiste métallurgiste et de l'essayeur, par CAMPREDON, directeur du Laboratoire d'analyses métallurgiques et industrielles de Saint-Nazaire. 1 vol. grand in-8°, avec de nombreuses figures dans le texte, relié. 30 fr.

Dosage du soufre.

Dosage du soufre dans les produits de la sidérurgie, par L. CHAMPREDON, chimiste métallurgiste. 1 vol. grand in-8° 7 fr. 50

Eaux minérales de la France.

Les eaux minérales de la France. Etudes chimiques et géologiques entreprises conformément au vœu émis par l'Académie de médecine, sous les auspices du Comité d'hygiène publique de France, par E. JACQUOT, inspecteur général des mines, membre du Comité d'hygiène, et WILLM, professeur de chimie à la Faculté des sciences de Lille. 1 vol. grand in-8°, avec 21 figures dans le texte et une carte 20 fr.

Matières colorantes artificielles.

Traité pratique des matières colorantes artificielles dérivées du goudron de houille, par A.-M. VILLON, ingénieur chimiste. 1 volume grand in-8°, avec figures dans le texte. 20 fr.

Matières colorantes.

Traité des matières colorantes, du blanchiment et de la teinture du coton, suivi du dégommeage et de la teinture de la ramie ou china-glass, par ADOLPHE RENARD, docteur ès sciences physiques, professeur de chimie à l'École supérieure d'industrie de Rouen. 1 vol. in-8°, avec figures dans le texte et un album de 83 échantillons 20 fr.

Traité de la Teinture et de l'Impression.

Traité de la teinture et de l'impression des matières colorantes artificielles ; par J. DÉPIERRE.

Première partie : Les couleurs d'aniline. 1 volume grand in-8° contenant 221 échantillons, tant imprimés que teints, sur soie, laine, coton, cuir, et 12 tableaux, dont 6 avec indication en couleur des réactions caractéristiques, relié. 36 fr.

Deuxième partie : L'alizarine artificielle et ses dérivés. 1 vol. grand in-8° contenant 181 échantillons, tant imprimés que teints, sur coton, jute, etc., 19 planches hors texte et 108 figures, relié. 40 fr.

Troisième partie : Le noir d'aniline, l'indigo naturel, l'indigo artificiel, impression sur laine. 1 volume grand in-8° contenant 176 échantillons, 10 planches hors texte, 51 figures et une carte, relié 35 fr.

Apprêts des tissus de coton.

Traité des apprêts et spécialement des tissus de coton, blancs, teints et imprimés, par J. DÉPIERRE. 1 volume grand in-8° avec 223 gravures dans le texte, 35 planches et 131 échantillons, relié 40 fr.

Fixage des couleurs.

Traité du fixage des couleurs par la vapeur, par JOSEPH DÉPIERRE. 1 vol. grand in-8°, avec 10 planches 10 fr.

Dégraissage. — Blanchiment.

Traité pratique du dégraissage et du blanchiment des tissus, des toiles, des écheveaux de la flotte, etc. ainsi que du nettoyage et du détachage des vêtements et des tentures, par A. GILLER. 1 volume in-8°, avec gravures dans le texte 5 fr.

Machines à laver.

Monographie des machines à laver employées dans le blanchiment, la teinture des fils, écheveaux, chaînes, bobines, le blanchiment et la fabrication des toiles peintes, par JOSEPH DÉPIERRE, 1 volume grand in-8° et atlas de 7 planches 12 fr. 50

Epuration des eaux.

Traité de l'épuration des eaux naturelles et industrielles ; analyse et essais des eaux, inconvénients de l'impureté des eaux, examen des procédés physiques employés à l'épuration des eaux, épuration ou correction chimique, systèmes mixtes, corrections des eaux dans les chaudières, description et examen critique des appareils, épuration des eaux résiduelles, par DELHOTEL. 1 volume grand in-8° avec 147 figures dans le texte, relié. 15 fr.

Epuration des eaux.

N. B. — Les études suivantes ont paru dans le *Portefeuille des machines* et se vendent avec la livraison qui les renferme au prix de 2 fr. la livraison.

Appareil d'épuration et de filtration des eaux, système Pullen. Livraison de décembre 1890 2 fr.

Note sur la filtration mécanique par tissus : filtres Loze et Helcaers, Breiffeld-Danek, Rolikowski, Muller, Bontemps, Philippe, avec une planche. Livraison de juin 1891. 2 fr.

Epuration des eaux destinées à l'alimentation des chaudières à vapeur. Livraison d'août 1893 2 fr.

Traitement des eaux par la chaux, avec une planche. Livraison de mai 1894. 2 fr.

Réchauffeur-épurateur d'eau, système Chevallet. Livraison de juillet 1894. . 2 fr.

Épurateur d'eau d'alimentation, système Durand et C^o, avec une planche. Livraison de décembre 1894. 2 fr.

Note sur l'épurateur Chapsal, pour chaudières. Livraison d'avril 1895 2 fr.

Le filtrage dans l'épuration chimique des eaux. Livraison de mai 1895 des *Annales de la Construction* 2 fr.

Fabrication du gaz.

Traité théorique et pratique de la fabrication du gaz et de ses divers emplois, à l'usage des ingénieurs, directeurs et constructeurs d'usine à gaz par EDMOND BOMAS, ingénieur des arts et manufactures, directeur d'usines à gaz. 1 volume in-8°, avec figures dans le texte, relié 25 fr.

L'Éclairage à Paris.

L'éclairage à Paris. Etude technique des divers modes d'éclairage employés à Paris sur la voie publique, dans les promenades et jardins, dans les monuments, les gares, les théâtres, les grands magasins, etc., et dans les maisons particulières. — Gaz, électricité, pétrole, huile, etc. ; usines et stations centrales, canalisation et appareils d'éclairage ; organisation administrative et commerciale, rapports des Compagnies avec la

ville ; traités et conventions ; calcul de l'éclairage des voies publiques ; prix de revient, par HENRI MARÉCHAL, ingénieur des Ponts et Chaussées et du service municipal de la ville de Paris. 1 volume grand in-8°, avec 221 figures dans le texte, relié . 20 fr.

Générateur à gaz.

Générateur à gaz, système Dowson, pour la fabrication d'un gaz propre au chauffage et à l'emploi dans les moteurs à gaz et plus économique que le gaz d'éclairage, avec une planche. Ce mémoire a paru dans la livraison de janvier 1882 du *Portefeuille des machines*. Prix de la livraison 2 fr.

Fabrication des cuirs.

Traité pratique de la fabrication des cuirs et du travail des peaux. Tannage, corroyage, hongroyage, mégisserie, chamoiserie, parcheminerie, cuirs vernis, maroquins, fourrures, courroies, selles, équipements militaires, harnais, théorie du tannage, statistique des cuirs et des peaux, par VILLON. 1 vol. grand in-8°, contenant 128 figures dans le texte 18 fr.

Emplois chimiques du bois.

Des emplois chimiques du bois dans les arts et l'industrie. Du bois considéré comme combustible, carbonate de potasse, charbon de bois ordinaire, charbon de bois pour poudre, bois torréfié ou charbon roux, charbon moulu, dit charbon de Paris, goudron et ses dérivés, essence de térébenthine et ses dérivés, esprit de bois et ses dérivés, acide pyroigneux et ses dérivés, gaz d'éclairage au bois, tanin (extraits tanniques pour tannerie et teinture), cellulose (pâte chimique et pâte mécanique de bois pour papier), glucose (pour alcool), acide oxalique, par O. PERRI, ingénieur, ancien élève de l'École nationale forestière. 1 volume grand in-8° avec de nombreuses figures dans le texte. 15 fr.

Conservation des bois et des substances alimentaires.

Traité de la conservation des bois, des substances alimentaires et des diverses matières organiques, par PAULET. 1 volume grand in-8°. 9 fr.

Traité de Savonnerie.

Traité pratique de savonnerie. Matières premières, matériel, procédés de fabrication de savons de toute nature, par EDOUARD MORIÈRE, ingénieur chimiste. Ouvrage couronné par la Société industrielle du Nord de la France. 2^e édition complètement remaniée. 1 volume grand in-8° avec 115 figures dans le texte, relié 16 fr.

Vernis et huiles siccatives.

Vernis et huiles siccatives. Vernis volatils et vernis gras ; matières premières, résines, dissolvants, colorants ; huiles siccatives, propriétés et applications ; travail des huiles à chaud et à froid, fabrication, emplois, essais des différents vernis, par ACH. LIVACHE, ingénieur civil des mines. 1 volume in-12, avec figures dans le texte, relié. 10 fr.

Fabrication de la cellulose.

Traité pratique de la fabrication de la cellulose, à l'usage des directeurs techniques et commerciaux des fabriques de papier et de cellulose, des chefs d'atelier et des écoles professionnelles, par MAX SCHUBERT, directeur d'usine, traduit de l'allemand avec notes et additions, par E. BIBAS, ancien élève de l'École Polytechnique, sous-directeur de la Société des Papeteries du Marais et de Sainte-Marie. 1 volume in-12 avec de nombreuses figures dans le texte, relié 10 fr.

Salines.

Appareils d'évaporation économique, système Piccard, de la saline de Salies-du-Salat avec 3 planches. Ce mémoire a paru dans les livraisons d'avril et mai 1885 du *Portefeuille des machines*. Prix de ces deux livraisons 4 fr.