



DE JUSSIEU

---

**ÉVOLUTION**  
DE LA  
**Fabrication de l'acide sulfurique**

par le procédé des chambres de plomb  
dans les dernières années



**L'INDUSTRIE CHIMIQUE**  
H. MOUNIER, Administrateur-Directeur  
8, RUE DE MIROMESNIL, 8  
PARIS-VIII'





**ÉVOLUTION**  
**DE LA**  
**Fabrication de l'Acide sulfurique**  
**par le procédé des chambres de plomb**  
**dans les dernières années**

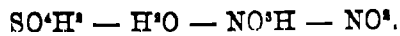
## ERRATA

P. 23, 3<sup>e</sup> §, ajouter: Br. norvégien 36.766 du 21.2.1928.

P. 178, figure 65: Lire Prym au lieu de Pryne.

P. 235, figure 88: Lire tension au lieu de tention.

P. 801, tableau: Lire au-dessus des colonnes:



P. 441: Ajouter en bas de page: (1) Cost Accounting and Cost Estimating for Plants Producing Sulphuric Acid and Acid phosphat B. A. Mc. Kinney, C.P.A. Norfolk, Virginia 1926.

DE JUSSIEU

---

# ÉVOLUTION

DE LA

## Fabrication de l'acide sulfurique

par le procédé des chambres de plomb

dans les dernières années



L'INDUSTRIE CHIMIQUE

8, RUE DE MIROMESNIL, 8

PARIS-VIII<sup>e</sup>



## AVERTISSEMENT DES ÉDITEURS

---

L'ouvrage que nous présentons aujourd'hui est la réunion des articles publiés depuis deux ans sur la fabrication de l'acide sulfurique par le procédé des chambres de plomb dans *L'Industrie Chimique*.

Après avoir édité le travail de M. Henri Braidy sur la fabrication de l'acide sulfurique par le procédé de contact, il nous a semblé qu'il était utile de présenter d'une façon aussi complète l'état actuel de l'ancien procédé des chambres de plomb.

Ici il existait déjà des ouvrages de fond qui nous dispensaient de l'étude historique et théorique, mais depuis la publication de la dernière édition du traité de Lunge, en 1916, il manquait aux industriels et aux chimistes un exposé mettant à jour cet ouvrage classique.

Nous avons jugé tout à fait inutile de publier à nouveau tout ce qui a déjà été écrit aussi bien par Sorel que par Lunge, ces livres faisant partie normalement de la bibliothèque des intéressés à la fabrication de l'acide sulfurique.

Nous nous sommes donc bornés à réunir aussi complètement que possible tout ce qui a été fait de 1916 à fin 1926; l'ampleur qu'a prise ce travail justifiera, croyons-nous, cette limitation.

Nous nous sommes par principe abstenus de prendre parti dans l'appréciation de la valeur des perfectionnements et des procédés nouveaux; la méthode contraire n'eût pas manqué de soulever des discussions dégénéralant trop facilement en polémiques. Par contre nous avons tenu à mettre à la disposition du lecteur toutes nos références bibliographiques et à lui permettre ainsi de compléter son information lorsque l'importance du travail cité ne permettait d'en donner qu'un résumé succinct.

Nous croyons que sous cette forme l'ouvrage est susceptible de rendre d'utiles services à tous ceux qu'intéresse la fabrication de l'acide sulfurique, produit fondamental de toute l'industrie chimique. Au public de nous dire si nous avons pensé juste.

*L'Industrie Chimique.*





# Table systématique des matières

---

AVERTISSEMENT DES EDITEURS.	
AVANT-PROPOS .....	5

## PREMIERE PARTIE

Sources de soufre.....	7, 381
------------------------	--------

## DEUXIEME PARTIE

Sources d'azote nitrique.....	16, 385
-------------------------------	---------

## TROISIEME PARTIE

Production de l'acide sulfureux.....	20, 385
Par le soufre.....	20, 385
Par les sulfures métalliques.....	25, 387
Fours à pyrites.....	28, 394
Fours à blendes.....	37, 398
Par les sulfures alcalino-terreux.....	49, 401
Par les masses d'épuration du gaz.....	56, 404
Procédés divers.....	56

## QUATRIEME PARTIE

Purification du gaz sulfureux.....	58, 404
Épuration physique.....	60, 404
Dépoussiérage mécanique.....	60, 405
Dépoussiérage électrique.....	60, 406
Épuration chimique.....	86, 408
Concentration de l'acide sulfureux.....	88, 408

## CINQUIEME PARTIE

Oxydation de l'acide sulfureux en acide sulfurique....	94, 410
Théorie du procédé des chambres de plomb.....	95, 410
Pratique du procédé des chambres de plomb.....	107, 414
Alimentation en produits nitreux.....	107, 414
Appareillage de réaction.....	111, 414
Récupération des produits nitreux.....	147, 419
Etablissement et fonctionnement des tours.....	154, 421
Appareils mécaniques pour les réactions et l'absorption	186, 425

SIXIEME PARTIE

Purification de l'acide sulfurique.....	190,	426
Purification par moyens physiques.....		191
Purification par moyens chimiques.....		198
Fabrication de l'acide sulfurique pur.....		212

SEPTIEME PARTIE

Concentration de l'acide sulfurique.....	218,	428
Considérations théoriques.....	218,	428
Appareillage industriel de concentration.....	240,	430
Traitement des fumées acides de la concentration de l'acide sulfurique.....	277,	431

HUITIEME PARTIE

Matériaux de construction.....	295,	432
Appareillage accessoire.....	334,	436
Contrôle chimique de la fabrication.....	361,	439
COMPLEMENT .....		384



## AVANT-PROPOS

---

Lorsqu'en 1901 Knietsch fit connaître l'importance industrielle et le degré de perfectionnement auxquels était, à cette époque, arrivé le procédé de contact, il indiqua aussi que la Badische Anilin- und Sodafabrik avait remplacé ses ateliers de fabrication par le procédé des chambres de plomb, par des ateliers de contact. Beaucoup de chimistes crurent alors que les jours de l'ancien procédé étaient comptés.

En fait, il semble bien que les deux procédés coexisteront encore longtemps. Le procédé de contact a l'avantage de pouvoir fournir l'anhydride sulfurique, des oléums et des acides concentrés que ne peut absolument pas donner le procédé des chambres. Mais le développement qu'ont continué à prendre les chambres de plomb depuis 1901, montre bien que pour les acides sulfuriques de faible concentration, et pour la destination desquels une certaine dose d'impuretés n'offre pas d'inconvénients, l'ancien procédé garde jusqu'ici l'avantage.

Le développement de la production a été parallèle pour les deux procédés; il n'est guère possible de fixer exactement la part de chacun; les emplois des diverses qualités d'acide ont augmenté dans toutes les directions. Si, conséquence de la guerre, la création en France, en Angleterre et en Amérique d'industries chimiques organiques est venue offrir des débouchés nouveaux et importants aux acides concentrés, la nécessité impérieuse d'améliorer la production agricole par des apports plus copieux d'engrais chimiques a aussi permis aux acides de concentration moyenne de voir leurs emplois considérablement augmenter.

Pour maintenir le procédé des chambres en état de subsister en parallèle avec le procédé de contact, des progrès importants ont dû être réalisés. On a assisté là, encore une fois, au phéno-

mène qui se produit lorsque deux procédés ou deux fonctions se trouvent en lutte ou en concurrence. Rappelons l'exemple classique de la cuirasse et du canon et celui de la lutte entre l'éclairage par le gaz et l'électricité. On voit alors le procédé le plus ancien qui jusque là n'avait progressé que lentement, évoluer rapidement pour maintenir ses possibilités d'existence. Les exploitants de systèmes de chambres menacés de devoir bouleverser totalement leurs installations, ont dû perfectionner ce procédé pour diminuer le prix de revient de l'acide produit. D'autre part, les nouvelles installations s'inspirant de l'expérience acquise furent établies de façon à réduire le plus possible les immobilisations de capitaux, c'est-à-dire la prime d'amortissement comme élément du prix de revient et les frais d'exploitation.

*L'Industrie Chimique* qui a publié pendant deux ans une étude très complète sur la fabrication de l'acide sulfurique par le procédé de contact (1), se devait de compléter la documentation par un examen général de l'évolution du procédé des chambres dans ces dernières années. Cette sorte de mise au point est d'autant plus intéressante, qu'ici les matières premières sont absolument les mêmes pour les deux procédés et que c'est uniquement la méthode d'oxydation de l'acide sulfureux et les moyens de la réaliser qui, jusqu'à un certain point caractérisent chacun d'eux.

On n'a plus, comme par exemple pour le cas de l'acide nitrique, des points de départ radicalement différents; la lutte entre les deux concurrents est donc plus âpre puisque les possibilités d'avantages pour l'un ou l'autre sont plus restreintes.

Nous diviserons cette étude en huit parties :

- 1° Sources de soufre;
- 2° Sources de l'azote nitrique;
- 3° Production de l'acide sulfureux;
- 4° Purification du gaz sulfureux;
- 5° Oxydation de l'acide sulfureux en acide sulfurique;
- 6° Purification de l'acide sulfurique;
- 7° Concentration de l'acide sulfurique;
- 8° Appareillage auxiliaire et matériaux.

Les premières ne seront développées que dans la mesure où cela paraîtra nécessaire pour compléter les articles précités.

---

(1) H. Braidy : *La fabrication de l'acide sulfurique par le procédé de contact*. Un vol. 16-24 de 302 pages et 94 figures.

## PREMIERE PARTIE

### Sources de Soufre

Les sources de soufre auxquelles puise la fabrication de l'acide sulfurique ont été longtemps le soufre brut, les pyrites, la blende, la galène, les masses d'épuration du gaz, l'hydrogène sulfuré.

Les conditions créées par la guerre et les difficultés économiques de l'après-guerre ont imposé la recherche de nouvelles ressources; on s'est adressé aux sulfates alcalino-terreux, aux gaz des convertisseurs à cuivre, aux scories des hauts-fourneaux, aux eaux ammoniacales des usines à gaz. Nous n'envisagerons que les procédés où le soufre est d'abord transformé en gaz sulfuré.

#### Soufre brut

A l'origine le soufre brut a été la matière première exclusive de la fabrication de l'acide sulfurique, mais les pyrites l'avaient presque totalement supplanté; quelques rares usines en Angleterre et sur le continent continuaient à brûler du soufre pour préparer l'acide dit au soufre.

La mise en exploitation des gisements de la Louisiane et la lutte de prix qui en est résultée pour le soufre de Sicile a reposé sérieusement le problème de l'utilisation du soufre pour la préparation des acides sulfuriques courants.

Voici quelles sont les productions des divers pays :

Année	Etats-Unis	Italie		Japon	Espagne	Chili
		totale	en Sicile			
		(En tonnes)				
1913.....	498.940	385.310	345.550	59.450	7.500	6.650
1918.....	1.375.180	234.300	194.590	64.710	12.740	19.560
1919.....	1.209.620	226.130	181.370	50.630	11.440	18.910
1920.....	1.275.330	263.600	219.840	39.600	12.690	13.340
1921.....	1.809.220	273.870	240.090	36.590	13.550	9.670
1922.....	1.860.300	171.800	137.640	34.650	92.830	2.370 (2)
1923.....	2.068.500	248.920	206.238	31.125 (1)		

(1) Chiffre provisoire.

(2) Exportation.

Jusqu'ici, surtout depuis l'entente intervenue entre les producteurs de soufre américains et italiens (1), il semble bien que pour les pays qui ne sont pas à proximité immédiate des gisements de soufre, la pyrite restera longtemps encore la source de soufre la plus économique. D'ailleurs, sur le continent, l'écart

(1) *L'Industrie Chimique*, 1923, p. 181 et 334.

entre le prix du soufre natif et celui qu'apporte la pyrite est encore tel, que les chimistes s'efforcent de mettre sur pied des procédés de fabrication du soufre en partant de la pyrite ou même d'autres matières premières (masses d'épuration, sulfates naturels). Par contre, dans les régions productrices de soufre, on peut avoir intérêt à l'utiliser pour préparer l'acide sulfureux; il a l'avantage d'exiger des manutentions de matières premières et de résidus moins importantes, un appareillage plus simple, et de fournir du gaz sulfureux très pur (1). Il faut aussi considérer que durant la guerre un certain nombre d'usines anglaises, en raison des difficultés d'obtenir des pyrites, ont fait venir du soufre américain et ces débouchés nouveaux acquis par le soufre n'ont plus été perdus.

Le prix du soufre sur le continent est très fortement conditionné par les frets qui se paient en devises appréciées; le jour où cette situation redeviendra normale, les emplois du soufre prendront certainement un nouveau développement (2).

Le soufre de Sicile peut contenir de très petites quantités d'arsenic et de sélénium; le soufre américain ne contient généralement pas d'arsenic, ni de sélénium, ni de tellure.

En 1917, les emplois des matières premières pour la fabrication de l'acide sulfurique aux Etats-Unis se répartissaient de la façon suivante :

	Poids brut	Soufre pur correspondant	Pourcentages
Soufre .....	483.827 t.	483.500 t.	28.6
Pyrites de fer.....	1.257.138	600.000	36.7
Pyrites cuivreuses...	856.033	250.000	22.2
Blendes .....	736.911	200.000	12.4
Galènes .....	17.380	1.700	0.1

On constate en Amérique une régression continue de la production des pyrites de fer correspondant au développement des emplois du soufre.

Pour l'avenir, il n'est pas interdit de prévoir l'augmentation de ce débouché du soufre en Europe; les avantages techniques de l'emploi du soufre pourraient décider son adoption par les fabricants d'acide sulfurique si l'écart entre les prix unitaires se réduisait. Cette réduction paraît très possible étant donnée l'importance et la puissance des exploitations américaines et la simplicité des procédés d'extraction. L'entente actuelle entre les producteurs américains et italiens a entre autres résultats, celui d'imposer aux uns comme aux autres une réduction de la production pour maintenir les prix, les possibilités d'extraction

(1) *Congrès international de Washington*, vol. II, p. 215.

(2) Voir *La Situation économique et financière*, 1924, n° 18, p. 139.

dépassant notablement la consommation. C'est là un compromis économique anormal quand il existe, non exploitée, une possibilité d'extension de la consommation. D'autre part, les résidus tels que du grillage des pyrites trouvent de plus en plus difficilement leur écoulement dans la métallurgie du fer en raison de leur teneur en cuivre. L'intérêt économique de l'extraction de ce cuivre des résidus pauvres est soumis à des conditions économiques instables (prix du cuivre, frais d'extraction) qui peuvent à certains moments faire perdre à ce minerai de fer une grosse partie de sa valeur et par suite, relever le prix du soufre dans la pyrite.

Les producteurs de pyrite ont d'ailleurs senti la menace et on signalait (1) que l'unité de soufre de pyrites était coté en Amérique à 50 % des prix faits à Londres.

Les prix du soufre brut américain avant la guerre et jusqu'en 1916 étaient en général de 22 \$ fob New-York par tonne de 1.016,05 kg.

On a coté ensuite :

1919 début.....	65-70 \$
1919 milieu.....	32-35
1920 .....	22
1921 début.....	16-20
1921 milieu.....	20-22
1922 .....	18-20

Ajoutons en faveur du soufre, la constance de composition et de titre que l'on ne trouve dans aucune des autres matières premières.

### Pyrites

Durant la guerre, la gêne apportée aux transports des Alliés par la guerre sous-marine, et le blocus pour l'Allemagne, ont imposé l'utilisation de minerais pauvres délaissés autrefois et favorisé le développement de nouvelles mines. L'utilisation des minerais pauvres est peut-être encore intéressante à l'heure actuelle dans les pays producteurs dont le change est fortement déprécié par rapport à l'Espagne, la Suède et la Norvège, mais d'une façon générale on en est revenu à l'achat des pyrites espagnoles et norvégiennes.

Parmi les nouvelles mines, signalons Montecatini en

---

(1) R. F. Bacon et H. S. Davis, *Chem. and Metall. Eng.*, 12 janvier 1921.

Italie (1) et Aljustrel en Portugal; la première particulièrement intéressante par sa facilité de grillage et sa pureté au point de vue arsenic; elle peut concurrencer à cet égard les pyrites françaises de Saint-Bel, les Castillo et San Tolmo espagnoles, les minerais norvégiens et les Hermione grecques.

Voici quelques renseignements statistiques sur les productions, importations et exportations de pyrites de ces dernières années; elles permettront de juger des répercussions qu'ont eu les conditions économiques et industrielles résultant de la guerre et de l'après-guerre.

Productions en tonnes	1913	1916	1917	1918	1919	1920	1921
France .....	311.167				118.703	132.443	
Italie .....	317.334	410.290	500.782	482.060	372.474	321.589	448.600
Portugal .....	391.083				600.000		
Espagne .....	3.258.136	3 089.050			3.000.000		
Grèce .....					120.000		
Suède .....	35.000	97.850	142.660	141.180	108.770	107.326	
Norvège .....	441.291		295.354	332.240	312.930		
Allemagne .....	268.600				381.400	436.300	
Grande-Bretagne .....	11.427	10.481	8.515		7.336	6.659	3.945
Etats-Unis .....	341.338	423.662	462.662	464.494	420.647	310.777	157.118
Canada .....	158.566	209.411	413.698	416.649	177.487	174.745	

Importations en Allemagne:

1913 .....	1.023.952 tonnes
De janvier à juillet 1923 .....	255.052 —

Importations en Angleterre:

Provenances	1914	1916	1917	1918
Norvège .....	106.672	24.639	49.960	112.889
France .....	2.056	7.422	—	—
Portugal .....	73.219	83.506	31.096	28.003
Espagne .....	604.367	819.465	772.585	695.811
Italie .....	7.557	11.923	600	—
Autres pays .....	1.100	3.041	—	—
	794.971	949.996	854.241	836.703

Importations en France:

1913 .....	506.244 tonnes
1922 .....	563.380 — (chiffres
1923 .....	580.000 — provisoires)

Exportations d'Espagne:

Destinations	1913	1920	1922
		(En tonnes)	
Allemagne et Hollande .....	1.051.888	326.816	180.000
France .....	487.212	269.539	120.000
Angleterre .....	627.229	504.814	230.000
Etats-Unis .....	783.504	229.850	37.000
Belgique .....	182.201	66.201	73.000
Danemark .....	12.083	20.465	—
Australie .....	10.158	—	—
Scandinavie .....	31.338	31.187	—
Autres pays .....	138.964	7 329	15.000

(1) *Industrie Chimique*, 1925, p. 525.



Exportations de Norvège :

Destinations'	1913	1920
Belgique .....	26.251	3.200
Allemagne .....	40.892	107.000
Pays-Bas .....	46.773	1.320
Suède .....	89.518	73.700
Autres pays .....	138.134	4.950

Consommation mondiale de pyrites avant la guerre :

Etats-Unis .....	1.300.000 tonnes
Allemagne .....	1.200.000 —
Grande-Bretagne et Irlande.....	810.000 —
France .....	700.000 —
Autres pays.....	2 990.000 —
	<hr/>
	7.000.000 —

Au cours de 1923 un accord international pour 5 ans est intervenu entre les plus grands producteurs de pyrites, Rio Tinto C°, Tharsis C°, Mason & Barry, Mines de Huelva, Orkla, Pena Copper C°, Esperanza C°, Saint-Gobain et Montecatini. pour organiser la vente des pyrites; les répartitions ont été faites sur la base d'une consommation annuelle de 2 millions et demi de tonnes (1).

**Blendes**

L'isolement des usines à zinc et des grillages belges et Nord français durant la guerre a eu pour conséquence l'installation de nouveaux ateliers de grillage en France, en Angleterre et en Espagne. D'une façon générale, les gaz de grillage sont toujours maintenant utilisés à la fabrication de l'acide sulfurique par les procédés des chambres ou de contact. En Amérique l'utilisation du soufre des blendes s'est également généralisée; la production d'acide sulfurique par les blendes est passée de 290.000 tonnes en 1913, à 380.000 tonnes en 1915 et près de 600.000 tonnes en 1917 (en  $\text{SO}^4\text{H}^2$ ); c'est surtout vers le procédé de contact que se développe la production américaine d'acide de blendes. On explique ce fait par la facilité dont disposent les Américains qui grillent à proximité des mines, de constituer des lots homogènes très importants qui leur permettent des traitements plus faciles à régler. On a annoncé récemment que les mines australiennes entraient dans la voie de griller sur place une plus grande partie des minerais de zinc exportés (2).

Le contrat passé entre le Board of Trade et les fondeurs de zinc belge pour la fourniture de concentrés australiens dont l'expiration a lieu en 1925 ne sera pas renouvelé et les produc-

(1) *L'Industrie Chimique*, 1923, p. 355 et 525.

(2) *Industrie Chimique*, 1924, p. 333.

teurs belges ont dû s'assurer leurs approvisionnements futurs en Amérique et au Mexique.

La tendance actuelle aux États-Unis, en Australie et en Espagne, est de faire un premier grillage sur fours mécaniques pour abaisser la teneur en soufre à 5-9 % ce qui représente la partie la plus facile du travail et de terminer la désulfuration à mort sur tables Dwight Lloyd ou Schlippenbach comme pour la galène.

En Allemagne la quantité d'acide sulfurique produite par les blendes n'est pas de beaucoup inférieure à celle obtenue des pyrites. La Belgique produirait 65 % de son acide sulfurique par les blendes.

### Galène

Les conditions ordinaires du grillage de la galène dans les fours à sole tournante et sur les tables d'agglomération donne des gaz sulfureux dont la concentration était jusqu'ici insuffisante pour qu'ils puissent être utilisés aux chambres ou au contact. Il en résulte que des quantités énormes d'acide sont perdues dans l'atmosphère qu'elles polluent et rendent nocive pour la végétation. Depuis quelques années des efforts sont faits pour éviter ces pertes et ces dégâts; d'une part, on cherche à constituer le mélange de grillage (incorporation de pyrites crues) pour obtenir des gaz plus riches; d'autre part, on cherche, comme on le verra par la suite, à réaliser dans le procédé des chambres des conditions permettant d'y traiter des gaz pauvres (2 à 4 %  $\text{SO}_2$ ). Une troisième voie est ouverte dans la sélection des gaz en différents points et dans les diverses phases du grillage.

En Allemagne, les gaz de grillage de la galène sont totalement utilisés pour la fabrication de l'acide sulfurique aussi bien par les chambres de plomb que par le procédé de contact (1).

### Masses d'épuration du gaz (Mélanges Laming épuisés).

L'emploi de cette matière première se développe presque exclusivement en Angleterre en raison de l'existence d'une industrie des produits cyanurés.

Le soufre contenu dans les masses d'épuration ne revient en effet à un prix intéressant que si l'on a d'abord extrait et tiré

---

(1) Description des installations des fonderies de Binsfelder Hammer, *Chem. Ztg* 1917, p. 599 et *Zeits. f. Angew. Chemie* 1917, p. 383 ; Goldmann, *Métall. u. Erz* 1919, t. 16, n° 3, p. 41.

parti des composés ammoniacaux et cyanurés; il serait d'ailleurs barbare de détruire sans profit ces matières azotées en brûlant les masses d'épuration brutes pour obtenir de l'acide sulfureux.

La production française de ces matières est estimée à 25-30.000 tonnes par an (1). Une très faible partie seulement est utilisée industriellement; le reste va directement à l'agriculture.

Divers procédés ont été proposés pour obtenir une meilleure utilisation des masses d'épuration (2); leur description sortirait de notre sujet.

### **Sulfates alcalino-terreux (gypse, kieserite, etc...).**

Le blocus qui privait l'Allemagne des pyrites d'Espagne (importation allemande de pyrites avant la guerre : 10 millions de quintaux dont 8,5 provenaient d'Espagne) l'a obligé à avoir recours à de nouvelles sources de soufre. Les pyrites extraites en Allemagne et en Autriche-Hongrie et les succédanés courants (bisulfate, galène, blendes, soufre, masse d'épuration du gaz) étaient insuffisants à combler le déficit; les importations de Norvège et de Suède étaient elles-mêmes limitées par la difficulté des transports maritimes et la situation financière.

H. Hilbert en France (*B. F.* 389032 du 8-4-1908) et Trey en Russie (3) avaient montré que l'on peut décomposer intégralement le gypse en le chauffant à température suffisante avec de la silice en dégageant le soufre à l'état d'acide sulfureux. Cette idée fut reprise par les Allemands et l'on vit une fois de plus, la grosse industrie allemande donner un exemple de ténacité, de persévérance et de hardiesse financière pour la solution d'un problème industriel difficile, mais d'importance immédiate et d'avenir considérable.

Dès 1915 (4) paraissait une note officielle annonçant la création d'un organisme spécial destiné à assurer l'approvisionnement en acide sulfurique des fabrications d'explosifs; une ordonnance du Conseil d'Empire, surtout destinée à rassurer l'opinion publique, avançait à l'industrie 3,5 millions de marcs

---

(1) P. Wagnet, *Revue des Produits chimiques*, 1921, p. 399.

(2) *D. R. P.* 308107. *E. P.* 21385, 1913. *Chem. Zeit. Rep.* 1915, p. 147. *Zeits. f. Angew. Chemie*, 1918, p. 127.

(3) *Zeits. für Angew. Chemie*, 1909, p. 2375.

(4) *Gazette de Cologne*, n° 1160 du 14 novembre 1915 et *Gazette de Voss* n° 583.

pour la création des nouvelles installations nécessaires. Inutile de dire que cette somme fut insuffisante, et de beaucoup, pour couvrir les frais de mise au point de ce nouveau procédé (1).

Toutes les grandes usines de produits chimiques et les firmes intéressées à l'outillage du grillage (Metallbank entre autres) entreprirent l'étude, mais c'est surtout à la Badische Anilin-und Sodafabrik et aux usines Bayer de Leverkusen que des installations importantes ont été réalisées. La Badische paraît s'être particulièrement attachée à l'obtention du soufre; elle rencontra des difficultés matérielles très graves et la destruction du revêtement des fours dans une installation faite à grands frais près de Heidelberg faillit faire abandonner les essais.

Helbig (2) ayant établi le bilan thermique de la transformation du gypse, de la barytine et de la kieserite avec et sans addition de carbone au four tournant et montré qu'en fabriquant du ciment avec le gypse et l'argile on peut obtenir économiquement le soufre, les efforts furent continués.

Les renseignements sur les résultats économiques obtenus sont très rares; ce qui est certain c'est qu'au point de vue de la guerre, ces procédés ont permis à l'Allemagne de tenir. Les rapports des experts (3) qui purent visiter les usines allemandes après l'armistice, permettent de conclure que les usines Bayer ont mis au point la fabrication du ciment par l'anhydrite et l'argile en obtenant l'acide sulfureux à richesse convenable comme sous-produit. Nous exposerons ce que l'on connaît de ces opérations dans la troisième partie de ce travail.

L'Allemagne est favorisée par ses richesses minérales en anhydrite qui présente l'avantage de ne pas contenir les 20,9 % d'eau qu'apporte le gypse; il est plus que probable que le jour où l'on sera amené en France à aborder ce mode de préparation de l'acide sulfureux, des recherches spéciales dans les régions des salines mettront à jour des gisements d'anhydrite suffisants. Ce point n'est donc pas un obstacle à l'implantation du procédé en France; c'est exclusivement la question économique et en particulier la concurrence allemande qui pourra nous y amener.

---

(1) Voir à ce sujet : *Die Rohstoffversorgung der Deutschen Schwefelsäure Industrie*, par Max Ilgner, Berlin 1913.

(2) *Zeits. für Angew. Chem.*, 1917, p. 325.

(3) P. Janregny, Froment et Stephen, *Technique moderne*, 1918, p. 369; J. Allemand et F. R. Williams, *Journal of the Soc. of Chem. Ind.*, 15 et 30 août 1919.

### Sources diverses

L'utilisation des gaz des convertisseurs à cuivre est naturellement limitée aux usines à cuivre.

Diehl (1) a breveté la récupération du soufre contenu à l'état de sulfure dans la scorie de haut fourneau. Il souffle dans la scorie un courant d'air chaud en quantité telle qu'il se forme un gaz à 2 % de  $\text{SO}^2$  ; il faut observer que la scorie ne se solidifie pas pendant le traitement et que les oxydes métalliques qu'elle renferme ne passent pas à un stade supérieur d'oxydation. On peut introduire en même temps que l'air, des oxydants, par exemple du sulfate de calcium, fortement chauffés ou fondus ; l'acide sulfureux obtenu est exempt d'arsenic.

Poetter, de Dusseldorf, se proposait en 1919 de réaliser une installation d'essai pour extraire le soufre des gaz de fours à coke sous forme d'hydrogène sulfuré. Joh. Behrens (2) fait passer ces gaz sur un charbon spécial qui absorbe l'hydrogène sulfuré et l'acide cyanhydrique et les restitue ensuite sous forme de gaz enrichis.

Des procédés ont été brevetés pour l'enrichissement des gaz pauvres en  $\text{SO}^2$  ; nous les étudierons dans la quatrième partie.

La production de l'acide sulfureux par combustion de l'hydrogène sulfuré, limitée autrefois à l'utilisation des charrées du procédé Leblanc a eu quelque regain d'actualité en Allemagne durant la guerre ; on envisageait la production spéciale de sulfure de calcium par le gypse : ce procédé exige beaucoup de combustible et ne donne aucun résidu intéressant.

---

(1) *D. R. P.* 299151 ; *E. P.* 139172 du 16 février 1920.

(2) *D. R. P.* 296846.

## DEUXIEME PARTIE

### Sources d'Azote nitrique

Avant la guerre, les produits nitrés nécessaires aux réactions des chambres de plomb ou des tours provenaient exclusivement du nitrate de soude, soit que celui-ci fut décomposé dans les carneaux des fours, soit qu'il fut employé directement en solution distribuée sur le glover ou dans les chambres, soit enfin que l'on fabriqua spécialement et à part l'acide nitrique introduit ensuite dans le glover.

Il y avait aussi quelques emplois d'acides résiduaux des fabriques de produits nitrés (nitrocellulose, nitroglycérine, etc.), mais assez restreints en raison des difficultés rencontrées pour obtenir des produits azotés contenus dans ces acides un rendement satisfaisant.

A. Nouvelle (1) prétend tourner la difficulté en libérant l'acide nitrique par l'acide sulfurique employé en quantité appropriée et le réduisant en vapeurs nitreuses à l'aide de matières réductrices telles que sciures de bois, issues de moulin, huiles, pyrites, etc.

L'acide nitrique synthétique, bien que de fabrication courante en Norvège, n'était pas encore entré réellement en concurrence sur le marché mondial avec l'acide du nitrate.

Ces conditions sont radicalement changées. On sait que l'acide nitrique synthétique, qu'il provienne de l'oxydation à l'arc ou de l'oxydation catalytique de l'ammoniaque, est maintenant un produit courant qui menace sérieusement le nitrate. Mais on est allé plus loin et pour épargner les frais de transformation en acide nitrique des oxydes provenant de ces oxydations, on réalise celles-ci immédiatement dans la fabrique d'acide sulfurique et on utilise les gaz directement à la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique.

Une unité d'essais avait été construite et mise en service aux usines de la Gas. Light & Coke Co Beckton en 1909 mais les essais furent arrêtés par suite de l'insuffisance des moyens financiers.

Il semble que ce soit W. Landis qui ait pris le premier brevet pour l'utilisation directe des gaz d'oxydation de l'ammoniaque par l'air (2). En 1917, G. Taylor et Scott (3) revendi-

(1) B. F. 494.560 du 11 avril 1917.

(2) U. S. P. 1.173.524 du 29 février 1916.

(3) E. P. 127.047 du 27 mars 1917.

quaient non seulement l'oxydation de l'ammoniaque mais aussi l'oxydation de l'azote de l'air par le procédé à l'arc ou par ozonisation ; les gaz étaient mélangés soit à ceux sortant des fours, soit à la dernière chambre.

Il ne paraît pas que la production des produits nitrés par l'arc ou l'ozone ait reçu des applications industrielles aux chambres de plomb ; par contre, le procédé par oxydation de l'ammoniaque est maintenant entré dans la pratique courante et en comptant sur un rendement de seulement 85 % de l'ammoniaque mis en œuvre, il concurrence avec avantage le nitrate aux cours actuels. Cette situation ne peut que s'améliorer en faveur de l'ammoniaque puisque le développement de la fabrication synthétique de ce produit doit en faire baisser le prix alors que celui du nitrate peut augmenter.

Une discussion très serrée du problème a paru dans *The Chemical Age* de 1922 (juin, juillet et août) où les partisans du nitrate et du nouveau procédé ont opposé leurs raisons. Le seul obstacle à l'extension du procédé à l'ammoniaque est certainement la complication qu'il représente et la difficulté qu'on rencontre toujours à faire changer des habitudes anciennes. Il faut évidemment que le personnel apprenne à utiliser correctement l'appareil de gazéification et de catalyse de l'ammoniaque ; seule cette dernière est un peu délicate. Dans une revue de l'industrie anglaise des produits chimiques Parrisch (1) signale que le nombre des usines d'acide sulfurique qui utilise ce procédé augmente.

Ch. Cooper et Ecco (2) assurent que le nouveau procédé a la souplesse voulue pour s'adapter aux conditions variables de la marche des chambres et peut être mis dans les mains d'un ouvrier relativement peu instruit. Le technicien doit s'occuper personnellement de la marche de l'appareil jusqu'à ce que soient déterminées les conditions de variation de débit à prévoir ; le chimiste doit toujours contrôler la concentration de la liqueur ammoniacale mise en œuvre. On estime à six mois la marche moyenne d'un catalyseur de platine ; son remplacement coûterait au maximum 5 livres.

L'alimentation en air se fait par un ventilateur à actionnement direct et le réglage au moyen d'un compteur rotatif ou d'un compteur de Venturi. Le réservoir de solution ammoniacale est placé à une hauteur convenable pour que l'influence des

---

(1) *The Chemical Age* et *Die Chemische Industrie*, 1924, p. 71.

(2) *The Chemical Age*, juin et août 1912.

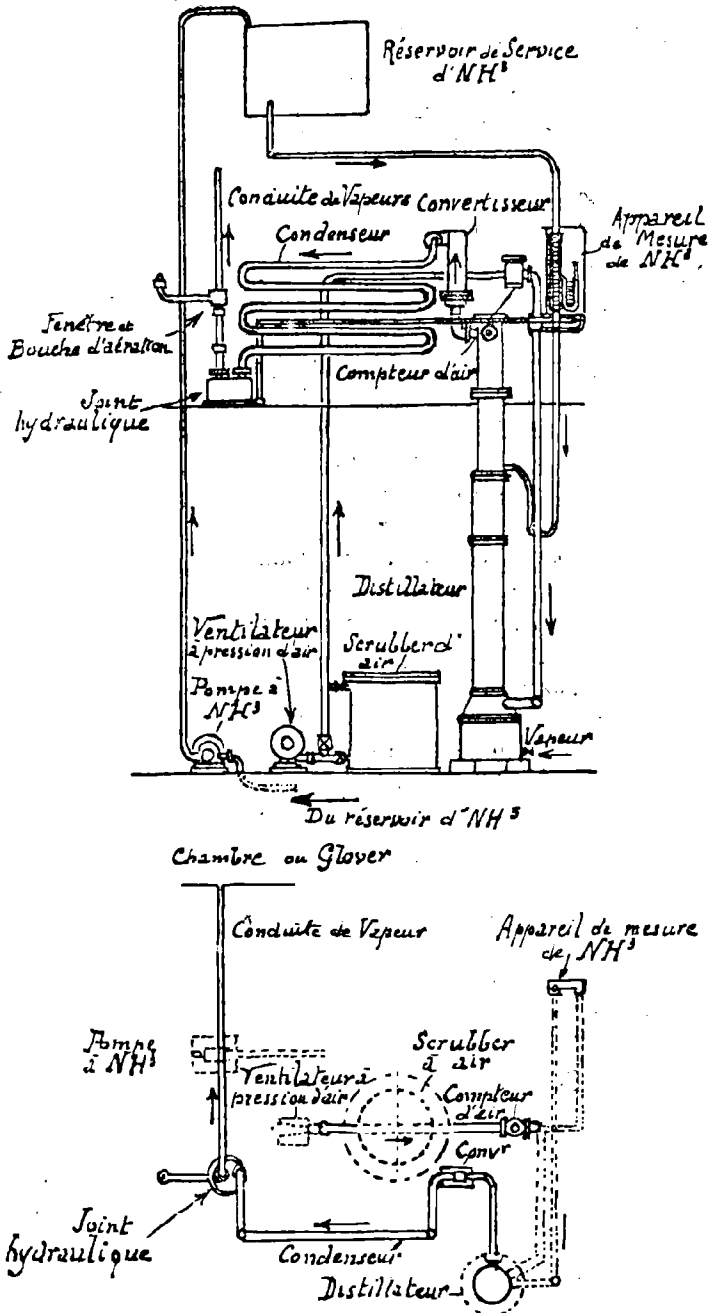


Fig. 1. — Schémas des appareils pour la production de vapeurs nitreuses par  $NH_3$ .



variations de pression soit négligeable; son remplissage a lieu une fois par semaine. La vapeur est admise à basse pression; on peut utiliser de la vapeur d'échappement si on en dispose d'une façon continue.

Le surveillant des chambres s'habitue rapidement à reconnaître la lueur normale du platine, le convertisseur étant placé dans un endroit sombre et muni d'un regard en silice ou en mica. La mise en marche d'un nouveau catalyseur exige une surveillance plus serrée pendant quelque temps.

L'alimentation en produits nitrés en partant de l'ammoniaque assure une continuité plus parfaite que l'ancien procédé aux marmites.

Les produits nitrés de synthèse peuvent aussi être utilisés sous forme de nitrate de chaux mais l'emploi de celui-ci dans les marmites à nitrate ou à l'état de dissolution n'est pas pratique. R. Forster et Cie (1) utilisent la propriété du nitrate de chaux d'abandonner son azote par distillation sèche et de laisser la chaux comme résidu. Cette décomposition s'effectuerait dans le four de grillage. J. Thede (2) va même plus loin, il préconise l'introduction dans le four, du nitrate mélangé à la pyrite.

Nous étudierons dans la cinquième partie la façon dont les produits nitrés sont maintenant introduits et utilisés dans la fabrication.

---

(1) *B. F.* 519.384 du 7 août 1920.

(2) *D. R. P.* 312.024 du 25 juin 1918.

## TROISIEME PARTIE

# Production de l'Acide sulfureux

### 1° Par le soufre

Le soufre américain qui se vend maintenant sur le continent concurremment avec le soufre de Sicile est d'un titre généralement un peu supérieur à ce dernier mais il contient presque toujours des traces de pétrole ou de produits bitumineux. Ces impuretés, bien qu'en faible quantité, dépassant rarement 0,2 %, gênent très nettement la combustion. Le soufre brûle pendant quelque temps, puis il se forme une couche mince et élastique à sa surface; la combustion ne se produit plus que par places et cesse bientôt. Ce phénomène est dû à ce que le soufre et le pétrole réagissent à basse température pour donner de l'asphalte qui s'étend en couche superficielle; la combustion continuant, il se forme du carbone qui se dépose sur le soufre. La température d'allumage du carbone étant beaucoup plus élevée que celle du soufre, cette couche ne brûle pas et la flamme s'éteint. Pour éviter cet inconvénient il faut produire une agitation qui brise la couche superficielle; c'est ce que l'on provoque dans les fours rotatifs ou à chicanes.

Un des meilleurs fours à soufre est le four rotatif de Tromblee et Paull encore dénommé four de la Glens Falls, du nom du constructeur : The Glens Falls Machine Works, Glens Falls, New-York. (U.S.P. 749.311) (1).

Il est constitué par un cylindre en tôle, horizontal, de 2,43 m. de longueur et 0,91 m. de diamètre terminé aux extrémités par des cônes en fonte. Ce cylindre est animé par un mécanisme *ad hoc* d'un mouvement de rotation de 1 à 1,5 tour en 2 minutes. A une extrémité se trouve une trémie avec vis d'alimentation et registre coulissant. L'autre extrémité communique avec une chambre de combustion en fonte de 10 m<sup>3</sup>, pourvue d'un registre et d'un tuyau de dégagement. Celui-ci conduit les gaz dans une chambre à poussières analogue à celle des fours à pyrites mais qui n'est en fait destinée qu'à refroidir les gaz et à arrêter le peu de soufre entraîné au delà de la chambre de combustion.

Ce four est établi pour une puissance nominale de 2.500 k. mais on y traite sans difficulté 2.725 k. Le soufre est alimenté

(1) Voir G. W. Patterson et L. B. Cheney, *Acide sulfurique de contact par le soufre*. Congrès de Washington, 1912, vol. II, p. 215.

en morceaux de 4 à 5 cm. Lorsqu'il est engagé dans la vis il fond avant de couler dans le four et une quantité suffisante de soufre fondu reste dans celui-ci, formant un revêtement liquide à l'intérieur du cylindre pendant sa rotation.

Les avantages spéciaux de ce four sont la facilité de régler la composition du gaz (5 à 17 % de  $\text{SO}_2$ ), son entretien réduit et son bon rendement.

Il faut périodiquement, à des espaces de temps variables avec la qualité du soufre employé, soit de 15 jours à 2 mois, enlever les résidus de la combustion du soufre, ce qui nécessite l'arrêt du four. La remise à allure normale ne demande que quelques heures.

Miles et Sargeson (1) décrivent une installation de fours à soufre construite en 1916 à Queen's Ferry par le « Department of Explosives » pour la fabrication de l'oléum par un contact Grillo.

Une unité était alimentée par une batterie de 12 fours construits côte à côte et formant bloc. Les fig. 2 et 3 donnent les coupes verticale et horizontale d'un four. On charge le soufre à la pelle dans une cuvette en fer *P* toutes les heures, la porte à glissière *D* étant manœuvrée aussi rapidement que possible. L'air est introduit par un petit orifice réglable ménagé dans cette porte, de façon à maintenir l'ébullition régulière du soufre; les fours sont naturellement sous dépression. De l'air réchauffé dans le carneau *F* est introduit par l'orifice *p*, toujours ouvert et, dans le cas où l'on craint la sublimation, de l'air froid additionnel rentre par *p*<sub>2</sub> et *p*<sub>3</sub> situés sur la façade du four. Les vapeurs sulfureuses et l'air se mélangent intimement en passant sur un garnissage en réfractaires. Chaque four a son orifice de sortie, mais le carneau *G*<sub>1</sub> est commun à tous les fours. Des registres *S* entre les conduits *G*<sub>1</sub> et *G*<sub>2</sub> permettent de régler le tirage sur chaque élément. La charge est de 2905 k. par jour. En raison du volant de l'appareil, les changements apportés dans le régime du four ne se manifestent qu'au bout de 18 heures. On décale les chargements dans le temps comme aux fours à pyrites pour régulariser le dégagement de  $\text{SO}_2$ ; la composition du gaz peut ainsi être réglée à une variation de + 0,5 % et est constante 90 fois sur 100. Cette constance est, on le sait, un facteur essentiel pour l'utilisation ultérieure de l'acide sulfureux.

---

(1) *Journal of Soc. of Chem. Ind.*, 1922, 41, 11, 15/6, p. 183.

F. Chapell (1) a perfectionné le système d'alimentation du four à tambour tournant; la vis débite dans un bec de longueur réduite qui empêche en partie, sinon totalement, la fusion du soufre; la puissance nécessaire est moindre que dans le système ancien (U.S.A.P. 1.390.627 du 8 mars 1921).

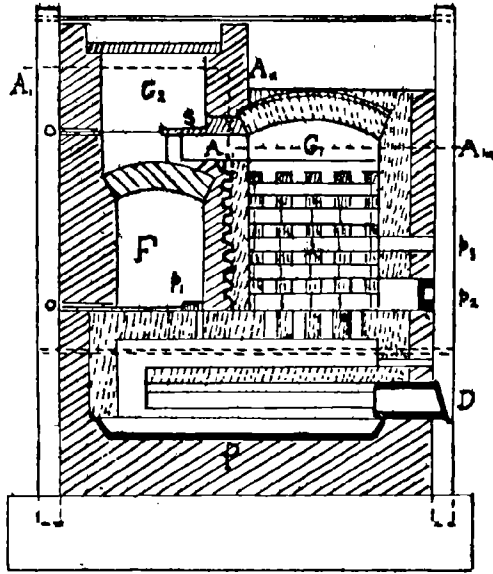


Fig. 2.  
Four à soufre anglais.

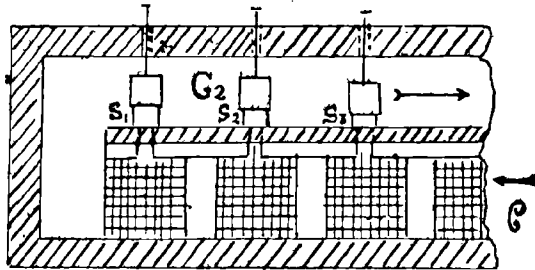


Fig. 3. — Coupe suivant A<sub>1</sub>, A<sub>11</sub>, A<sub>111</sub>, A<sub>1111</sub>.

Pour remédier à la difficulté de combustion des soufres américains William Robbe (2) de la Texas Gulf Sulphur C<sup>o</sup>, a breveté des dispositifs de 3 cuves de combustion superposées. Le soufre est brûlé simultanément dans ces éléments et la cha-

(1) *Chemical and Metallurgical Engineering*, 21 mai 1923.

(2) *Chemical and Metallurgical Engineering*, 5 novembre 1923.

leur de combustion se transmet des uns aux autres. La combustion complète s'effectue ainsi au moins dans l'une des cuves et le plus souvent dans toutes à la fois. Le soufre est alimenté dans la cuve supérieure à niveau constant et passe d'un élément à l'autre par des orifices latéraux. (U.S.A.P. 1.469.644 et 1.469.645; E.P. 202.283 du 3-7-1923).

Pour brûler du soufre impur à forte teneur en cendres Chickering (1) propose un four comprenant une cuvette cylindrique et fixe formant la chambre de combustion et inclinée sur l'horizontale à raison de 8,5 cm. par m. A la partie supérieure de la cuvette se trouve l'orifice par où s'effectue l'évacuation des cendres; cet orifice, tangent à la cuvette, est situé un peu au-dessus du niveau du soufre dans le four. L'échappement de  $SO^2$  se trouve à la partie supérieure de la cuvette et l'air est soufflé par un ventilateur. Un arbre refroidi par circulation d'eau et garni de palettes tourne dans le four; ces palettes sont inclinées de façon à pousser les cendres vers la partie supérieure et l'orifice d'évacuation (U.S.A.P. 1.450.677 du 3-4-1923).

A. Hansen a fait breveter un four à soufre constitué par un récipient comportant un axe horizontal garni d'un système de pelles qui vient plonger dans la masse de soufre fondu et la met en contact avec de l'air de combustion; ce récipient communique avec une tour où les gaz sont brûlés complètement par addition d'air. (D. R. P. 347.972 du 10 avril 1921 et U. S. A. P. 1.436.762).

Kerr a proposé un four dans lequel le soufre tombe d'un tuyau en forme d'entonnoir, par gravité, dans une chambre de combustion qui entoure en partie ce tuyau. La combustion donne la chaleur nécessaire pour fondre le produit alimenté. (U.S.A.P. 1.476.523 du 4-12-1923).

On a encore cherché à éviter les inconvénients provenant des huiles minérales en ajoutant au soufre une matière fibreuse incombustible, amiante ou chamotte, qui facilite la combustion par catalyse ou adsorption. Texas Gulf Sulphur C° (B.F.555.173 du 17-8-22); Davis (U.S.A.P. 1.455.284 du 15-5-1923).

Signalons encore à titre documentaire le four à soufre Thomas Adam Clayton (D.R.P. 367.843 du 19-3-1921); le four à alimentation continue de Krotoff (2); celui de Prentice (E.P. 197.846 du 9-6-1922 et U.S.A.P. 1.458.001 du 5-6-1923); le four allemand de Wittenberg (fig. 4 et 5) fonctionnant par

(1) *Chemical and Metallurgical Engineering*, 1921.

(2) *Chem. Zentralblatt*, 1920, t. III, p. 172.

pulvérisation de soufre fondu, construit par la Société Lurgi (D.R.P. 376.544 du 13-9-1921) et celui de la Metallbank et Metallurgische Gesellschaft (E.P. 210. 784 du 26-9-1923).

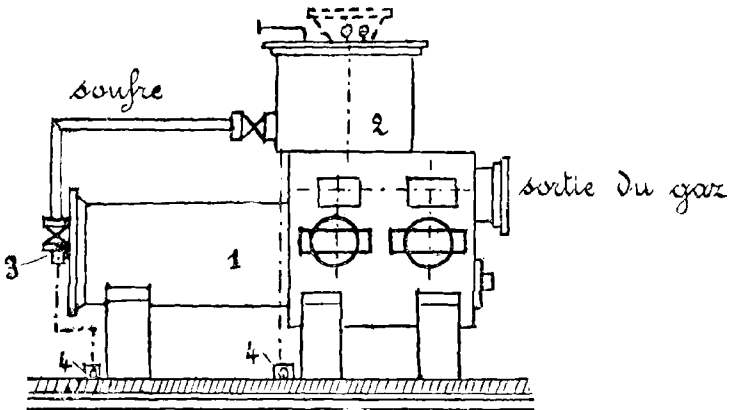


Fig. 4.

Four à soufre Wittenberg.

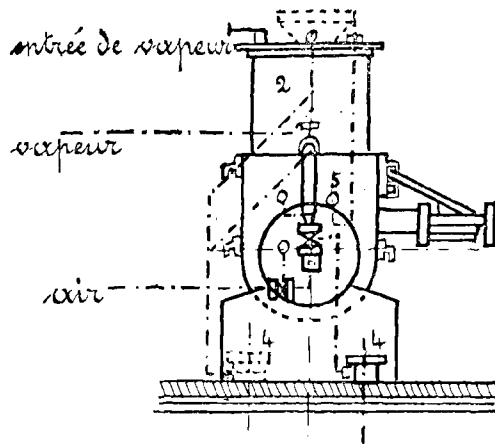


Fig. 5.

- 1) Chambre de combustion, 2) Réservoir de pression, 3) Conduite d'eau condensée, 4) Brûleur.

## 2° Par les sulfures métalliques

Le grillage des sulfures métalliques n'est pas pratiqué exclusivement au bénéfice de la fabrication de l'acide sulfurique. Dans des conditions économiques normales ce grillage est en réalité une opération métallurgique préparatoire et doit être conduit de telle façon que le minerai grillé soit convenable aux opérations ultérieures auxquelles on le destine.

Le plus souvent même, l'utilisation du soufre n'est qu'une condition accessoire et dans certains cas elle n'est réalisée, comme nous l'avons dit, que pour éviter les dégagements de gaz acides qui en résultent. C'est en fait à la fabrication de l'acide sulfurique à s'adapter aux conditions qu'impose le grillage; ce n'est qu'à cette condition que le prix de revient de l'acide est intéressant. Sinon, au manque à gagner résultant de la non utilisation du produit grillé, viennent s'ajouter les frais d'évacuation de résidus encombrants.

M. Pascal (1) définit comme suit les différents modes de grillage :

1° On veut produire une *oxydation partielle du soufre* de façon à laisser à l'état de sulfure le métal qui a le plus d'affinité pour ce métalloïde. C'est le cas du grillage préalable des minerais de cuivre fournissant une matte de cuivre que l'on sépare par lixivation du reste du minerai.

2° On veut produire une transformation intégrale du sulfure en oxyde quitte à réduire celui-ci ultérieurement. C'est le grillage proprement dit ou *grillage à mort* appliqué couramment aux minerais sulfurés de zinc, de plomb et de fer.

3° On veut extraire le métal utile à l'état de sulfate grâce à un grillage incomplet opéré à température modérée; on a dans ces conditions le *grillage sulfatisant* appliqué par exemple aux sulfures d'argent et de cuivre.

4° Enfin, on peut remplacer le grillage sulfatisant par un *grillage chlorurant* transformant le métal en chlorure soluble dans l'eau pure ou chargée de sel marin.

On comprend que l'on ne peut atteindre ces résultats divers que dans des conditions bien différentes et avec des appareils spécialement établis pour chaque cas. Nous sortirions du programme que nous nous sommes tracé si nous voulions décrire tout ce qui s'est fait dans ces dernières années dans le domaine

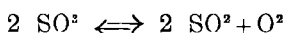
---

(1) *Cours de Métallurgie*, 1<sup>er</sup> fascicule, p. 135.

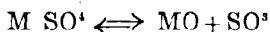
du grillage au point de vue spécialement métallurgique. Nous ne reprendrons ces travaux que dans la mesure où ils intéressent le fabricant d'acide sulfurique.

Les principes scientifiques du grillage ont été particulièrement bien exposés par Rudolf Schenck (1).

Le système des trois composants: métal, soufre, oxygène, présente une grande variété dans les possibilités de combinaison. On sait que dans beaucoup de cas on peut transformer les sulfates métalliques en oxydes par simple chauffage; on produit de l'anhydride sulfurique. Les lois auxquelles est soumise cette dissociation ont occupé de nombreux auteurs dans ces dernières années. Ils ont démontré que fréquemment la réaction est pratiquement réversible; elle se complique du fait, qu'à haute température, l'anhydride sulfurique formé, en contact avec les oxydes métalliques, éprouve de son côté une décomposition en  $\text{SO}^2$  et O et que par suite l'atmosphère au-dessus du système oxyde-sulfate est constituée par un mélange de  $\text{SO}^2$ ,  $\text{SO}^3$  et O. Les travaux de Bodenstein ont exactement fixé les conditions de la réaction d'équilibre.



Comme il peut se former du sulfate par l'oxyde métallique et  $\text{SO}^3$  et que  $\text{SO}^3$  peut se former de  $\text{SO}^2$  et O, il est naturellement possible de transformer l'oxyde en sulfate par traitement avec un mélange de  $\text{SO}^3$  et O ou air. Les conditions nécessaires sont faciles à fixer. La concentration de  $\text{SO}^3$  qui serait en équilibre avec l'atmosphère de  $\text{SO}^2$  et O doit être plus grande que la concentration de  $\text{SO}^3$  qui s'établit finalement quand nous décomposons le sulfate en oxyde métallique et  $\text{SO}^3$  à la même température. La tension de  $\text{SO}^3$  de la réaction :



est une chose bien déterminée pour une température donnée. Si un équilibre parfait s'est établi entre le sulfate métallique, l'oxyde et la phase gazeuse, on a :

$$C^2_{\text{SO}_2} \cdot C_{\text{O}_2} = K C^2_{\text{SO}_3} = \text{constante}$$

et si S' est la constante

$$C_{\text{SO}_2} \cdot \sqrt{C_{\text{O}_2}} = S'$$

C'est la grandeur du produit du nombre gauche de cette égalité qui détermine s'il y a formation de sulfate ou d'oxyde.

(1) *Zetta. f. Angew. Chemie*, 1913, p. 846.



Si ce produit est plus grand que  $S^1$  il se forme du sulfate : dans le cas contraire on obtient l'oxyde.

Par conséquent il faut, au cours du processus de grillage accorder, en même temps qu'à la température, une signification décisive à la composition de l'atmosphère qui est en contact avec le minerai, Pour le travail rationnel, la connaissance de la valeur  $S^1$  qui représente la limite inférieure pour la région de sulfatation est, par conséquent, d'une grande importance. Schenk désigne le produit  $Cso_2 \cdot \sqrt{CO_2}$  sous le vocable : *Produit de sulfatation*.

La valeur limite  $S^1$  est d'une façon univoque dépendante de la température et peut être directement calculée des mesures de tension (Wöhler) en considérant la dissociation de  $SO^2$ . Voici une table de ces valeurs calculées par Schenck :

	$Fe^2(SO^4)_3; Fe_2O_3$	$CuSO_4; (CuO)_2SO^2$	$(CuO)_2SO^2; CuO$	$ZnSO^4; ZnO$
550°	406.10 <sup>-9</sup>	914.10 <sup>-9</sup>	—	—
600°	488.10 <sup>-8</sup>	628.10 <sup>-8</sup>	741.10 <sup>-8</sup>	—
650°	250.10 <sup>-7</sup>	205.10 <sup>-7</sup>	314.10 <sup>-7</sup>	—
700°	542.10 <sup>-6</sup>	220.10 <sup>-6</sup>	162.10 <sup>-6</sup>	300.10 <sup>-6</sup>
750°	—	—	458.10 <sup>-6</sup>	767.10 <sup>-7</sup>
800°	—	—	240.10 <sup>-5</sup>	660.10 <sup>-6</sup>

Il ressort de la table que les valeurs de  $S^1$  pour le zinc sont très petites comparativement à celles des autres métaux; par conséquent dans le grillage de la blende on doit d'une façon toute particulière faire attention à tenir très bas le produit de concentration des gaz, c'est-à-dire les diluer autant que possible. Et en fait, les gaz de grillage de zinc sont notablement plus pauvres en  $SO^2$  que ceux des fours à pyrites. Les phénomènes du grillage sulfatant sont parfaitement compréhensibles en prenant pour base le principe d'équilibre, mais beaucoup d'études expérimentales sont encore nécessaires pour donner des fondements théoriques aux pratiques industrielles.

Les spéculations théoriques mises à jour sur ce point intéressent jusqu'ici le métallurgiste bien plus que le grilleur fabricant d'acide sulfurique.

Des travaux très importants ont été publiés sur l'extraction ignée du soufre des pyrites, sur la désulfuration en milieu réducteur; ils sont intéressants au point de vue fabrication du soufre par les pyrites mais restent hors du domaine immédiat de la fabrication de l'acide sulfurique.

W. S. Landis (1) se plaçant au point de vue pratique des conditions de grillage des minerais avait voulu fixer les points de décomposition de quelques sulfates dans un courant d'air. Ses expériences apparaissent comme bien sommaires après ce que nous venons de voir avec Schenck, puisqu'il n'a tenu aucun compte de la composition de la phase gazeuse qui influe comme on l'a vu sur cette décomposition. Toutefois, étant donné que Landis opérait dans un courant d'air, ses dates doivent correspondre à une concentration maximum en oxygène et minimum en  $\text{SO}^2$  et  $\text{SO}^3$ , c'est-à-dire à une valeur  $S^1$  très petite. Pour  $\text{SO}^4\text{Fe}$  la décomposition commence à  $550^\circ$ , augmente peu jusque  $580^\circ$  et s'accélère ensuite pour prendre une allure très vive à  $600^\circ$ . Après 2 heures de chauffage à cette température toute décomposition paraît cesser, car à  $650^\circ$  on n'a plus que de faibles traces d'acide et plus rien à  $960^\circ$ . Pour  $\text{SO}^4\text{Cu}$  les premières traces d'acide apparaissent à  $400^\circ$ ; il y en a peu jusque  $690^\circ$ ; c'est à cette température que le dégagement devient rapide; à  $700^\circ$  il y en a encore des traces; à  $900^\circ$  plus du tout. Pour  $\text{SO}^4\text{Zn}$  les premiers symptômes de décomposition se manifestent à  $730^\circ$ ; il y a augmentation jusque  $760^\circ$ ; à cette température elle va très vite; à  $980^\circ$  il n'y a plus de dégagement d'acide. Ces indications sont en général d'accord avec les valeurs de la table de Schenk (2).

**A) Fours à pyrites.** — Nous n'avons qu'à compléter les renseignements déjà donnés par l'*Industrie Chimique* (1922, p. 282, 330, et 432).

A l'heure actuelle, les tendances des constructeurs de fours mécaniques se fixent suivant les directives suivantes : 1° Unités grillant de 7 à 12 tonnes de pyrite de façon à en avoir au moins 2 sur chaque système de chambres et à éviter les graves inconvénients qui résultent de l'arrêt total de l'alimentation en  $\text{SO}^2$  qui peut se produire quand le système est desservi par un seul four à très grosse puissance. Ces tonnages permettent d'avoir des frais d'exploitation acceptables.

2° Refroidissement rationnel des organes mécaniques travaillant à température élevée, à la fois pour pouvoir traiter un tonnage raisonnable et pour réduire l'usure de ces pièces.

3° Travail et déplacement de la pyrite dans le four pour ré-

---

(1) *Metallurgical and Chemical Eng.*, 8, 22 et *Zft f. Angew. Chem.*, 1910, N° 17, p. 804.

(2) Voir aussi E. Schültz, *Die Metallurgie*, 1912, 20, 635. Aurel Nemés, *Journal des Mines et de la Métallurgie*, novembre 1912. Doeltz et Graumann, *Chem. Zentralblatt*, 1907, 1, 1467.

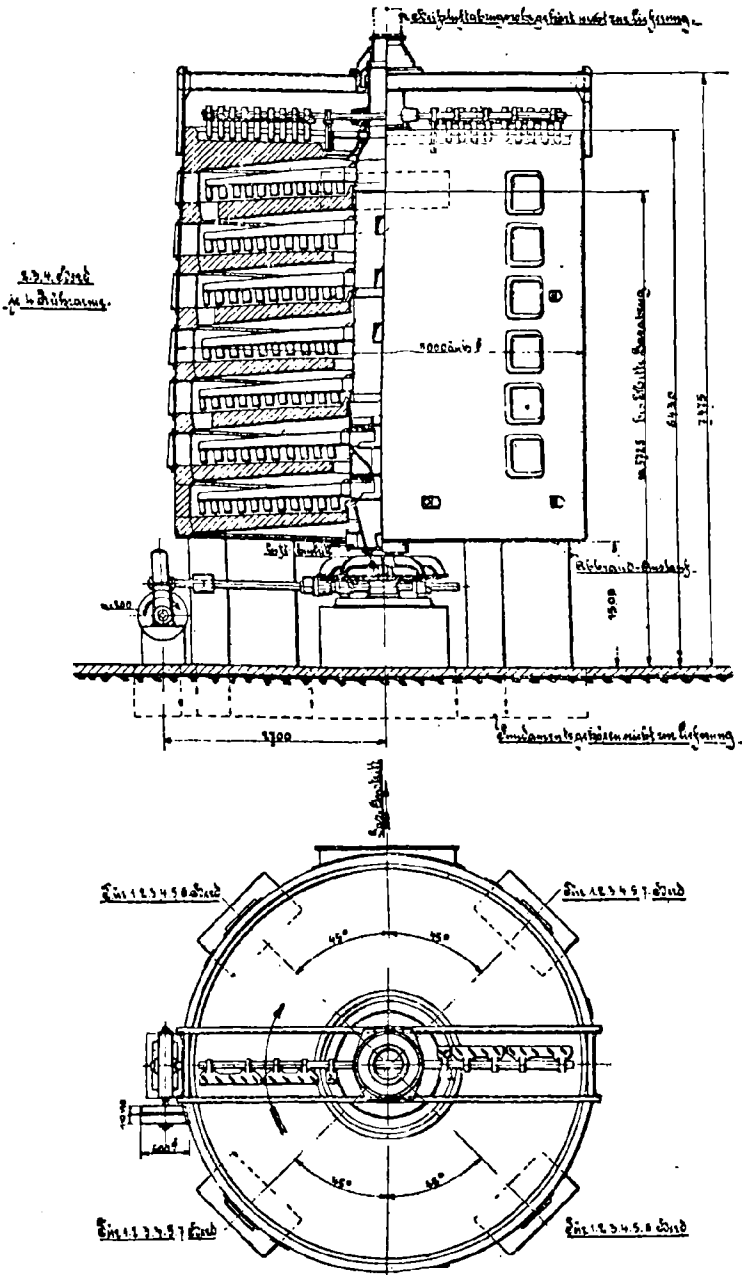


Fig. 6 et 7. — Four mécanique Lurg1 type LC5 à 7 soles ; 4 bras aux étages 2, 3 et 4.

duire autant que possible les entraînements de poussières par les gaz chauds. Cette question est une des plus graves de celles posées par le grillage mécanique. Les avantages apportés par la mécanisation des fours ont été, en effet, singulièrement neutralisés par le dégagement de poussières important qu'ils produisent relativement aux anciens fours à mains. Le problème a reçu des solutions diverses comme on le verra plus loin.

La Erzröst-Gesellschaft et J. Walmrath ont fait breveter une modification du four type N déjà décrit. La matière grillée est amenée du milieu du four contre des parois ouvertes inclinées sans l'emploi de dispositifs accessoires tels que glissières, coulottes, tubes, etc.; elle s'écoule vers le bas et arrive au système de râblage près duquel sont disposées les parois inclinées, mais cependant à une distance telle que les gaz ascendants ne viennent pas en contact avec le minerai amené (D.R.P. 351351 du 11.9.1920).

Les fours de la Lurgi Gesellschaft peuvent griller, suivant les types de 6,5 à 16 tonnes de pyrites par 24 heures; ils comportent 7 étages de grillage et une sole supérieure servant de séchoir. La pyrite est travaillée et propulsée par 2 bras; les types à grosse production 11-16 t. comportent 4 bras aux 2, 3 et 4<sup>es</sup> étages. Les passages d'une sole à l'autre sont disposés de telle façon que la pyrite qui s'écoule forme un jet fermé pour présenter au courant gazeux qui circule en sens inverse la moindre surface de contact et réduire autant que possible l'entraînement de poussières (D.R.M. 823478). Les bras sont disposés suivant des diamètres à 90° pour y éviter l'accumulation de pyrites. L'air de combustion est introduit aux 3<sup>e</sup> et 7<sup>e</sup> étages.

Le refroidissement de l'arbre et des bras se fait par de l'air injecté à une pression de 200 m/m d'eau dans une boîte qui entoure l'arbre au-dessus de la couronne dentée d'entraînement. Lurgi indique qu'aux températures de 500 et 650° la résistance de la fonte est diminuée de 35 à 70 % de ce qu'elle est à 300°; c'est cette dernière température qu'il faut réaliser par un refroidissement convenable. Les dents des bras sont remplaçables (D.R.P. 380430). Le refroidissement peut, pour le traitement de certaines pyrites être supprimé à des étages déterminés (D.R.M. 823718).

Les fig. 6 et 7 représentent le four LC5 grillant 11 tonnes; la fig. 8 la disposition de l'arbre, des bras et des dents.

Les Etablissements Kuhlmann revendiquent (B.F. 536540 du 7.6.21) un four à soles fixes étagées et à arbre vertical tour-

nant portant des rateaux de râblage, muni d'un dispositif d'alimentation par chocs. Dans ce four on a particulièrement soigné la répartition de l'alimentation et le travail du minerai. Celui-ci est distribué régulièrement sur la première sole du four par une coulotte hélicoïdale double, portée par l'arbre central entre le distributeur et la sole supérieure. Le dispositif de râ-

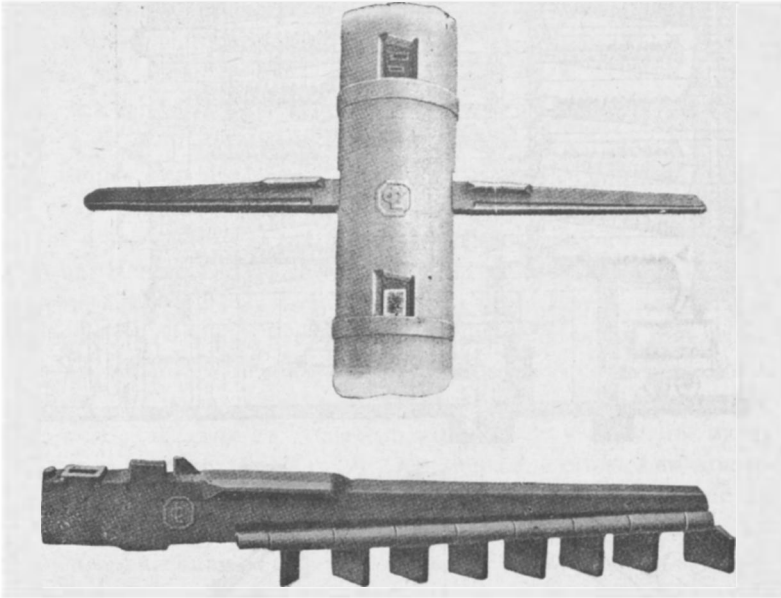


Fig. 8. — Bras de four mécanique Lurgi refroidi par l'air (D.R.P. n° 380.430).

blage est constitué par un rateau unique pour chaque sole, comportant une série de dents en forme de versoir de charrue attaquant verticalement le minerai et présentant un angle d'échappement sensiblement égal à l'angle d'éboulement du talus; ces dents sont disposées parallèlement entre elles et obliquement sur le rateau, l'extrémité la plus éloignée du centre d'une dent étant placée sur le même cercle que l'extrémité la plus rapprochée du centre de la voisine. Les principes d'alimentation et de râblage appliqués dans ce four se retrouvent dans un autre type de four de la même société, adapté au grillage de la pyrite et de la blende et que nous décrirons plus loin.

Le four « Hercules » de 1907 grille suivant types de 8 à 25 tonnes de pyrites sur 6 à 8 soles; le refroidissement des bras est assuré par circulation d'eau; dans le four « Thorba » qui a une très grande ressemblance avec l'« Hercules » le démontage des bras a été rendu plus facile. Le constructeur indique que les

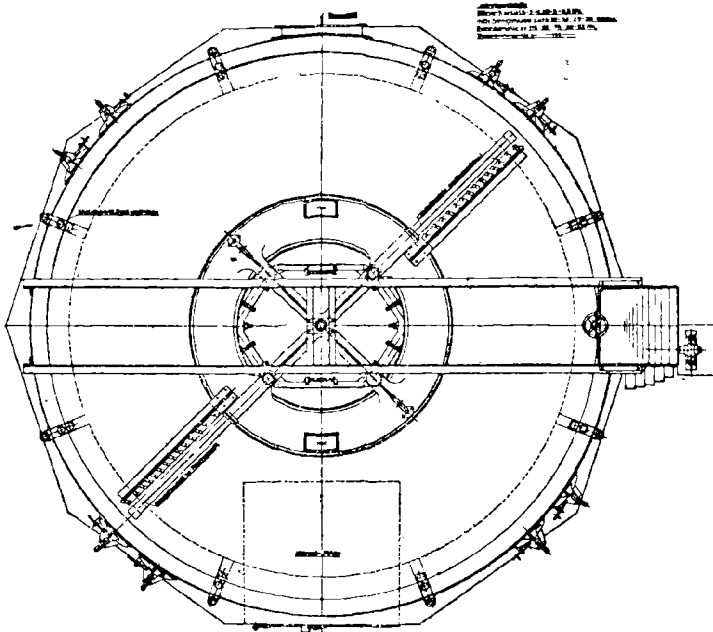
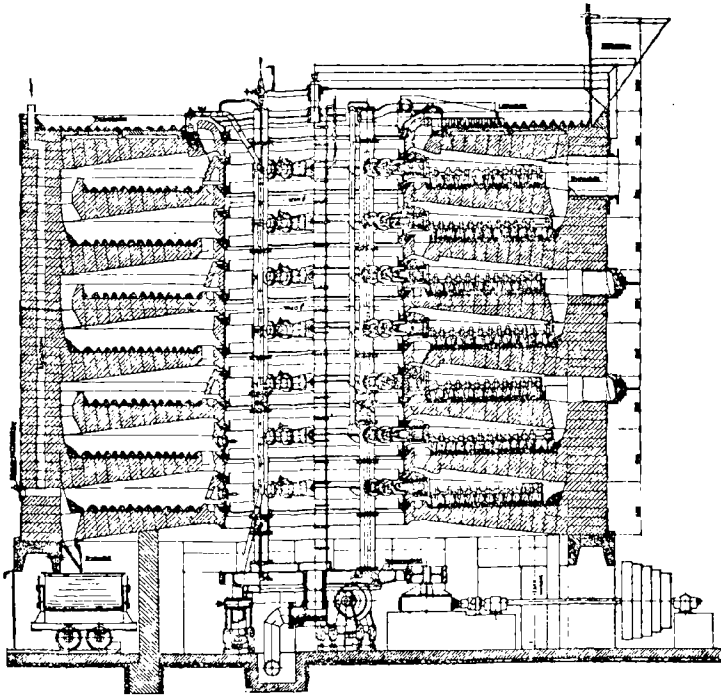


Fig. 9 et 10. — Four mécanique de la Erzröst-Gesellschaft type W.  
Puissance : 7 étages 20 à 25 tonnes par 24 heures.  
5 — 15 à 18 — — —

parties métalliques ne sont jamais à une température supérieure à 100° C., l'eau étant évacuée à 70° C. Les dents des bras sont amovibles et facilement remplaçables. Les orifices de dégagement des gaz du grillage sont tels qu'il n'y a aucune pression à l'étage supérieur. La sortie des gaz est disposée pour éviter toute accumulation de poussières pouvant gêner le tirage. Les constructeurs annoncent qu'ils ont demandé le brevet pour une chambre à poussières sans mécanique mais dont la description n'est pas encore publiée.

La Erzröst-Gesellschaft a établi aussi un four à gros tonnage, W, grillant 15 à 18 tonnes pour le type à 5 étages et 20 à 25 tonnes pour le type à 7 étages. Ce four est comme le Wedge à cheminée intérieure mais beaucoup plus spacieuse et permettant d'accéder aux organes de réfrigération sans être incommodé par la chaleur. On revendique pour ce four une grande souplesse des conditions de marche du fait que l'on peut à volonté refroidir par l'air ou par l'eau suivant le minerai que l'on grille; on peut même tenir certains étages refroidis à l'eau et les deux étages inférieurs, par exemple, refroidis à l'air. Le dessus du premier étage sert au séchage, l'introduction du minerai ayant lieu par le centre (fig. 9 et 10). Les dents des râbles sont amovibles et la disposition du guide des dents s'oppose à ce que du minerai vienne la coincer; leur angle d'attaque est réglable. Le constructeur annonce que ce four pourrait être poussé jusque 40-50 tonnes. Les bras ne sont pas plus longs que ceux des fours de 3 tonnes; ils sont faciles à changer, la fixation étant assurée par une vis accessible de l'extérieur. L'air échauffé est utilisé pour le grillage. Les passages de gaz très larges donnent des vitesses réduites et des envolements de poussières minimales (1).

Les Etablissements A. Maguin construisent des fours (brevets J. Parent) ayant une puissance de 5 ou 7 tonnes, à 7 étages; pour ces derniers l'arbre et les bras sont refroidis par l'air sous pression; les dents des bras sont amovibles. L'arbre n'est pas posé dans une crapandine mais guidé par un roulement à billes.

Pour réduire l'entraînement des poussières dans ces fours on a disposé des passages distincts pour les gaz et le minerai et pour donner à cette disposition le maximum d'efficacité la dernière dent est symétriquement opposée au sens de propulsion; de cette façon le minerai est obligé de s'évacuer par les trous réservés à son passage et les orifices d'écoulement de gaz doi-

---

(1) *Chem. Ztg.* 1921, N° 54, p. 429.

vent rester libres. Comme ces communications sont les plus nombreuses, la quantité de gaz qui file quand même par les passages des pyrites est relativement faible et l'entraînement de poussières diminué.

Ces fours comportent un séchoir à pyrites chauffé par l'air de réfrigération de l'arbre et des bras et un distributeur à vis.

Dans tous ces fours on a cherché à réduire les entraînements de poussières par des dispositions de détail des passages d'une sole à l'autre, par la réduction de la vitesse du gaz à ces passages. L'efficacité de ces moyens est en général insuffisante pour que l'on puisse se dispenser d'un traitement spécial des gaz avant de les introduire dans le système de la fabrication de l'acide sulfurique.

D'autres types de fours, notamment celui de Bracq-Laurent, déjà décrit ici, ont pour caractéristique une construction nettement dominée par le souci de réaliser un déplacement de la pyrite sans chute brusque. Les uns ont conservé la sole, étagée qui peut être continue ou discontinue; les autres ont abandonné radicalement ce système pour aller à la sole tournante du four tubulaire à axe horizontal; enfin une troisième solution a été récemment proposée en rendant dans le four à étages, chaque sole indépendante.

Le four Bracq dont les premières applications remontent à 1913 cherche, on le sait, à réaliser un cheminement régulier de la pyrite sur la sole continue hélicoïdale; c'est la partie de son fonctionnement dont la mise au point a été la plus laborieuse. A l'origine, le mouvement de râblage, le mouvement d'avancement, la distribution, la sortie des résidus, les débrayages, prenaient leur commande à un seul moteur électrique par un ensemble d'organes assez compliqués. Il en résultait une irrégularité dans le cheminement due aux variations apportées par les organes en trop grand nombre. En 1921 un perfectionnement important a été réalisé en rendant indépendante la commande du mouvement de râblage par l'adjonction d'un deuxième moteur spécialement affecté à cette partie de la marche de l'appareil. Cette modification simplifie le mécanisme et donne au four une plus grande régularité de fonctionnement. La charge du four peut varier de 6 à 10 tonnes. Le dégagement de poussières serait assez réduit pour que la teneur en fer de l'acide du glover soit la même que celle de l'acide obtenu de fours à mains traitant les mêmes pyrites. La force totale absorbée par les deux moteurs du four est de 1,9 C. V.



Dans le four J. Grob (D.R.P. 356997 du 5.5.1921) les voûtes des soles de grillage sont interrompues suivant un rayon, sur une partie ou toute la longueur de ce dernier, les ouvertures en résultant étant reliées par des plans inclinés, fig. 11.

J. Lutjens, W. Ludewig et E. Jensen (D.R.P. 400.386 du 24.1.1923) proposent un four à 4 étages avec arbre central, bras de mélange et de propulsion, caractérisé par le passage du mi-

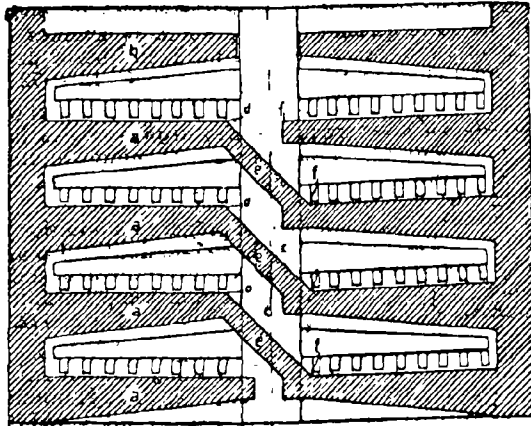


Fig. 11. — Fig. Grob.

nerai d'une sole à l'autre au moyen d'une coupelle *h* (fig 12) placée sous une échancrure de décharge; cette coupelle est levée par intervalles pour fermer l'échancrure et recueillir le minerai avancé par le bras *e*; elle est ensuite abaissée jusqu'à la sole suivante où sa charge est prise par le bras correspondant pour être propulsée sur la sole, avant d'atteindre à nouveau une échancrure de décharge.

Parmi les fours tournants à axe horizontal mentionnons: Le four de la Société de Védtrin (D.R.P. 338.060 du 31.5.1916) dont la partie supérieure est divisée en compartiments par des cloisons radiales qui augmentent la surface de grillage par rapport à la surface de rayonnement, la partie inférieure est munie de bossages qui ramènent les cendres dans le courant d'air.

Dans le four rotatif Rocholl (D.R.P. 326.441 du 22.10.1918) la matière à griller avance dans une chambre annulaire avec cloisons formant hélice. L'air est d'abord réchauffé le long de cette chambre avant d'arriver dans le cendrier puis sur la pyrite en combustion.

Le four tournant de la Schlesiſche A. G. für Bergbau und

Zinkhüttenbetrieb est plus spécialement construit pour le grillage des blends.

Pour justifier le principe du four à étages à soles indépendantes, R. Moritz (1) expose que dans le four mécanique à 8 étages la pyrite demeure à peu près 1 heure sur chacun d'eux

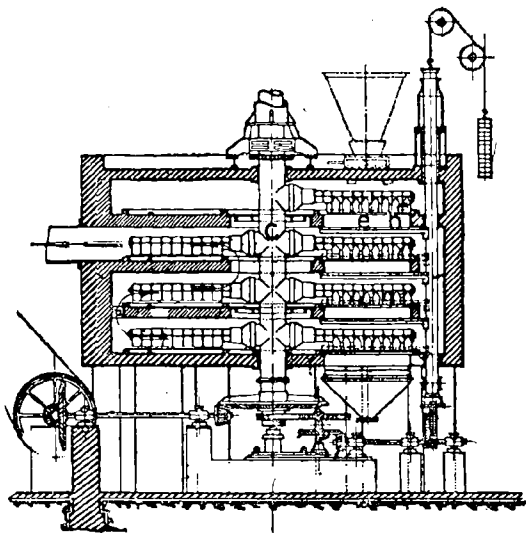


Fig. 12. — Four Lütgens, Ludewig et Jensen.

et qu'elle serait grillée tout aussi vite si au lieu d'être descendue elle restait sur place étant retournée de temps en temps. Le régime de température au lieu d'être très différent suivant les étages serait identique partout; la pyrite n'étant plus exposée à des chutes en contre-courant du gaz, il n'y a plus d'envolements de poussières. La figure 13 p. 44 et 45 représente la réalisation de cette conception. L'étage supérieur sert de séchoir d'où la pyrite est alimentée par des distributeurs situés à la périphérie communiquant avec chacune des soles par des canaux ménagés le long du four. La pyrite allumée est râblée par un rateau à action centripète et un autre à action centrifuge de façon à la faire avancer puis reculer avec avantage pour la propulsion centripète; le minerai peut rester 6 à 8 heures sur une sole avant d'arriver au centre. L'air qui alimente la combustion est une partie de celui qui a refroidi l'arbre et les bras; ceux-ci portent quelques trous pour en permettre l'échappement; sa tempéra-

(1) *Chimie et Industrie*, 3<sup>e</sup> Congrès de Chimie industrielle, mai 1924, p. 369.

ture serait à 200-225°. L'appoint se fait par une ouverture réglable dans chaque porte du four. La pyrite parvenue au centre de chaque étage descend sans chute le long de l'arbre sur des cônes de glissement et arrive au centre du 7° où elle termine sa combustion et se refroidit assez pendant sa propulsion vers la périphérie d'où elle sort du four.

C. P. Deluch a breveté un procédé de grillage sulfatisant qui consiste à faire passer une partie des pyrites du 1<sup>er</sup> étage sur le 5° et une autre du 2° sur le 4°. La quantité de soufre brûlée par unité de temps sur chaque sole et la température sont diminuées, la matière emporte cependant avec elle suffisamment de chaleur pour son grillage complet. Par ce moyen on a une oxydation efficace des pyrites et transformation des sulfures non ferreux en sulfates. Une introduction de matières inertes donne le même résultat (D.R.P. 269.774 du 26.7 1912)

**B) Fours à blindes.** — Dans son édition de 1916, Lunge fait sienne la conclusion d'une étude de Schütz de 1911 d'après laquelle, jusqu'à cette époque, aucun des fours mécaniques à blindes connus n'avait obtenu un succès complet; le grillage mécanique des blindes, du moins en Allemagne, se trouvait encore au stade d'études. Depuis cette époque s'il a été pris beaucoup de brevets pour de nouveaux fours, il faut constater qu'il n'a été publié aucune étude du grillage des blindes qui fasse oublier le travail magistral de Hommel (1).

O'Hara et Kahlbaum (2) ont étudié l'influence de l'enrichissement de l'air en oxygène sur le grillage des blindes. On n'abaisse que légèrement la température de calcination de la blende lorsqu'on enrichit l'air en oxygène; dans l'oxygène pur cette température est inférieure de 25° à celle enregistrée lorsqu'on grille dans une atmosphère ordinaire. Il faut comprendre sans doute que ces auteurs se sont placés dans des conditions telles qu'un chauffage extérieur restait nécessaire pour brûler complètement la blende, car la combustion par un air enrichi ou par de l'oxygène doit obligatoirement relever la partie positive du bilan thermique.

Ils ajoutent que toutes autres conditions identiques, le taux de l'oxydation de la blende varie presque directement en fonction de la tension partielle de l'oxygène dans l'atmosphère ambiante; par suite, la richesse du gaz suit la même loi et la durée du grillage est en raison inverse de la teneur en oxygène de l'air

(1) *Revue de Metallurgie*, 1912, n° 9 septembre.

(2) *Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng.*, mars 1924.

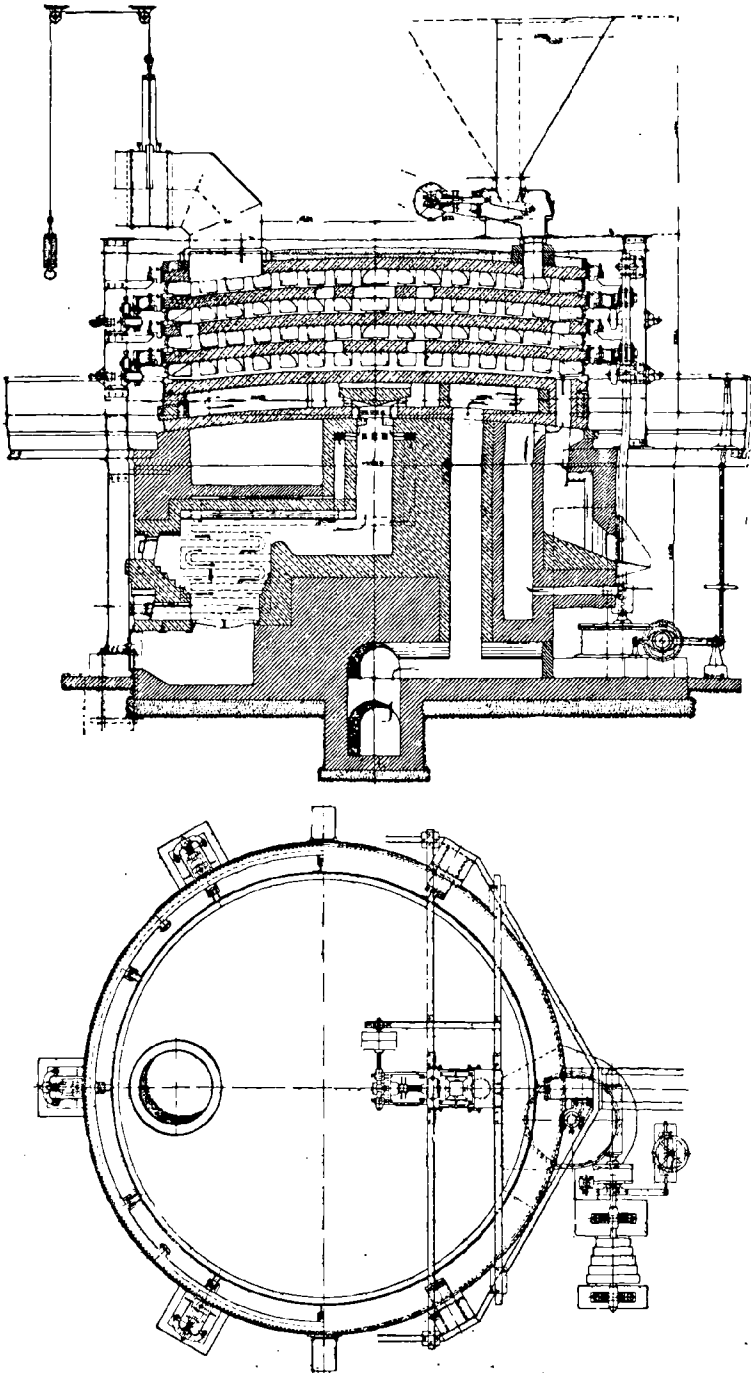


Fig. 14 et 15. — Coupe et vue au dessus du four à Mendès De Spirlet.

alimenté. A n'importe quelle température la quantité de  $\text{SO}^2\text{Zn}$  formée est plus grande lorsque l'air est enrichi. L'enrichissement de l'air en oxygène augmente la capacité du four, réduit la consommation de combustible et accroît la proportion de  $\text{SO}^2$  dans le gaz. Remarquons que cette étude eut donné des résultats plus significatifs si elle avait été conduite en considérant les lois des équilibres telles que nous les avons rappelées précédemment d'après l'exposé de Schenck.

G. S. Brooks (1) s'est occupé des conditions de formation, de la composition et des propriétés des ferrites pour les conditions à considérer lors du grillage des blendes.

Mentionnons aussi une curieuse observation de Helbronner et Rudolfs (2). Lippmann et d'autres ont signalé que certaines bactéries sont capables de convertir la blende en sulfate de zinc. Le zinc ainsi solubilisé n'empêche pas les bactéries de poursuivre leur action. L'oxydation est favorisée par la présence du soufre et dans ces conditions il peut y avoir conversion du silicate naturel ou du carbonate en sulfate. Dans les minerais contenant du zinc et du plomb à l'état de sulfures, seul le premier est sulfatisé.

Dans les fours à blendes, pour que la dépense de combustible soit réduite à un minimum et même supprimée et pour que l'excès d'air nécessaire à une bonne combustion ne soit pas exagéré, il faut, en raison de la pauvreté en soufre des minerais, que l'espace libre au-dessus de la matière en combustion soit également minimum; peu de fours ont un système de râblage satisfaisant à cette condition.

Le four De Spirlet déjà sommairement décrit dans *L'Industrie Chimique* a fait l'objet de plusieurs perfectionnements qui seront décrits plus loin. Pour en faciliter la compréhension nous donnons ci-contre une coupe détaillée et une vue en plan du dernier type, fig. 14 et 15.

Le constructeur du four Wedge a continué l'adaptation de cette grosse unité au grillage des blendes. Le dernier type décrit (3), qui doit aussi traiter la galène, comprend 7 soles dont les 2 inférieures sont chauffées directement en évitant l'emploi d'un moufle. Les bras des 5 étages supérieurs sont refroidis à l'air, ceux des 2 inférieurs, à l'eau. Les gaz des 5 soles supérieures sont éliminés par le haut, ceux des 2 dernières sont évacués à part. L'adduction d'air étant correctement mesurée et

(1) *Ill. Am. Inst. Min. Eng.*, 1913, p. 829.

(2) *Journ. of Soc. of Chem. Ind.*, 15 juillet 1922.

(3) *Zelts. f. angew. Chemie*, 1918, II, p. 29.

la température bien contrôlée, il n'y a pas sensiblement formation de sulfates. L'arbre creux ouvert en haut et en bas a 1,524 m. de diamètre. La température maximum est atteinte dans la partie inférieure du four. Celui-ci possède des chambres primaire et secondaire disposées l'une au-dessus de l'autre. Par un dispositif approprié l'air introduit dans la chambre primaire est réchauffé en contre-courant ; la chambre secondaire supérieure a une canalisation pour combustible gazeux et une autre pour l'air réchauffé ; (D.R.P. 304.877).

W. R. Ingalls (1) a modifié le four Wedge et l'a dénommé four Ord ; il réalise dans ce four modifié le grillage autogène de la blende en produisant 25 tonnes par four et par unité ; le refroidissement a lieu par l'air. U.S.A.P. 1.362.408.

Le four Lürgi (2) (fig. 16) (page 100) a assez de ressemblance avec celui de la Rudge Furnace and Engineering Company figuré dans l'édition de Lunge de 1916, p. 548. C'est un four du genre

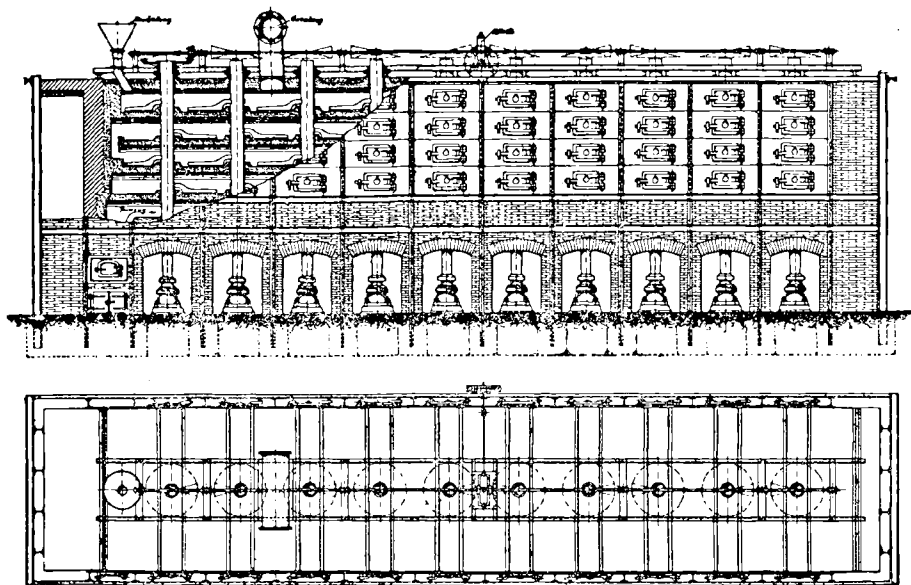


Fig. 16. — Four à blendes Lürgi.

de celui de la Rhénania, à 4 étages, dans lequel la blende est poussée d'un bout d'une sole à l'autre par des bras fixés sur 10 arbres refroidis, actionnés par des couronnes dentées attachées par un arbre unique placé au-dessus du four. Chaque arbre porte sur chaque sole un bras sans dents qui déplace la blende en

(1) *Min. Metall.*, 1922, n° 192, décembre, p. 11.

(2) *Chemiker Zeitung*, 1919, n° 119, p. 661.

direction finalement longitudinale en la travaillant énergiquement. Les bras sont encastrés librement dans les arbres sans qu'ils puissent se détacher pendant le travail et leur changement peut être fait en marche très rapidement. La sole inférieure est

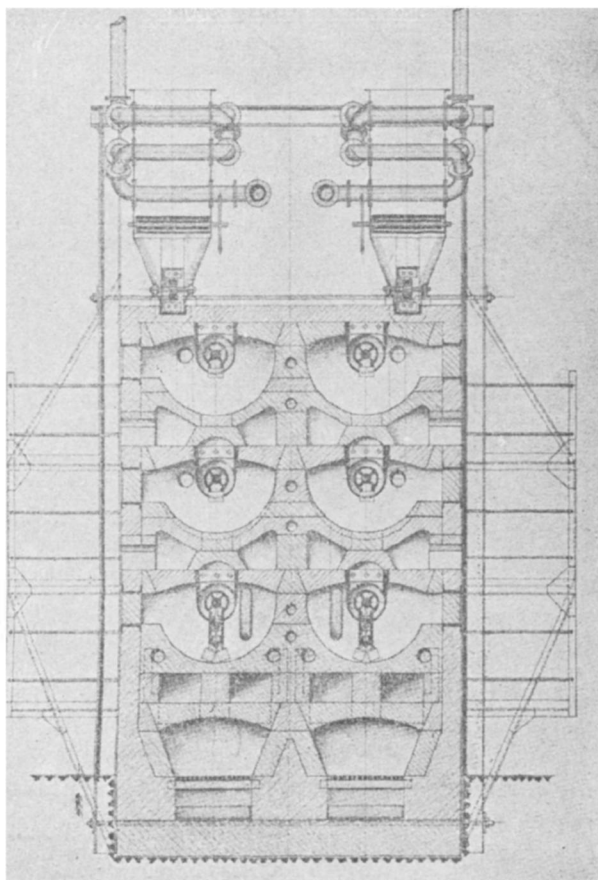


Fig. 17. — Four à blindes « Universal ». Coupe transversale.

seule chauffée par foyer gazogène ou semi gazogène. La puissance moyenne d'un four est de 10 tonnes de blende grillée par 24 heures; cette blende sort sans grumeaux et peut être expédiée telle quelle sans criblage ni broyage. La surveillance du four exige un homme par poste; la consommation de force motrice est de 10 C.V.

Le four de la Rheinisch-Nassauische Bergwerk u. Hütten A.-G. (D.R.P. 326.440 du 21 octobre 1919) est du type à cham-

bres superposées constituées comme dans le De Spirlet par des plateaux fixes et des plateaux mobiles alternés, chacun de ceux-ci ayant une commande indépendante.

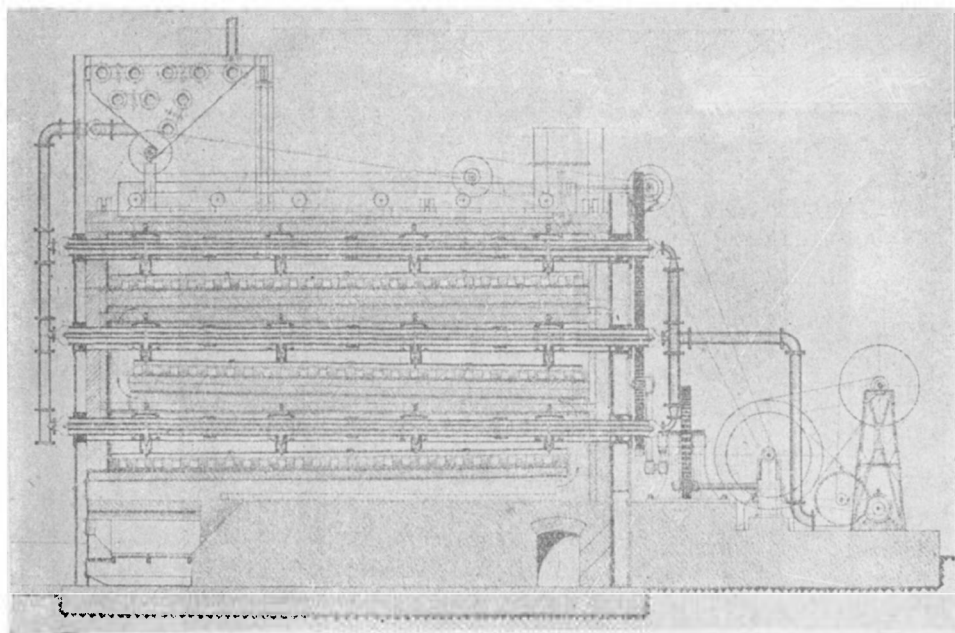


Fig. 18. — Four à blendes « Universal ». Coupe longitudinale.

Le four « Universal » (1) construit par S. Barth est représenté par les fig. 17 et 18. Son encombrement est d'environ 5 m. x 10 m., il traite 8 à 9 tonnes de blendes par 24 heures. D'après le constructeur il évite la formation des mottes que donnent presque tous les autres fours avec les blendes riches en plomb ; cet inconvénient est évité par la possibilité de régler la température sur chaque sole, par l'adduction d'air chaud de grillage et par le chauffage individuel de chaque étage. Les soles sont en forme d'auges inclinées et il n'y séjourne pas de minerai qui puisse former des croûtes ; tout revient dans l'agitateur (coupe en travers C). Le support de celui-ci est un arbre horizontal placé dans une caisse isolée et très bien refroidi par l'air ; seules les extrémités des bras et les dents animées d'un mouvement pendulaire sont exposées à la chaleur ; ces deux séries d'organes sont refroidies à l'air et amovibles. Le mode de pro-

(1) *Chemiker Zeitung*, 1919, n° 119, p. 661 ; 1920, n° 1, p. 3.



pulsion réduit les envolements de poussières. Le four est parfaitement étanche. La trémie d'alimentation contient la charge de 24 heures et est chauffée par l'air qui a servi à refroidir les arbres, pour sécher la blende et faciliter la distribution. L'étage supérieur peut être tenu à  $600^{\circ}$  et le constructeur indique que l'on évite ainsi la formation de  $SO^4Zn$ . Le deuxième étage peut être moins chauffé pour éviter dans cette zone principale de combustion du soufre une élévation nuisible de la température et l'agglomération du minerais. D'après les derniers renseignements publiés ce four avait passé en fin 1919 la période d'études et était au point pour l'application industrielle.

Le four Strzoda (D.R.P. 339.506 du 14 mars 1920) est à étages en gradins; seuls les gradins inférieurs sont chauffés directement par des gaz de foyer qui les traversent horizontalement. Les gradins supérieurs sont chauffés par rayonnement ou par la combustion de matières mélangées aux produits traités.

Dans le four tournant de la Schlesiische A.-G. für Bergbau und Zinkhüttenbetrieb (D.R.P. n° 346.142 du 24 janvier 1920) (fig. 19) les assises annulaires de briques formant le revêtement du four sont en forme de nez et possèdent par rapport à la série

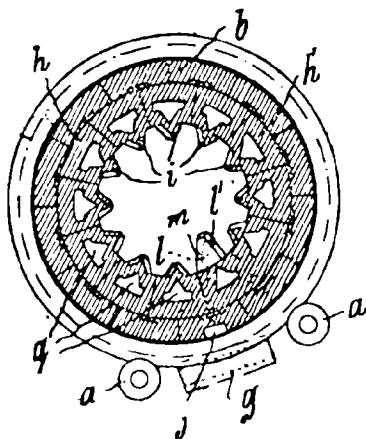


Fig. 19. — Four à blende rotatif de la Schlesiische A. G. für Bergbau und Zinkhüttenbetrieb.

suivante une proéminence à pente très accentuée. Lors de la rotation, la blende est tout d'abord soulevée puis conduite le long de la surface inclinée sur la série suivante. Les séries de proéminences *l* sont suivies sans arrêt par des parois intermédiaires pour que le déplacement de la matière grillée à travers le four ait lieu régulièrement.

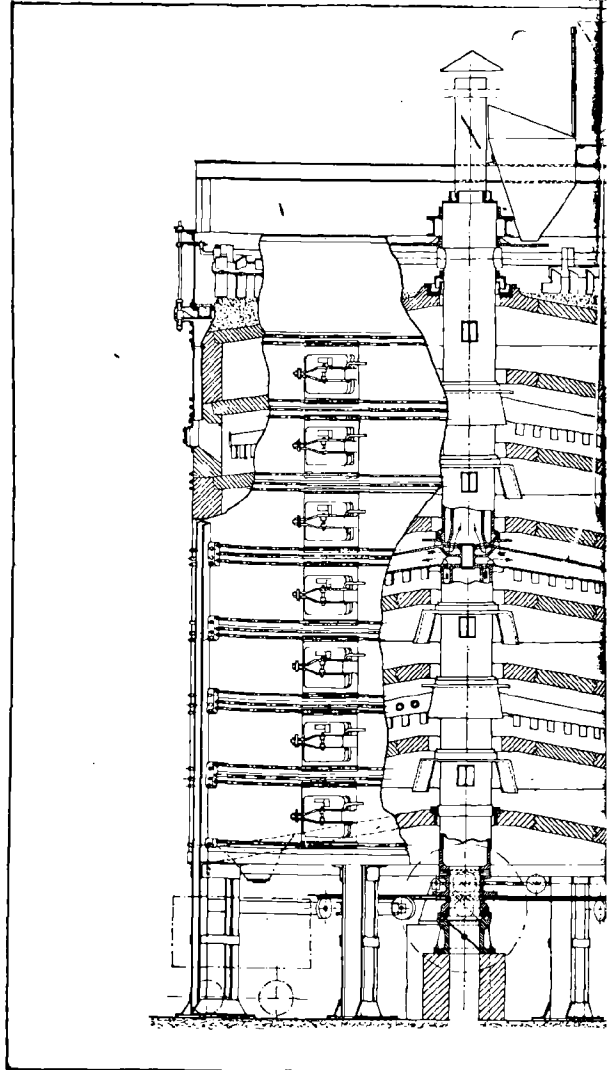
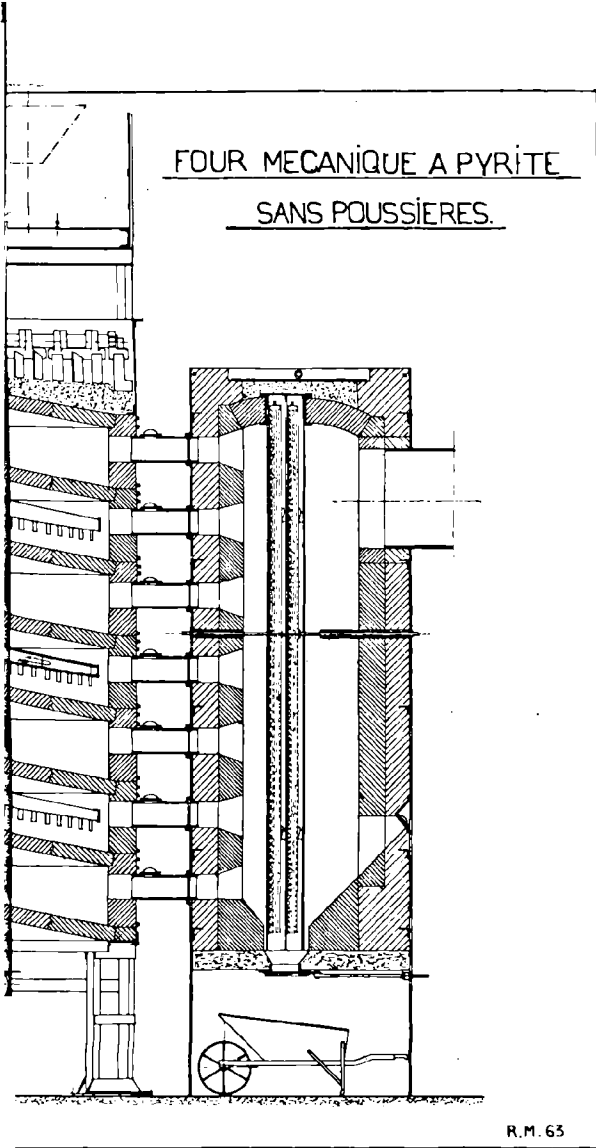


Fig. 13. — Four Moritz



. soles indépendantes.

Dans le four A. V. Leggs (B.F. 555.165 du 17 août 1922) on a cherché à augmenter la capacité du four sans rendre les bras trop vulnérables, en disposant plusieurs arbres verticaux munis de bras courts.

En 1923 les Etablissements Kuhlmann ont fait breveter (B.F. 570.332, E.P. 217.477, D.R.P. provisoire 82.449) un perfectionnement important des fours genre De Spirlet. Le texte du brevet apporte une contribution importante à l'étude du

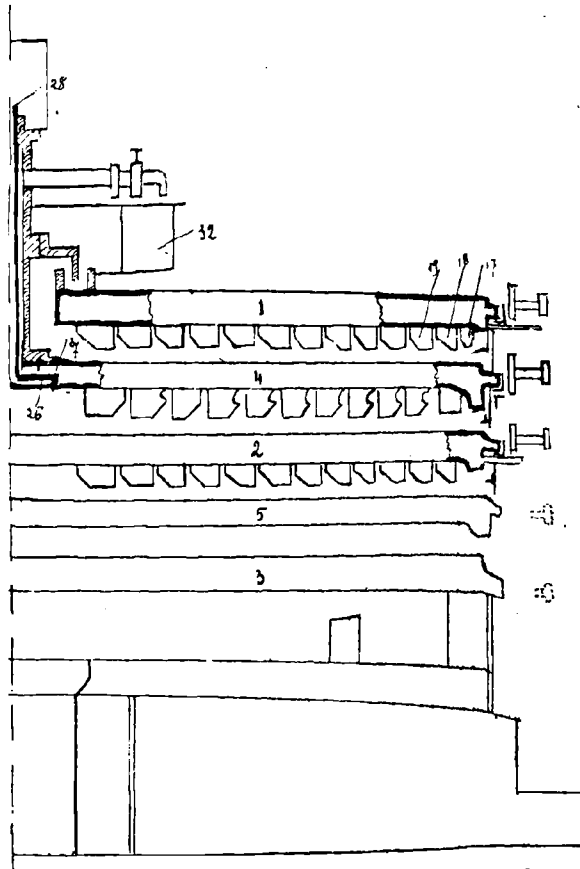


Fig. 20. — Coupe élévation du four De Spirlet équipé de râbles métalliques des Etablissements Kuhlmann.

râblage et des autres conditions de marche de ce type de four. On applique pour améliorer les facteurs du grillage: travail correct et déplacement rationnel du minerai, accès de l'air, température optima sur les diverses soles, les principes de râblage revendiqués dans le brevet français 536.540 que nous avons déjà

mentionné. Les dents en réfractaire suspendues, si fragiles et dont le travail est défectueux sont remplacées par des râbles métalliques à denture rationnelle refroidis par l'eau, solidement encastrés dans les soles ; la modification peut se faire facilement lors de la mise en réparation des fours. Cette transformation permet de porter de 4-5 à 8-9 tonnes la puissance des fours genre De Spirlet en blindes et de 2-2,5 à 6-7 tonnes en pyrites. Les dessins des fig. 20 et 21, 22 et 23 rendent clairement compte des nouvelles dispositions. La fig. 20 est une coupe élévation ; les fig. 21, 22 et 23 sont des vues schématiques en plan d'une sole fixe et d'une sole tournante. La fig. 23 est la coupe transversale de l'une de ces soles.

Dans la fig. 20, 1, 2 et 3 sont les soles fixes, 4 et 5 les soles mobiles. Chaque sole fixe est constituée, fig. 21, par deux demi

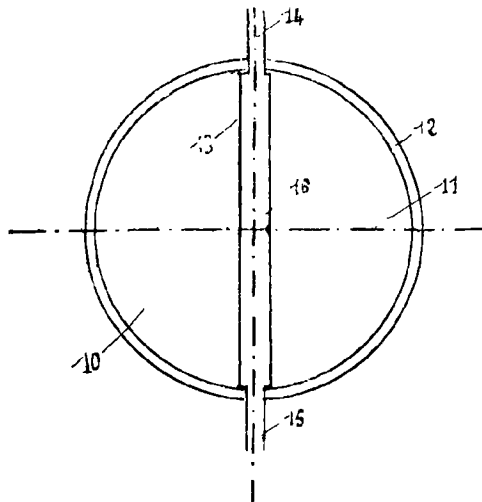


Fig. 21. — Vue schématique en plan d'une sole fixe de four De Spirlet équipée d'un râble métallique des Etablissements Kuhlmann.

soles 10 et 11 en briques réfractaires posées dans la monture 12 et séparées en leur milieu par un râble métallique 13 comportant une arrivée d'eau froide 14 et un départ d'eau chaude 15. Chacun des bras de ce râble 13 est pourvu sur sa face inférieure de dents métalliques 17, 18, 19, etc., venues de fonte avec le râble et ayant les formes, dimensions, emplacement et inclinaison déjà décrits au B. F. 536.540.

Chaque sole mobile est constituée de la même manière,

mais au centre du râble sont formées, par des cloisons de forme appropriée, deux chambres 26 et 27 dont l'un 26 communique pour l'arrivée d'eau par un tube central vertical 28 avec 2 chambres 24' 25' situées du même côté des cloisons 24 et 25; l'autre chambre 27 communique avec la sortie d'eau qui coule dans une cuvette annulaire fixe 32.

Nous avons déjà indiqué que la tendance actuelle des usines de la métallurgie du zinc est au grillage en 2 temps: grillage

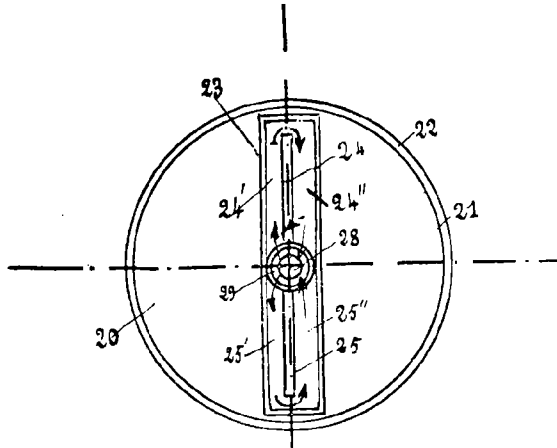


Fig. 22. — Vue schématique en plan d'une sole rotative de four De Spirlet équipée d'un râble métallique des Etablissements Kuhlmann.

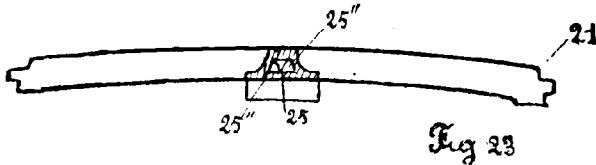


Fig. 23. — Coupe du râble métallique des soles rotatives.

principal jusqu'à 4-6 % de soufre dans des fours ordinaires, suivi d'un grillage à mort sur tables Dwight et Lloyd ou Schlippenbach.

Le procédé fait l'objet du brevet de W. Hocks (D.R.P. 359.743 du 10 novembre 1921). Ces deux types d'appareils appliquent le même principe avec des dispositions un peu différentes: combustion du soufre restant sous l'effet d'un afflux d'air violent avec, éventuellement, aide au point de vue chauffage par addition de coke. Il y a en même temps agglomération. Cette opération qui est de pratique courante dans la métallurgie du plomb où elle a remplacé avec un grand succès l'agglomération dans les convertisseurs, s'effectue sur des tables en fonte

perforées constituant soit les éléments d'une chaîne sans fin (Dwight & Lloyd), soit les secteurs d'un anneau tournant (Schlippenbach). Le minerai est alimenté d'une façon continue et en couche régulière sur ces éléments; après son allumage il arrive sous une boîte à vent où une aspiration qui peut atteindre 50 cm. d'eau est produite par un ventilateur. La combustion est complète et la masse grillée continue à avancer et à être tra-

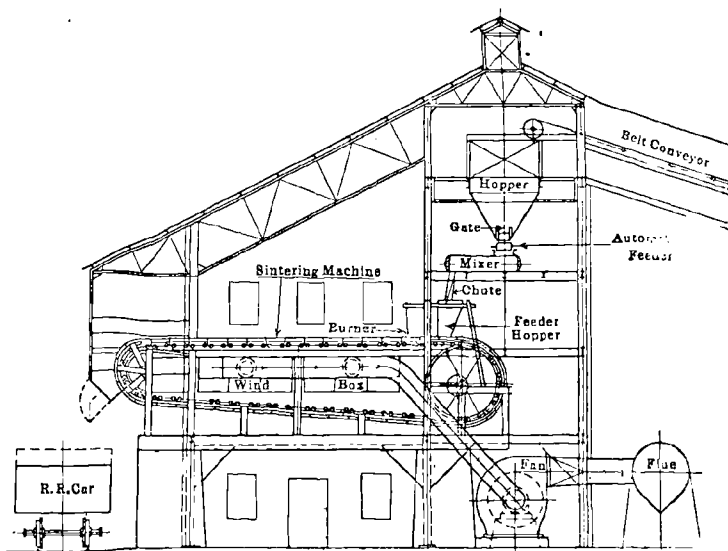


Fig. 24. — Table horizontale d'agglomération de la Dwight & Lloyd Sintering C°

versée par l'air, se refroidit rapidement, pour atteindre finalement le point de déchargement.

La fig. 24 représente une table horizontale d'agglomération de la Dwight et Lloyd Sintering C°.

### 3° Par les sulfates alcalino-terreux

Aucune étude documentaire complète n'a encore été publiée sur la technique de la fabrication de l'acide sulfureux par les sulfates alcalino-terreux. Les renseignements bibliographiques se bornent à quelques indications échappées des rapports des experts qui ont visité les usines allemandes après l'armistice, renseignements très incomplets pour des raisons qu'il est superflu d'exposer, et à la littérature des brevets. Il faut dire que celle-ci est abondante et nous ne pourrions analyser tous ces brevets sans dépasser l'espace réservé par *L'Industrie Chimique* à cette étude. Cette analyse complète n'offrirait d'ailleurs qu'un

intérêt en quelque sorte historique car en fait, autant que l'on sache, c'est précisément la firme Bayer qui a pris le moins de brevets qui semble avoir avancé le plus près d'une réalisation industrielle viable pour les conditions économiques du temps de paix. Nous estimons plus utile un exposé général des procédés classés d'après les réactions auxquelles ils ont fait appel; nous donnerons les références autant qu'il nous paraîtra nécessaire.

Nous avons établi le classement suivant:

A) Traitement du gypse par le charbon seul pour produire le sulfure de calcium dont on obtient ensuite l'acide sulfureux soit par la vapeur, soit par décomposition par  $\text{CO}_2$  et combustion de  $\text{SH}^2$  produit, soit par le chlorure de magnésium;

B) Traitement du gypse par le carbone dans un courant d'air;

C) Traitement du gypse par la silice;

D) Traitement du gypse par la silice et l'alumine donnant du ciment comme résidu;

E) Traitement du gypse par le charbon en présence de fer;

F) Traitement du gypse par le charbon en présence de sulfures métalliques;

G) Traitement du gypse par le sulfate de soude et la silice;

H) Procédés utilisant plus spécialement le sulfate de magnésie.

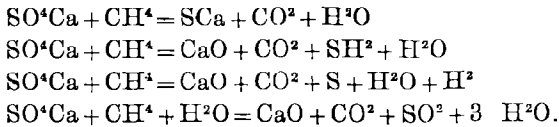
Le sulfate de calcium peut se dissocier par la seule action de l'élévation de la température (1). A  $1000^\circ \text{C}$  on a après réalisation de l'équilibre, 0,21 % de  $\text{CaO}$  libre; à  $1300^\circ$ , 3 %; la masse commence à fondre et il se produit un dégagement de vapeur intense. A  $1375^\circ$  la décomposition est pratiquement complète, il ne reste que 1.33 % de  $\text{SO}^4\text{Ca}$  non décomposé.

**A) Traitement du gypse par le charbon ou d'autres réducteurs.** — Le sulfate de chaux réduit par le charbon à température convenable ( $800^\circ$  à  $900^\circ \text{C}$ ) donne, comme on le sait, le sulfure de calcium. Mlle Hesse a étudié la réduction de  $\text{SO}^4\text{Ca}$  par le méthane. En prolongeant suffisamment la durée de la réaction on peut obtenir avec  $\text{CH}_4$ , entre  $800^\circ$  et  $1.000^\circ$ , la réduction totale du  $\text{SO}^4\text{Ca}$  en  $\text{SCa}$ . A  $1.100^\circ$  une partie du  $\text{SCa}$  se transforme en oxyde avec formation de soufre. Au-dessus de  $1.200^\circ$  il y a séparation de carbone provenant sans doute de la décomposition de  $\text{CH}_4$  et la vapeur d'eau favorise la séparation du soufre. On a les 4 réactions suivantes:

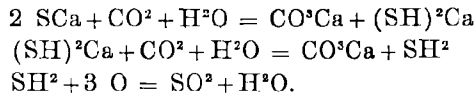
---

(1) Budnikoff et Syrkin, *Journ. of the Soc. of Chem. Ind.*, 16 fév. 1923.





Chance et Claus ont mis au point il y a longtemps l'utilisation à l'état de  $\text{SO}^2$  du soufre du sulfure de calcium, composé principal des charrées du procédé Leblanc, par l'ensemble des réactions suivantes :



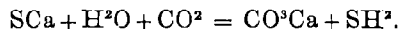
Les procédés Helbig et Schaffner traitent le sulfure de calcium par du chlorure de magnésium résiduaire :



Bayer (D.R.P. 297.410) applique la même réaction aux sulfures de baryum et de strontium.

A. Bambach (D.R.P. 371.978 du 16 avril 1918) décompose le sulfure de calcium dans le four même par injection de vapeur d'eau au-dessous de la zone de réaction ; il se forme  $\text{SH}^2$  et  $\text{CaO}$  ; le premier est brûlé également dans le four par injection d'air. On utilise un four coulant muni d'ajutages à différentes hauteurs.

Mlles Italiener et Hesse ont étudié l'action d'un mélange de vapeur d'eau et d'acide carbonique sur le sulfure de calcium pour vérifier comment s'accomplit la réaction :



La transformation totale de  $\text{SCa}$  en  $\text{CO}^3\text{Ca}$  est impossible ; la réaction n'est donc pas applicable à la pratique.

La Deutsche Petroleum A.-G. revendique l'emploi de la vapeur d'eau en grand excès. (D.R.P. 339.610 du 5 novembre 1918.)

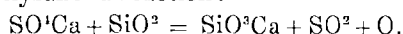
### **B) Traitement du gypse par un réducteur et l'air. —**

A. Bambach (D.R.P. 304.382 du 28 février 1915) produit l'échauffement du gypse directement par du gaz qui provoque en même temps un commencement de réduction. A  $1.200^\circ$  le composé intermédiaire formé se dissocierait rapidement et comme il y a excès d'air on aboutit à la formation de  $\text{CaO}$ ,  $\text{SO}^2$  et  $\text{CO}^2$ . Il y aurait dans la première phase formation de  $\text{SCa}$  et de  $\text{SO}^2\text{Ca}$ .

La Metallbank & Metallurgische G. (D.R.P. 227.175, 305.152, 307.043, 307.101, 347.694, 349.346, 349.347, 371.863,

372.833) avait breveté différents modes de réalisation d'un processus assez analogue ainsi que la B.A.S.F. (D.R.P. 306.313 du 6 novembre 1917), la A.G.F.A. (D.R.P. 392.280 du 16 avril 1918) et Weiler-ter-Meer (D.R.P. 339.611).

**C) Traitement du gypse par la silice seule.** — Cette méthode a été indiquée par H. Hilbert et par Prudhomme (B.F. 400.030) en 1908 et par Trey en 1909 (*loc. cit.*); ce dernier avait observé (D.R.P. 207.761) que l'emploi de sable ferrugineux était favorable, le fer catalysant la réaction :



R. Wedeking (D.R.P. 232.784 de 1910) insiste aussi sur la difficulté de réaliser la réaction sans l'intervention du fer.

La réaction a été brevetée par la B.A.S.F. en vue de la réduction ultérieure de l'acide sulfureux pour obtention de soufre, mais comme on opère en présence du coke il est évident que le fer contenu dans celui-ci intervient aussi.

Mlle G. Marchal (1) a étudié les caractéristiques physico-chimiques des réactions de la silice et de l'alumine sur le sulfate de chaux. Elles commencent vers 870° C avec la silice et à 940-950° C avec l'alumine. Les deux systèmes donnent lieu à des équilibres monovariants très nets, c'est-à-dire qu'à une température déterminée correspond une pression d'équilibre du mélange gazeux et une seule. Les tableaux suivants contiennent les valeurs de P en cm. de mercure des pressions totales d'équilibre de ces deux systèmes pour les températures indiquées:

Silice		Alumine	
t° C	P en cm.	t° C	P en cm.
940	1.05	1000	0.9
1000	2.00	1020	1.1
1030	3.4	1060	2.2
1100	9.4	1100	2.5
1130	14.5	1150	4.2
1170	21.9	1170	5.0
1190	27.2	1200	6.8
1220	36.5	1220	8.5
1230	44	1230	9.8
1250	57.5	1250	13.3
1260	64.9	1260	14.5
1280	87.7	1270	16.7
		1280	20.

(1) Académie des Sciences, 10 décembre 1923.

La vitesse de réaction est très grande à température élevée. La courbe des pressions totales P d'équilibre indique pour la silice 1273° comme température correspondant à 76 cm. Par extrapolation des résultats obtenus dans l'action de l'alumine cette même pression serait obtenue à 1363° C. La différence entre ces deux températures est en relation avec la différence des chaleurs de formation du silicate et de l'aluminate de chaux à partir des oxydes.

**D) Traitement du gypse par la silice et l'alumine donnant du ciment comme résidu.** — On vient de voir comment marche la réaction :



La combinaison de l'action de la silice et de l'alumine donne comme résidu du ciment et Helbig (*loc. cit.*) en 1917 montra par l'étude du bilan thermique l'économie de ce procédé.

Il semble que l'idée en ait été émise pour la première fois par M. Prudhomme qui mentionne le traitement du sulfate de calcium ou d'autres sulfates dans un four électrique avec ou sans silice ou de l'alumine ou des oxydes de fer dans le B. F. 400.030 de 1908. La mise au point industrielle en a été faite par les Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer (D.R.P. 297.922 du 2 oct. 1915 et 299.033 du 23 août 1916). On broie finement 40 p. de gypse, 10 de sable, 14 de kaolin, mélange soigneusement et chauffe dans un four convenable à la température de ramollissement de la masse qui sort à l'état de klinkers. Le type de four le plus approprié (1) est le four tournant chauffé au charbon pulvérisé. Ces fours auraient 50 m. de longueur et 3 m. de diamètre; la charge y resterait trois heures et passerait ensuite dans un second four de diamètre plus petit qui sert de refroidisseur et dans lequel on aspire l'air de combustion du charbon. On obtient du gaz à 6 % de SO<sup>2</sup> mélangé d'acide carbonique.

Le revêtement de ces fours a fait l'objet d'études très longues en raison de sa détérioration rapide mais il paraît que cette difficulté est maintenant résolue.

Les brevets Bayer ont revendiqué aussi l'incorporation de résidus de pyrites et de magnésie.

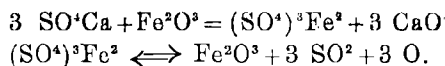
La Metallbank (D.R.P. 347.694 du 19 janvier 1916) fait intervenir aussi des fondants (corps naturels ou artificiels conte-

---

(1) J. Allemand et F. R. Williams (*loc. cit.*) et Pascal *Cours de Chimie industrielle.*

nant de la silice, scories, etc.) dont la présence donnera au résidu des propriétés notablement différentes de celles du procédé initial dont le résidu était de la chaux pure.

**E. F) Traitement du gypse par le charbon en présence de fer et de sulfures métalliques.** — Nous avons déjà indiqué que Trey avait reconnu, en 1909, l'influence de la présence du fer sur la décomposition du sulfate de calcium par la silice. J. Auzies (B.F. 320.675 de 1910) revendique l'application des réactions :



réalisées entre 800° et 1.500°.

En 1919, le Verein Chem. Fab. de Mannheim (E. P. 149.662 du 8 août) fit breveter la décomposition des sulfates alcalino-terreux ou des sulfates de fer et de magnésium par certains réducteurs, le fer, par exemple. On opère entre 600° et 900° dans un mélange de vapeur et d'air.

La même année Trautz (D.R.P. 356.414 et 357.409) fait dans le même but intervenir les sulfures métalliques (Fe, Zn, Pb) et le fer métal, en chauffant dans un courant de gaz indifférent ou déjà chargé de SO<sup>2</sup>, dans tous les cas exempt d'hydrogène, pour chasser l'air, à 1050°-1170°.

La Rhénania (D.R.P. 386.295 du 17 avril 1919; 394.362 du 9 août 1919; E.P. 161.581) revendique l'action sur les sulfates alcalino-terreux, du fer ou de tout autre métal lourd employé en quantité suffisante pour qu'il se produise des sulfures métalliques; celle des sulfures de métaux lourds et d'oxyde de fer, en chauffant dans un courant de gaz contenant de l'oxygène et de la vapeur à 900°-950° C. Le fer peut être en partie remplacé par un autre agent réducteur, charbon ou gaz.

F. Martin et O. Fuchs (1) ont étudié très en détail la réduction des sulfates alcalino-terreux par le fer métallique; elle s'opère à des températures inférieures à celles requises lorsqu'on emploie le charbon: 750° pour SO<sup>4</sup>Ca, 850° pour SO<sup>4</sup>Sr et 950° pour SO<sup>4</sup>Ba. Dans le cas de SO<sup>4</sup>Ca la quantité de fer doit être des 15/16 de la quantité théorique et le rendement en SO<sup>2</sup> est de 80 % de la théorie; pour SO<sup>4</sup>Sr il en faut 8/9 et le rendement en SO<sup>2</sup> est de 80 % de la théorie; pour SO<sup>4</sup>Ba il en faut 8/9 et le rendement en SO<sup>2</sup> est de 88.9 %. Ces réactions

---

(1) *Zf. f. anorg. Chem.*, 1912, t. 125, p. 307.

conduisent à la formation de ferrites bien définies :  $3 \cdot \text{CaO} \cdot 2 \text{Fe}^2\text{O}^3$ ;  $\text{SrO} \cdot \text{Fe}^2\text{O}^3$  et  $\text{BaO} \cdot \text{Fe}^2\text{O}^3$ .

Si la quantité de fer est trop faible il se forme des sulfures alcalino-terreux; trop de fer entraîne la formation de sulfure de fer. Il se produit également un dégagement de  $\text{SO}^2$  lorsqu'on chauffe les sulfates alcalino-terreux avec du sulfure de fer, mais dans ce cas il se dégage plus ou moins de soufre; ce procédé pourrait être exploité industriellement en employant un mélange de pyrite et d'oxyde de fer.

**G) Traitement du gypse par le sulfate de sodium et la silice**, revendiqué par W. A. Seamon (U. S. P. 1.292.098 du 21 janvier 1919).

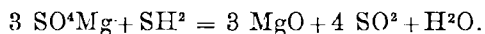
**H) Procédés utilisant plus spécialement le sulfate de magnésium.** — Le traitement de la kieserite par le charbon donne directement de l'acide sulfureux et de la magnésie :



B.A.S.F. (D.R.P. 300.763 du 20 avril 1915). Essais de la Société « La Magnésie française » en 1916-1917. Kiermayer D.R.P. 312.775 du 10 septembre 1916. F. Siemens D.R.P. 326.283 du 10 octobre 1919.

Althammer (1) a étudié la décomposition du sulfate de magnésium par le charbon. La réduction avec des quantités équivalentes de carbone est presque quantitative à  $750^\circ$ . Il ne se forme pas de sulfure de magnésium lorsqu'on emploie jusque 5 molécules de carbone par molécule de sulfate. Lorsqu'on augmente la quantité de carbone on augmente la quantité de soufre libéré. Il peut y avoir formation de soufre. Le gaz d'éclairage réduit  $\text{SO}^4\text{Mg}$  à  $700^\circ$ , H à  $650^\circ$ , CO à  $700^\circ$ .

On a utilisé  $\text{SO}^4\text{Mg}$  pour la production de  $\text{SO}^2$  en partant de  $\text{SH}^2$  libéré par exemple dans le traitement des charrées :



La réaction a lieu vers  $700^\circ$ . Rhénania (D.R.P. 300.716 du 26 mai 1916); Erchenbfecher (D.R.P. 307.752).

Telles sont, très brièvement résumées, les méthodes proposées pour l'extraction à l'état de gaz  $\text{SO}^2$ , du soufre des sulfates alcalino-terreux. Beaucoup de ces réactions sont difficilement réalisables avec des rendements intéressants pour l'appli-

(1) *Kali*, t. 28, 1924, p. 112.

cation industrielle. Il semble bien, d'après les rares renseignements de la littérature, que jusqu'ici, seul le procédé des Farbenfabriken vorm. F. Bayer ait été bien réalisé industriellement; son rendement sur le soufre de l'anhydrite mis en œuvre serait de l'ordre de 80 %; une tonne de  $\text{SO}_2$  exigerait donc environ 1.750 kgr. d'anhydrite et donnerait environ 1.100 kgr. de ciment. Il présente sur tous les autres l'immense avantage de donner comme résidu, un produit de valeur, facile à écouler.

#### 4° Par les masses d'épuration du gaz

Lorsque le grillage des masses d'épuration est occasionnel comme c'est généralement le cas en France, on se sert des fours à pyrites dont on utilise 3 ou 4 des étages inférieurs, les autres servant à compléter la combustion du soufre sublimé en y faisant des rentrées d'air additionnelles.

Cependant dans certains cas, par exemple lorsqu'une grande usine à gaz produit elle-même son acide sulfurique par ses masses épuisées (1) il peut y avoir intérêt à installer des fours spéciaux. La Erzröst-Gesellschaft présente pour ce travail un four à 3 étages dont le principe est le même que celui de son type K avec bras refroidis par l'air.

Le four Rocholl déjà mentionné pour les pyrites conviendrait aussi, d'après son inventeur, pour le traitement des matières d'épuration.

La Chem. Ind. A.-G. (D.R.P. 333.818 du 25 mars 1915) a fait breveter un dispositif de distribution pour les masses d'épuration constitué par une trémie avec un arbre qui porte une série de pointes pour empêcher la formation de voûtes, puis des palettes pour l'entraînement.

#### 5° Procédés divers de production de l'acide sulfureux

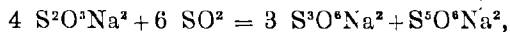
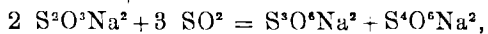
Aux procédés déjà signalés dans la première partie de cette étude il convient d'ajouter celui de Feld (2) dit aux polythionates, pour l'extraction du soufre des gaz de gazogène et de distillation.

---

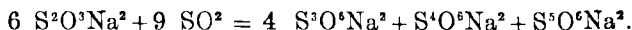
(1) Telle l'usine à gaz de Gennevilliers. Voir *L'Industrie Chimique*, 1924, septembre, p. 428.

(2) *Chemiker Zeitung*, 1917, p. 657.

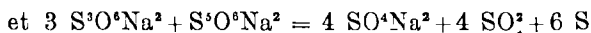
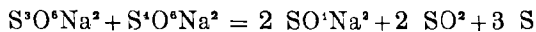
Le gaz est lavé avec une solution d'hyposulfite; il se produit deux réactions:



qui totalisées donnent:



Sous l'action de la vapeur d'eau vers 90°-100° les polythionates se décomposent:



Dans le cas du gaz d'éclairage on lave au tétrathionate d'ammonium  $\text{S}^4\text{O}^6\text{Am}^2$ .  $\text{SH}^2$  est absorbé ainsi que  $\text{NH}^3$  et on forme du sulfate d'ammonium, de l'hyposulfite et du soufre libre.  $\text{S}^2\text{O}^3\text{Am}^2$  et  $\text{S}^4\text{O}^6\text{Am}^2$  à l'ébullition donnent du sulfate, de l'acide sulfureux et du soufre.

Ce procédé aurait été appliqué en grand par la B.A.S.F. pendant la guerre (1).

---

(1) *Moniteur Scientifique Quesneville*, décembre 1923.

QUATRIEME PARTIE

**Purification du gaz sulfureux**

Les gaz émis par les appareils de production de l'acide sulfureux véhiculent une proportion d'impuretés variable avec leur origine. Dans le cas des fours à soufre, ce sont presque exclusivement de l'anhydride et de l'acide sulfurique et du soufre sublimé. Dans le cas des fours à pyrite, de l'anhydride et de l'acide sulfurique, des anhydrides sélénieux et tellureux, de l'acide arsénieux, des composés du chlore et du fluor à l'état de vapeurs et des éléments solides provenant des envolements et du décrépitement du minerai, ou de la volatilisation suivie rapidement d'une condensation; on a trouvé à cet état des oxydes de fer, de plomb, de cuivre, de zinc, d'antimoine, de bismuth, de thallium.

D'après Gibbs (1) le gaz sulfureux des fours à pyrites contient jusque 5 grammes de poussières par m<sup>3</sup>.

R. Moritz (*loc. cit.*) donne les chiffres suivants qui ne sont pas à considérer comme comparables ni précis, n'ayant pas été obtenus par les mêmes expérimentateurs, ni par les mêmes méthodes.

*Poussières entraînées par tonne de pyrite grillée :*

Fours à roche.....	0,2 à 0,5 kgr.
Fours à menus à main.....	1.0 à 4.0 —
Fours mécaniques courants (pyrite norvégienne, italienne et turque).....	4.0 à 7.0 —
Pyrite d'Espagne non lavée en grains n'éclatant pas .....	6.0 à 8.0 —
Pyrite d'Espagne non lavée éclatant facilement	10.0 à 14.0 —
Fours à une sole.....	2.5 à 4.0 —
Fours mécaniques courants après filtration sur filtre horizontal à cailloux.....	0,8 à 1.5 —
Après filtration sur filtre métallique.....	1.0 à 2.0 —

Il faut compter qu'une tonne de pyrite à 45 % de soufre utilisable donne environ 4.200 m<sup>3</sup> de gaz à 8 % de SO<sup>2</sup> à 20° C.

Delasalle (2) donne les chiffres suivants sans indiquer à quelle pyrite, ni à quels fours ils se rapportent:

Teneurs du gaz en SO <sup>2</sup> %.....	3.5 à 4.2
Poussières, grammes par m <sup>3</sup> .....	1.147 à 3.26

(1) *Journ. of Soc. of Chem. Ind.*, 1922, n° 12, p. 190 T

(2) *Chimie et Industrie*, 1920, septembre, p. 314.



*Composition des poussières :*

SO <sup>4</sup> Fe .....	24.5 %
Oxyde de fer dosé, en FeO.....	25.1 —
SO <sup>4</sup> Pb .....	39.27 —
As <sup>4</sup> O <sup>3</sup> .....	8.60 —
Soufre soluble dans le sulfure de carbone....	0.24 —
Matières insolubles (Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> , SiO <sup>2</sup> , etc.).....	2.95 —

Dans trois autres échantillons on a trouvé en moyenne 45,0 SO<sup>4</sup>Pb %.

Voici une autre analyse de poussières de fours à pyrites précipités électriquement, d'après A. W. Fairlie (1).

Soufre .....	4.17 %
Fer soluble .....	0.85 —
Plomb .....	15.40 —
Arsenic .....	4.11 —
Acidité .....	5.98 —
Différence à 100, principalement de l'oxyde de fer .....	69.49 —

Les gaz de fours à blendes contiennent, suivant la nature des minerais les mêmes impuretés mais sont particulièrement chargés d'oxydes de zinc et de plomb; les métaux précieux sont entraînés dans une forte proportion; l'élément le plus gênant, avec certaines blendes, est le fluor qui donne du fluorure de silicium, de l'acide fluorhydrique, de l'acide hydrofluosilicique dont l'action est néfaste pour les matériaux céramiques employés dans la construction du Glover.

Voici deux analyses de poussières de fours à blendes :

	Fours à main		D'après A. Heffman (2)
Plomb .....	18.95 %	ZnO	6.54 %
Fer total .....	4.52 —	ZnSO <sup>4</sup>	24.59 —
Soufre total .....	11.14 —	Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	6.75 —
Zinc .....	17.97 —	FeSO <sup>4</sup>	6.80 —
Argent .....	0.0342	Fe <sup>2</sup> (SO <sup>4</sup> ) <sup>3</sup>	5.37 —
		Tl <sup>2</sup> O	0.40 —
		SO <sup>4</sup> Pb	11.61 —
		SO <sup>4</sup> Cu	12.84 —
		SO <sup>4</sup> Mg	7.18 —
		As <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	0.25 —
		SiO <sup>2</sup>	8.16 —

(1) *Chem. and Met. Eng.*, 1921, T. 25, p. 864.

(2) *Metall. und Erz*, 1915, T. 12, p. 290.

Les gaz des fours à galène entraînent naturellement des composés du plomb et des métaux précieux.

Les gaz de gypse ou de kieserite entraînent mécaniquement des composés du calcium et du magnésium, des cendres, dans une mesure qui dépend de l'aménagement des fours.

La quantité des poussières dans les gaz de grillage des fours mécaniques non spécialement aménagés pour éviter leur entraînement, constitue un inconvénient sérieux pour la suite de la fabrication. En outre de la pollution de l'acide produit, elles occasionnent rapidement l'obstruction des canalisations en tête du système et du Glover.

La séparation de ces poussières présente des difficultés techniques que rien ne peut mieux mettre en évidence que le nombre de propositions dont elle a fait l'objet. L'édition de Lunge, de 1916, n'y consacre pas moins de huit pages ; nous prenons notre exposé à cette date.

Nous diviserons cette quatrième partie en trois chapitres :

- I. — *Épuration physique;*
  - II. — *Épuration chimique;*
  - III. — *Concentration du gaz.*
- 

## I. — EPURATION PHYSIQUE

Deux sortes de moyens ont été utilisés : mécaniques et électrostatiques.

### A) Dépoussiérage par des moyens mécaniques

Le traitement des gaz destinés au procédé des chambres de plomb présente bien plus de difficultés que dans le cas du procédé de contact ; il est nécessaire, pour la bonne marche des réactions de formation de  $\text{SO}^2\text{H}^2$ , de conserver aux gaz une température aussi élevée que possible et d'éviter leur hydratation au delà d'une teneur relativement réduite.

On est donc astreint d'opérer la séparation à des températures comprises entre  $400^\circ$  et  $600^\circ$  et on est privé de l'efficacité des lavages.

La composition des gaz interdit l'emploi d'appareils (filtres, cyclones, etc.) établis en matériaux ordinaires (textiles, tôle) qui seraient rapidement détériorés.

La théorie de la séparation mécanique des éléments solides en suspension dans les gaz a été bien exposée par Gibbs (1). Elle est d'ailleurs la même que celle de la séparation hydromécanique des minerais (2).

Toute particule en suspension dans un gaz est soumise à deux forces. Elle tend à tomber sous l'influence de la pesanteur avec une force F :

$$F = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho') g$$

la particule étant considérée comme une sphère dont  $r$  est le rayon et  $\rho$  la densité ;  $\rho'$  est la densité du gaz,  $g$  l'accélération due à la pesanteur.

Cette force rencontre une résistance due à la friction visqueuse du gaz. L'amplitude de cette résistance  $R$  est  $6 \pi \eta r v$  ;  $\eta$  est la viscosité du gaz et  $v$  la vitesse de la particule. Cette résistance est due à la pression exercée par les molécules du gaz sur la surface de la particule. Lorsque la particule se déplace dans le gaz dans une direction quelconque, la force de cette pression est plus prononcée sur la partie antérieure que sur la partie postérieure et cela proportionnellement à la vitesse de la particule.

En général, quand les particules sont plus grandes que  $10^{-2}$  à  $10^{-3}$  cm. (suivant leur densité)  $F$  est plus grand que  $R$  pour toutes les vitesses et la particule se dépose avec une vitesse croissante. Dans le cas de particules plus petites, la résistance du gaz augmente avec la vitesse de la particule jusqu'à ce que  $R$  devienne égal à  $F$ . La particule continue alors à tomber à une vitesse constante :

$$v = \frac{2 r^2 (\rho - \rho') g}{9 \eta} \quad (a)$$

Le tableau ci-dessous donne les valeurs de  $v$  pour des particules sphériques ayant l'unité de densité et tombant dans l'air tranquille :

Diamètre $d$	Vitesse de dépôt $v$	
	cm/sec.	mètres heure
$10^{-2}$ cm	30	11000
$10^{-3}$ —	0.3	11
$10^{-4}$ —	0.003	0.11
$10^{-5}$ —	0.00003	0.0011

(1) *Journ. of Soc. of Chem. Ind.*, 1922, T. 41, n° 12, p. 189.

(2) Voir P. Pascal, *Cours de Métallurgie*, 1920-1921. Premier fascicule.

D'après ceci il est évident que lorsque les gaz sont en mouvement on ne peut obtenir de dépôt que si les particules mesurent plus de  $10^{-3}$  cm. de diamètre.

Lorsque les particules sont grandes comparativement au libre parcours moyen ( $\lambda$ ) des molécules du gaz (dans l'air, à la température et à la pression ordinaire,  $\lambda = 10^{-5}$  cm.) le bombardement moléculaire se fait assez régulièrement sur toute la surface de la particule et la pression est uniforme. Dans le cas de particules plus petites que  $\lambda$ , les chocs des molécules sont parfaitement irréguliers et la particule est entraînée selon le mouvement brownien.

Dans ce cas, la pesanteur exerce peu d'influence relative-ment à celle des chocs moléculaires. En outre, les petites particules se déplaçant dans le gaz sous l'action d'une force externe, la pesanteur par exemple, tendent à se glisser entre les molécules de ce gaz, la valeur de  $R$  est considérablement diminuée et les particules se déplacent à des vitesses beaucoup plus grandes que celle données par la formule de Stokes exprimée par l'équation  $a$ .

On considère: 1° comme *poussières* les systèmes dont les particules ont un diamètre plus grand que  $10^{-3}$  cm. ( $10 \mu$ ). Elles se déposent dans l'air tranquille avec une vitesse croissante.

2° Comme *brouillards*, les systèmes dont les particules mesurent de  $10^{-3}$  à  $10^{-5}$  cm.; elles se déposent dans l'air tranquille avec une vitesse constante qui dépend de leurs dimensions et suivant la formule de Stokes.

3° Comme *fumées*, les systèmes dont les particules mesurent de  $10^{-5}$  à  $10^{-7}$  cm. Les particules se déplacent suivant le mouvement brownien. Elles ne déposent pas du tout dans l'air tranquille.

On n'a pas publié de mesures des dimensions des particules formant les poussières du gaz des fours à pyrites mécaniques, mais d'après ce que l'on sait de leurs propriétés, on peut dire sans crainte de se tromper qu'une quantité importante de ces particules sont à la limite inférieure du premier système, c'est-à-dire à  $10^{-3}$  cm. On comprend donc que la vitesse des gaz dans les fours, leurs carneaux et les espaces des chambres à poussières devrait être réduite à une valeur très faible et inacceptable, pour que leur dépôt complet puisse s'y effectuer. De plus, dans les gaz chauds l'action de la pesanteur est plus ou moins annihilée par la force ascensionnelle des gaz; le prof. Grume-Grimailho a montré qu'un courant de gaz chauds tend à venir s'appliquer sur le plafond du canal dans lequel il circule. Dans

les études faites sur le dépoussiérage électrique (1) on a constaté que les gaz chargés de poussières étaient loin de suivre une trajectoire à peu près rectiligne. Il semble, au contraire, que leur écoulement échappe à toute loi simple.

On s'explique par toutes ces raisons l'échec complet des chambres à poussières du genre décrit ici (2) précédemment et basées exclusivement sur le ralentissement de la vitesse des gaz, l'allongement de leur trajet et la diminution du parcours de chute à effectuer par les poussières.

Il faut donc avoir recours à d'autres moyens.

L'application de la force centrifuge est difficile à réaliser; on ne pourrait avoir recours, comme déjà dit, qu'à des appareils en matériaux inattaquables (fonte protégée contre tout refroidissement ou matériaux réfractaires). Cette difficulté de réalisation est d'autant plus grande que pour tirer un parti convenable de la force centrifuge il faudrait un cylindre rotatif, la vitesse obtenue en lançant les gaz tangentiellement dans un cyclone étant dans ce cas insuffisante.

Le dépoussiérage mécanique ne peut donc être obtenu qu'en provoquant des chocs multiples du gaz contre des obstacles.

Pourquoi une particule en suspension tend-elle à se déposer sur la surface d'un solide avec lequel elle entre en contact? Dans beaucoup de cas il est probable que cela est dû au ralentissement de la marche du gaz poussiéreux en contact avec le solide, les particules étant arrêtées et retenues par la surface rugueuse. Il est possible également et jusqu'à un certain point, que les forces de gravitation agissant dans ces conditions tendant à attirer les particules vers la surface. Lorsque les irrégularités locales de celles-ci sont telles qu'il s'y crée des courants locaux et tourbillonnaires, ces courants tendront à déposer leurs poussières sous l'action de la force centrifuge.

Dans le cas de certaines surfaces, la friction d'un gaz passant au-dessus d'elles suffit à développer une charge électrostatique. La nature et l'intensité de cette charge dépendent de la nature de la surface et du gaz. D'après W. F. Lamereaux (3) quand des poussières sont soufflées dans un courant d'air, elles reçoivent des charges électriques: les éléments non métalliques donnent des nuages chargés positivement; les éléments métalliques négativement. Il en est de même des oxydes basiques tandis que les autres sont chargés positivement.

(1) *Génte Civil* 1921, t. 79, p. 154.

(2) *L'Industrie Chimique* 1922, n° 97, p. 481.

(3) *Eng. Min. Journ.*, 1922, n° 5, p. 198.

L'efficacité du dépôt sur les surfaces, considérée comme étant le résultat du heurt du gaz poussiéreux, dépend naturellement de la vitesse, de la direction du courant du gaz et de la forme de la surface.

Il nous reste à voir comment la technique a réalisé industriellement la captation des poussières suivant ces principes et ensuite leur extraction. Il ne suffit pas, en effet, de provoquer l'arrêt des poussières sur un obstacle quelconque, il faut encore les enlever, au moins périodiquement, sans les remettre en suspension, tout au moins, pas dans une mesure qui détruit le travail effectué.

Freudenberg (1) suspend un grand nombre de tôles parallèlement au courant de gaz ; la matière en suspension se dépose, atteint une épaisseur de 32,5 mm. et tombe ensuite. La quantité de poussières déposée est proportionnelle à la surface des plaques.

Roesnig (2) obtient un résultat analogue en utilisant des fils de fer n° 1 écartés de 26 mm.

On ne connaît pas d'application de ces systèmes au traitement des gaz de fours à pyrites ; on peut prévoir qu'étant donné la nature des poussières en question, il faudrait des surfaces de plaques ou un nombre de fils considérables ; la chute automatique des dépôts paraît problématique. On serait obligé pour avoir une efficacité suffisante resserrer les tôles ou les fils beaucoup plus qu'il n'est indiqué et alors on risquerait d'aboutir fréquemment, sans chute provoquée, à l'obstruction plus ou moins complète de l'appareil.

Frasch dispose des bandes de tôles en rangées perpendiculaires à la direction du courant des gaz, les espaces d'une rangée correspondant aux pleins de la rangée suivante ; aucun dispositif de secouement ou collecte n'est indiqué ; voir aussi *D.R.P.* 326.483.

Lütjens (*D.R.P.* 255.535) dispose verticalement, sur le parcours du gaz, un grand nombre de tubes perforés ouverts aux deux extrémités.

Les filtres à cailloux de la Metallbank & Metallurgische G., Giland (*D.R.P.* 238.237), Barth (*D.R.P.* 292.780) ont à peu près la disposition des anciens fours à roches avec ou sans grille horizontale à barreaux mobiles. Ils ont l'inconvénient d'offrir

---

(1) *Trans. Amer. Inst. Min. Eng.*, 1883, T. II, 379 ; *Eng. and Min. Journ.*, 1882, T. 34, p. 379 ; Gibbs, *loc. cit.*

(2) *U. S. P.*, 432.440 (1890) ; *Min. Ind.*, 1906, T. 15, p. 536 ; 1908, T. 17, p. 323, Gibbs, *loc. cit.*

peu d'espaces libres pour emmagasiner les poussières ; leur résistance serait de 8 cm. d'eau. Ils imposent l'emploi d'un ventilateur en fonte placé avant le Glover pour la propulsion des gaz chauds.

Donalson (1) signale l'essai de filtration de gaz de fours à pyrites Herreshof dans des colonnes garnies de coke ; celui-ci était remplacé d'une façon intermittente ou continue ; on n'a pas d'indication sur la réalisation industrielle.

La Dortmunder Vulkan A.-G. a proposé un épurateur avec masse filtrante en mouvement faisant un cycle en sens inverse du courant gazeux. Le médium repose sur une grille mobile qui le sépare périodiquement pour l'envoyer dans une cave de nettoyage d'où il retourne ensuite dans le séparateur. Aucune précision n'est donnée sur la nature de la masse filtrante ni sur la façon dont s'opère son nettoyage. (*D.R.P.* 342.402 du 2 mars 1920).

Happel décrit une chambre où sont disposés des groupes de tubes verticaux perforés de petites ouvertures ayant les faces latérales parallèles et dont les extrémités sont doublement inclinées. Dans chaque rangée les groupes de tubes sont déplacés par rapport aux groupes voisins. Le gaz heurte les ouvertures des tubes et est dévié dans sa direction ; les poussières tombent dans les tubes et s'y déposent. (*D.R.P.* 317.083 du 13 juillet 1918.)

Les Etablissements Kuhlmann ont fait breveter une chambre dans laquelle sont disposés, perpendiculairement au courant gazeux, des rideaux de chaînes. Pour pouvoir les nettoyer, toutes les chaînes d'un rideau sont reliées par un tige portant un crochet qui passe, sans en sortir, dans une petite ouverture traversant la maçonnerie et normalement fermée ; périodiquement le crochet est saisi de l'extérieur par une poignée pour procéder au secouage des chaînes et faire tomber les poussières qui s'y sont arrêtées. Le fond de la chambre est équipé d'une vis sans fin pour l'évacuation des poussières qui s'y accumulent. (*B.F.* 518.533 du 1<sup>er</sup> juillet 1920.)

Il est curieux de rapprocher de ce brevet le *B. F.* 566.283 du 16 mai 1923 pour un perfectionnement aux appareils de dépoussiérage de gaz demandé par J.-G. Schultz et H.-S.M. Loriot et qui se dit caractérisé par un chambre traversée par le gaz et renfermant une chaîne rassemblée en paquet de façon à

---

(1) *Chem. Eng. Mining Rev.*, 1924, p. 261.

être traversée par le gaz dont les poussières se déposent sur les maillons de cette chaîne.

Décrivant les applications des anneaux Raschig dans l'industrie des acides, Hugo Schellhauss (1) indique que pour éviter l'obstruction du Glover, qu'il conseille de garnir de ce matériel, on opère avant cette tour une filtration du gaz sur des anneaux de 15 x 15 mm. en tôle noire de 0.5 mm. d'épaisseur. Le filtre est constituée par une cuve en maçonnerie de section 1 x 1 m. dans laquelle on a versé une couche de 1 m. d'anneaux; le gaz y passe avec une vitesse de 1 m. par seconde. Les anneaux sont maintenus en place par deux panneaux parallèles en grillage métallique. La cuve porte en haut et en bas des ouvertures pour le remplissage et la vidange des anneaux. Dès que le colmatage du filtre donne une perte de charge trop forte, il est mis hors circuit. On évacue les anneaux et les débarrasse des poussières par pelletage ou au moyen d'un tamis trommel. Ils peuvent aussitôt rentrer en service. Il suffit d'avoir deux filtres qui sont alternativement mis en circuit.

D'après une communication de R. Meldau (2) on a employé en Allemagne pendant la guerre, pour divers buts de dépoussiérage des cellules « Viszin » garnies de petits anneaux et qui sont somme toute identiques au filtre décrit ci-dessus.

La Tellus A.-G. für Bergbau u. Hüttenindustrie revendique la purification des gaz au moyen de substances granuleuses disposées entre deux parois extérieurs en quinconces ; procédé caractérisé parce que les supports en forme de jalousies sont disposées à l'intérieur même de la couche filtrante. Pour assurer l'écoulement libre de la couche filtrante, les lames sont disposées à l'intérieur de cette couche pour former des plans verticaux, chacun d'eux étant dans un plan perpendiculaire au précédent. La substance filtrante circule dans le sens vertical tandis que les gaz suivent une direction horizontale.

M. Kaltenbach (3) signale l'emploi en Allemagne de chambres à poussières système Kalinowski qui consiste à suspendre dans une chambre vide qui se termine dans le bas en forme de trémie des rangées successives de vieux câbles de mines effilochés. Il suffit de frapper de temps en temps les fers de suspension de ces câbles pour faire tomber les poussières dans la trémie inférieure; ces chambres résisteraient de quelques mm. d'eau.

(1) *Chem. Ztg.*, 1920, n° 18, p. 122.

(2) *Zeits. f. angew. Chemie*, 1922, n° 16, p. 460.

(3) *Chimie et Industrie*, 1923, mars, p. 419.



Dans la chambre de dépoussiérage à surfaces intermédiaires de K. Wiest, ces surfaces sont inclinées suivant l'angle d'éboulement des poussières et se terminent dans une fosse parallèle à la direction du courant gazeux, fosse qui n'est en relation avec l'espace traversé par les gaz que par une petite fente et qui communique par dessous avec un collecteur clos. (D.R.P. 341.456 du 15 juin 1920.)

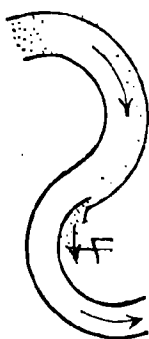


Fig. 25. — Appareil A. Graf.

L'appareil de dépoussiérage des gaz de A. Graf est constitué par des canaux cintrés portant des ouvertures tangentielles par lesquelles la poussière s'évacue, comme l'indique la figure 25. (D.R.P. 352.123 du 2 avril 1920.)

Le procédé de dépoussiérage de K. Krowatschek est un dispositif dans lequel des rangées de plaques placées les unes derrière les autres et formant des angles, sont disposés dans une chambre évasée. Au sommet des angles se trouvent des rigoles disposées de telle façon que celles qui sont situées dans chaque portion du courant gazeux se recouvrent complètement et que les gaz soient obligés de passer au-dessus de ces rigoles. (D.R.P. 358.014 du 1<sup>er</sup> janvier 1921.)

R. Moritz (*loc. cit.*) préconise des filtres à tôles perforées, à perforations mécaniques parfaites. Un filtre pour un four se compose d'une surface de filtration de 4 à 5 m<sup>2</sup> constituée par 10 tôles de 2 mm. assemblées dans un cadre et perforées de trous qui dans les premières tôles ont 8 mm. environ et sont espacés de 20 mm. Les tôles sont disposées de façon que l'axe des trous de l'une corresponde à l'axe des parties pleines de la suivante. Les perforations des dernières tôles sont plus petites, par exemple, 4 mm., écartées de 10 mm. On obtiendrait avec

10 tôles, en moyenne 80 à 90 % de séparation des poussières avec une perte de charge de 2 mm.

Un dispositif batteur permet l'enlèvement des poussières adhérentes aux tôles; le batteur peut être mu mécaniquement et travailler une fois par jour pendant quelques minutes. On peut disposer les tôles en deux groupes se suivant et ne battre qu'un des groupes à la fois pour éviter un trop fort enlèvement de poussières pendant la période du battage.

La fig. 13 a déjà donné une vue de cette chambre à poussières disposée derrière le four à soles indépendantes. La fig. 26 en donne une autre vue en coupe et de face.

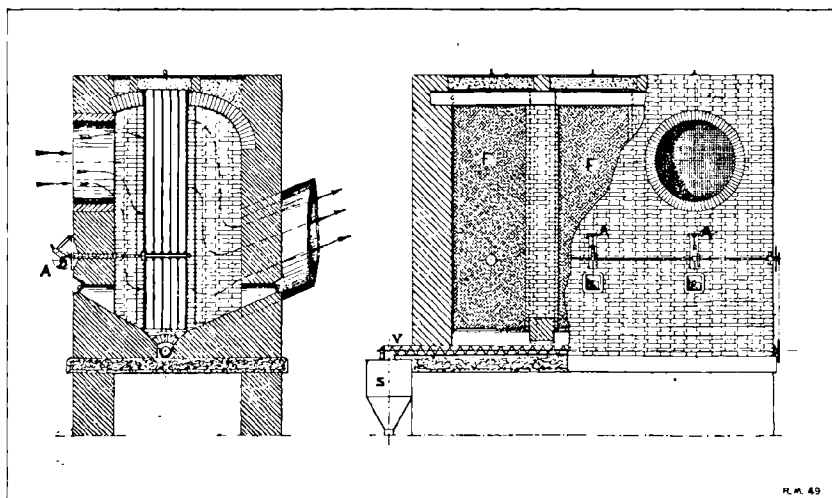


Fig. 26. — Chambre à poussière R. Moritz.

G. B. Cramp (1) a eu l'idée originale d'utiliser la poussière elle-même à la filtration des gaz. L'appareil comprend deux grilles verticales placées l'une à côté de l'autre et comportant des barreaux inclinés: tout l'intervalle entre les grilles et les barreaux étant rempli de poussières, le gaz est obligé de passer à travers la poussière ainsi accumulée. En passant il abandonne ses poussières sur le tas filtrant; ce tas finit par atteindre l'angle d'éboulement et les dépôts glissent et tombent au fond de l'appareil. Comme l'indique la fig. 27, l'appareil d'essai, qui a servi à l'étude du dépoussiérage des gaz de haut fourneau, est formé

(1) *Chem. and Met. Eng.*, 10 mars 1924, et *Iron Age*, 1923, T. 112, n° 17, p. 1111.

de deux demi boîtes de forme pyramidale boulonnées ensemble par leurs bases; les sommets servent à l'entrée et à la sortie des gaz. A l'extrémité inférieure se trouvent des trémies destinées à recevoir l'excès de poussières. Aux essais on a constaté que les poussières les plus fines du gaz de haut fourneau sont encore perméables aux gaz. Cette poussière laissait passer 420 litres

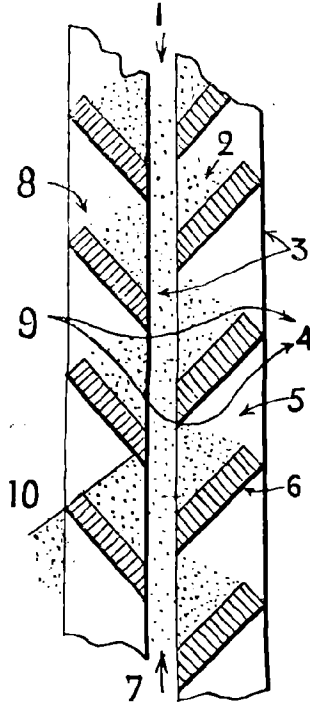


Fig. 27. — Appareil G. B. Cramp

de gaz à la minute pour une surface utilisable de 450 cm<sup>2</sup> et une perte de charge de 250 mm. d'eau. On peut augmenter la pression jusque 500 mm. sans inconvénient. On n'a pas encore publié de relation d'essais de ce système de dépoussiérage pour les fours mécaniques.

### B) Dépoussiérage électrique

Trois actions différentes peuvent entrer en jeu pour la précipitation électrique des poussières par l'électricité :

1° L'attraction électrostatique d'une particule non chargée mais influencée dans un champ électrique, comparable à l'attrac-

tion magnétique d'une pièce de fer non magnétique placée dans la région des lignes de forces d'un pôle d'aimant.

2° L'attraction entre une particule chargée électriquement et une électrode, comparable à l'attraction magnétique entre le pôle + d'un aimant et le pôle — d'un autre aimant.

3° Le vent électrique qui prend naissance par le passage de l'électricité à haute tension dans des pointes ou des arêtes et qui entraîne ainsi les particules contenues dans le gaz.

Seules les actions 2 et 3 sont utilisées et en fait, surtout la seconde, par l'intermédiaire de l'ionisation du gaz par un champ électrique; les ions se déchargent sur les particules en suspension dans le gaz; celles-ci, qui se meuvent dans le courant gazeux suivant les lois que nous avons indiquées précédemment, sont alors attirées par une électrode de signe contraire sur laquelle elles se déposent. On fait en somme intervenir une force extérieure susceptible d'influencer efficacement le déplacement des particules ce que ne peut faire la force naturelle de la pesanteur pour les raisons que nous avons exposées.

Le principe de ce procédé est connu depuis longtemps, (Hohlfeld 1824) mais ce n'est qu'en 1905 que Cottrell, chef du service métallurgique du bureau des Mines des Etats-Unis en commença l'industrialisation.

La première application en Europe aux gaz des fours à pyrites aurait été faite en 1911 dans une usine allemande et les perfectionnements qui y ont été apportés en Allemagne par Erwin Moeller le font désigner outre-Rhin sous le nom de procédé Cottrell-Moeller. Une littérature très abondante a paru depuis 1911 sur les procédés de précipitation électrique des poussières car ils ont trouvé des applications dans un grand nombre d'industries et de très nombreux brevets revendiquent des perfectionnements.

En France ces procédés sont exploités principalement par A. L. Stinville et par la Société de purification industrielle des gaz qui a, après la guerre, industrialisé les études faites au service des poudres à Angoulême (1).

En Allemagne le procédé Cottrell-Moeller est exploité par la Metallbank und Metallurgische Gesellschaft qui en a la licence exclusive pour le continent; il est concurrencé par l'électro-filtre Siemens-Schuckert et le procédé Oski. La pre-

---

(1) Delasalle, *Chimie et Industrie*, 1920, septembre, p. 291. *Mémorial des poudres*, 1923, p. 201, 214 et 241.

mière de ces firmes a intenté aux autres des procès en contrefaçon qui sont loin d'être liquidés (1).

Nous exposerons brièvement la théorie de la précipitation électrique (2) pour décrire ensuite l'appareillage.

Nous avons vu précédemment que, pour les vitesses des gaz dans les carneaux de fours à pyrites, en raison de la ténuité des particules en suspension, la valeur de  $F$ , force de la pesanteur, par rapport à  $R$ , résistance due à la friction visqueuse du gaz, est telle qu'elle n'intervient plus pratiquement pour en provoquer le dépôt. Mais si l'on donne à une particule une charge électrique déterminée  $Q$  et qu'on la considère placée dans un champ électrique de valeur  $H$ , elle est alors soumise à une force  $F'$  parallèle aux lignes de forces;  $F' = QH$ . Sous l'influence de cette force la particule se déplace et prend une vitesse limitée encore par la résistance due à la friction visqueuse du gaz et que nous avons vue égale à  $6 \pi \eta r v$ . La pesanteur pouvant être négligée, on a à chaque instant  $F' = R$  et  $C$  étant la constante dépendant du rayon de la particule et de la viscosité  $\eta$ , on peut

$$\text{écrire } v = \frac{QH}{C}.$$

$V$  étant la vitesse du gaz tenant en suspension la particule et dont le mouvement est perpendiculaire au champ électrique, cette particule prendra une direction déterminée par la composition des deux vitesses perpendiculaires  $v$  et  $V$  et se déplacera obliquement par rapport au champ.

La résultante doit être telle que le temps mis par la molécule à parcourir l'espace entre les deux électrodes soit au plus égal à celui employé par la particule à parcourir la longueur correspondant à l'électrode de décharge.

On a d'ailleurs reconnu que les gaz chargés de poussières sont loin de suivre une trajectoire à peu près rectiligne. Il semble au contraire, que leur écoulement échappe à toute loi simple et que, seule, l'ionisation permet de les diriger et de les déplacer rapidement vers les électrodes ayant des charges opposées (3).

---

(1) *Chem. Ztg.* 1924, N° 13, p. V annonces et *Zeits. für Angew. Chemie*, 1924, N° 5, p. VII annonces.

(2) Voir à ce sujet, entre autres, Saget, conférence à la Société française des Electriciens, *Revue Métallurgique*, 1922, T. 22, N° 12, p. 703.  
A. Laillier, conférence à la Société industrielle de Rouen en 1919.  
Delasalle, *loc. cit.* et Lévêque, *Industrie Chimique*, 1921, p. 15.

(3) *Génte Civil*, 1921, T. 79, p. 154 d'après *Chem. and Metall Eng.*

Ces formules montrent que les dimensions transversales et longitudinales de l'appareil dépendent de la vitesse du courant gazeux  $V$ , de la valeur du champ électrique  $H$  et de la charge électrique de chaque particule  $Q$ , indépendamment des caractéristiques propres au gaz et aux poussières.

Pour obtenir le rendement maximum il y aura donc intérêt à augmenter autant que possible le champ  $H$  et la charge  $Q$ .

Les particules en suspension dans le gaz reçoivent leur charge électrique par l'intermédiaire de l'ionisation du milieu. Dès qu'une particule se trouve à proximité d'un ion, ce dernier est attiré par influence et cède sa charge à la particule; mais cette dernière peut rencontrer un ion de signe contraire, s'il en existe, et revenir à l'état neutre. Une ionisation quelconque préalable du milieu provoquerait donc sur les particules soit des charges contraires, soit même l'absence complète de charge. Il en résulterait que certaines particules seraient précipitées sur une électrode, d'autres sur l'électrode opposée, tandis que celles à l'état neutre ne seraient pas influencées.

Pour cette raison, l'appareil de captation doit fournir lui-même l'ionisation nécessaire pour charger les particules d'une quantité d'électricité aussi grande que possible et toutes de même signe. On obtient aisément ce résultat en utilisant le pouvoir des pointes chargées à haut potentiel d'ioniser très rapidement et très fortement l'espace environnant.

L'une des électrodes pourra être constituée par un fil fin tendu verticalement et l'autre par un cylindre concentrique au fil fin pris comme axe.

Le courant gazeux entrant par une des extrémités du cylindre, les poussières chargées par ionisation d'une quantité d'électricité de même signe sont soumises à l'action du champ radial qui existe entre le fil et le cylindre et sont précipitées sur ce dernier où elles adhèrent. Le courant gazeux sort du cylindre plus ou moins dépoussiéré.

On a constaté que la précipitation atteint de 70 à 80 % lorsque l'électrode de décharge est reliée au pôle positif et 95 à 98 % lorsqu'elle est reliée au pôle négatif. D'après Moeller (D.R.P. 282.737) la mise au pôle négatif de l'électrode de charge permet l'emploi d'une tension supérieure à celle que l'on peut appliquer dans le cas où cette électrode est positive.

En utilisant un fil très fin et un cylindre de grand diamètre

le champ est très intense dans le voisinage du fil pour décroître très rapidement à mesure que l'on se rapproche du cylindre externe.

Il est nécessaire d'obtenir une ionisation intense grâce à l'effet corona produit par un fil porté à un potentiel élevé. En fait, toute l'énergie électrique fournie à l'appareil est utilisée à produire cet effet corona source d'ionisation.

Les ions ainsi créés se portent sur les particules voisines en cédant leurs charges jusqu'à ce qu'elles soient en équilibre électrique.

Les particules chargées sont soumises à la force du champ et sont précipitées sur le cylindre externe. S'il n'existe pas de particules, les ions formés se dirigent avec leur vitesse propre vers l'électrode extérieure sur laquelle ils abandonnent leur charge.

Par conséquent le débit électrique d'un appareil est pratiquement indépendant de la quantité de poussières captées, ce que confirme l'expérience.

R. C. Tolman et S. Karrer (1) ont étudié le mouvement des gouttelettes et particules dans le champ des charges électriques donnant l'effet corona. En photographiant un jet d'eau lancé dans une chambre parallèlement au fil central placé entre deux plaques parallèles, les auteurs ont constaté que la charge est communiquée soit par induction, soit par conduction de l'électricité du sol, soit par l'absorption des ions présents dans le champ électrique, soit par contact direct avec les électrodes. Le mouvement des particules est déterminé par l'intensité de la charge reçue et par le gradient de potentiel du champ. Ils estiment probable que la précipitation électrique dans le procédé Cottrell repose sur l'absorption d'ions ayant le même signe que le fil central.

Cependant W. F. Lamoreux (2) prétend que la charge que prennent les particules dépend de leur nature chimique ; les éléments non métalliques se chargeraient positivement, les éléments métalliques négativement.

Le champ  $H$  étant proportionnel au potentiel  $E$ , il est avantageux d'augmenter celui-ci autant que possible. On est limité dans cette voie par le jaillissement d'étincelles ou d'arcs entre les électrodes. La propriété du système pointe-plateau permet

---

(1) *Chem. and Metall. Eng.*, 1920, p. 1203.

(2) *Eng. Mtn. J.*, 1922, T. 113, N° 5, p. 198.

d'employer une différence de potentiel plus élevée sans éclatement, lorsque le fil est négatif par rapport au cylindre.

Suivant leur composition chimique et leur condition physique les particules peuvent réduire la distance explosive et quelquefois, mais plus rarement, l'allonger. Dans le premier cas il en résulte qu'aussitôt que l'électrode de décharge se couvre de dépôts il faudrait descendre le voltage à une certaine fraction du voltage primitif, le débit se trouverait de ce fait descendu à environ le carré de cette fraction et la précipitation deviendrait très incomplète. Quelquefois, d'autre part, une très petite variation de la teneur en humidité peut modifier profondément la distance explosive.

Les particules captées par l'électrode de décharge se détachent généralement lorsqu'elles forment une agglomération d'une masse suffisante; elles peuvent, dans le cas du cylindre, retomber sans être reprises par le courant gazeux ascendant grâce à la vitesse sensiblement nulle de ce dernier au voisinage immédiat de la surface. Mais cette séparation automatique ne se produit pas toujours régulièrement et on a dû très souvent, en particulier dans le cas des gaz des fours à pyrites, provoquer la chute des paquets de poussières par une intervention extérieure.

L'appareil doit être alimenté par un courant à haute tension. La nécessité d'un champ toujours du même sens rend indispensable l'emploi du courant continu ou tout au moins unidirectionnel. La différence de potentiel peut atteindre 100.000 volts; le débit est relativement faible, de l'ordre du dixième d'ampère.

Une source fournissant le courant continu serait la solution idéale au point de vue rendement. On ne peut cependant envisager ni la machine statique, ni le dynamo à courant continu qui ne sont pas encore parvenues à une forme et à un rendement industriels, ni une batterie d'accumulateurs qui serait encombrante et d'isolement difficile.

La seule solution pratique consiste à utiliser un courant alternatif dont on élève très facilement la tension à l'aide de transformateurs. Le courant à haute tension ainsi obtenu est redressé. Le courant redressé est constitué par deux alternances du courant alternatif séparées par un intervalle de repos plus ou moins long. Par suite, le potentiel et le champ électrique sont continuellement variables.

Dans les cas spéciaux où la baisse de rendement qui en résulte serait préjudiciable, on peut connecter un condensateur aux bornes de l'appareil d'utilisation. Celui-ci constitue un résér-



voir d'énergie qui se charge pendant les maxima de potentiel, pour restituer son énergie pendant les temps de repos ou de potentiel faibles. On peut obtenir de cette façon, par un choix judicieux de la capacité, une tension relativement constante aux bornes de l'appareil de précipitation.

*Appareillage.* — Nous nous étendrons peu sur la partie de l'appareillage électrique destiné à fournir le courant à haute tension redressé. Il est constitué essentiellement par une source de courant alternatif, un transformateur qui élève la tension de ce courant et un appareil de redressement.

Les constructeurs utilisent en général le courant alternatif tel qu'il est fourni par les centrales; cependant certains préfèrent reproduire ce courant par un alternateur monophasé actionné par un moteur ordinaire et accouplé d'une façon rigide au redresseur; on obtient ainsi une coupure précise de la sinusoïde et on évite les inconvénients qui peuvent résulter d'un synchronisme imparfait du moteur synchrone et de l'utilisation d'une seule phase du courant de distribution à l'un des postes d'un circuit général.

L'appareil de redressement peut être un redresseur mécanique ou une soupape à vide.

Le redresseur mécanique tournant se compose (fig. 28 et 29) en principe d'un croisillon fixe A B C D et d'un croisillon mobile M N P R construits en ébonite, chacun ayant quatre bras. Deux bras du croisillon fixe (B et C) sont reliés au transformateur T, le 3<sup>e</sup> (A) à l'électrode négative de l'épurateur et enfin le 4<sup>e</sup> (D) à la terre. Les quatre bras M N P R du croisillon mobile sont réunis électriquement deux par deux, M avec P et N avec R. Le croisillon mobile est actionné par un moteur synchrone tétrapolaire S, un tour de ce moteur correspondant à 2 périodes complètes du courant alternatif

Par les connexions, le redresseur ainsi équipé donne du courant de polarité constante à sa borne d'utilisation.

Les soupapes à vide dites « Kenotrons » doivent en principe avoir un meilleur rendement qu'un appareil mécanique, mais elles n'ont que la durée des lampes électriques et sont assez fragiles de manipulation; elles sont assez rarement employées pour des installations industrielles importantes.

Les appareils de précipitation sont beaucoup plus variés dans leurs formes et leurs dispositions; cet appareillage est

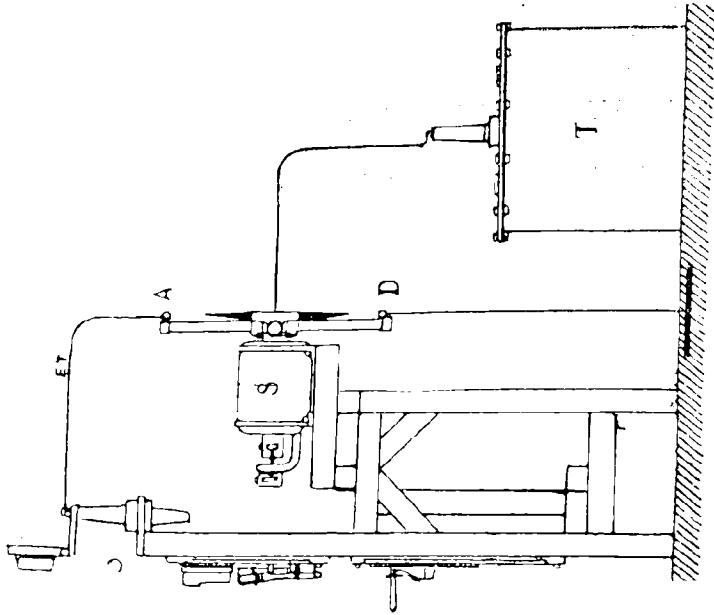


FIG. 28

Redresseur mécanique de courant

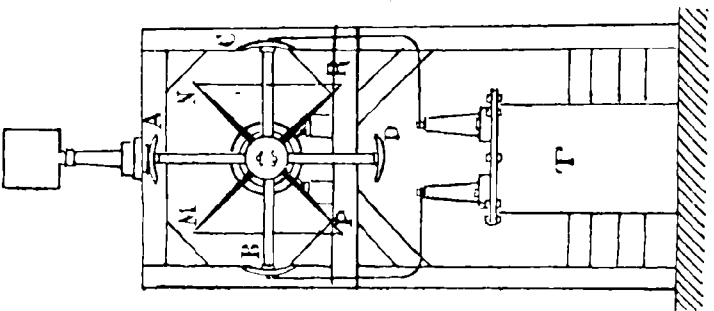


FIG. 29

encore à l'heure actuelle en voie d'évolution et, comme nous l'avons dit, les perfectionnements font l'objet de contestations de priorité multiples et fréquentes. Nous ne voulons en aucune façon prendre position dans ces différents; nous décrirons purement et simplement les dispositifs d'après les publications en indiquant les sources.

En général un appareil industriel est constitué (Moeller D. R. P. 265964) par une série de tubes disposés verticalement, de 4 à 5 m. de hauteur et 20 à 40 cm. de diamètre. Les gaz à épu-

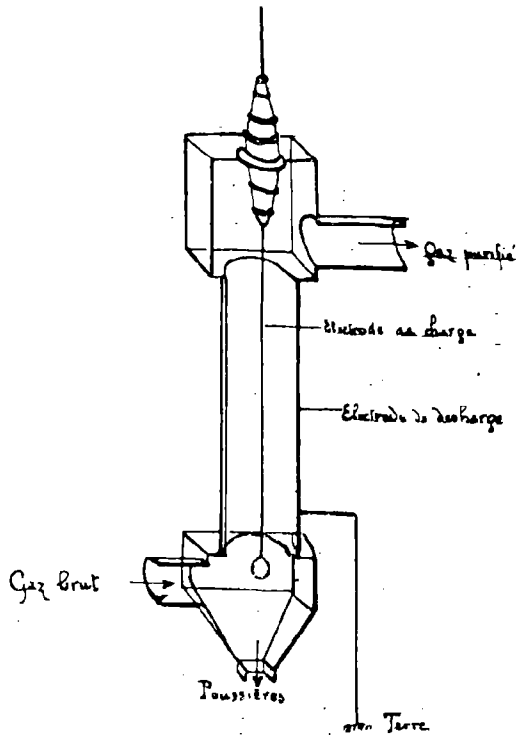


Fig. 30. — Schéma d'un précipiteur électrique tubulaire

rer les traversent par ascensum et débouchent dans une chambre étanche possédant une canalisation de départ. Pour les gaz de fours à pyrites les cylindres sont en fonte et mis à la terre. Comme électrode d'émission Cottrell (D. R. P. 280570) utilisait des fils garnis de matières fibreuses pour former un ensemble de pointes. Moeller (D. R. P. 277091) a remplacé ce dispositif par des fils unis disposés suivant l'axe des cylindres sur un cadre rigide, tendus par un contre-poids unique formant grille, sus-

pendu librement dans la chambre d'arrivée du gaz de façon à éviter les mouvements pendulaires qui provoqueraient un décentrement.

Le cadre supérieur est supporté par des isolateurs convenablement disposés pour éviter qu'ils soient recouverts par des poussières ou des gouttelettes de condensations en suspension dans le gaz, ce qui pourrait provoquer des défauts d'isolement et des courts-circuits avec la terre.

Les constructeurs se distinguent dans ces dispositions par des détails dont la description nous entraînerait trop loin. (1)

La figure 30 donne le schéma d'un appareil où un seul tube est représenté.

D'après Landolt (2) les alliages de fer et de cuivre sont ceux qui conviennent le mieux pour les précipiteurs destinés à éliminer les poussières de gaz sulfureux aux températures élevées. Ces fils ont évidemment une résistance limitée à l'action des gaz acides à haute température et à l'allongement que provoque celle-ci. Nous avons déjà dit que pour la fabrication de l'acide sulfurique par le procédé des chambres, il est essentiel que les gaz ne subissent que le refroidissement minimum dans leur parcours entre les fours et les appareils de fabrication proprement dits. Il ne peut être question de les refroidir pour faciliter la tenue des appareils dépoussiéreurs sans risquer de se priver de conditions favorables à la bonne marche ultérieure des opérations. D'autre part, il faut éviter aussi d'abaisser la température au point de condensation des vapeurs d'acide sulfurique que contiennent les gaz (A. Stinville, B. F. 532892 du 29-3-1921), condensation qui rend les isollements plus difficiles, produit des poussières difficiles à évacuer et cause des pertes d'acide.

C'est pourquoi la disposition fils tubes peut dans certains cas être remplacée par des électrodes planes (3) dont voici une description, de nombreuses variantes pouvant être rencontrées dans les différents systèmes. Les électrodes sont disposées dans une chambre comme les plaques dans un vase d'accumulateur. Les gaz peuvent traverser les chambres parallèlement au plan des électrodes ou perpendiculairement à ce plan; dans ce dernier cas les électrodes sont perméables à la façon des tamis.

(1) Voir les notices de A. Stinville, de la Société de purification industrielle des gaz, de la Oskli A.-G. Hannover, la *Siemens Zeitschrift*, janvier 1924, etc.

(2) *Chem. Metall. Eng.* T. 29, p. 588 et *Abstracts*, 10 janvier 1924.

(3) E. E. Hemond et H. D. Eglert, *Chem. and Metall. Eng.*, T. 19, N° 6, p. 309.

Les électrodes de charge reliées à une borne de la haute tension sont isolées de la chambre et intercalées entre les électrodes de décharge. Ces dernières sont mises à la terre. Les poussières qui s'y accumulent sont éliminées par un dispositif de secouement et réunies dans une trémie collectrice. Comme électrodes de charge on peut employer des tôles ondulées ou des toiles à grandes mailles ondulées ou non. Les électrodes de décharge sont constituées à peu près de même; elles peuvent dans certains systèmes comporter des gouttières collectrices pour que les poussières ne puissent être de nouveau entraînées par les gaz.

Les fig. 31 et 32 représentent schématiquement deux dispositions de dépoussiéreurs à électrodes planes. (1)

L'éditorial du *Chemical Trade* du 5-9-1924 signale l'emploi dans un grillage de concentrés de blends par flottation de plaques en ferrochrome résistant à l'acide sulfureux jusqu'à 700° C.

Les électrodes planes permettent d'adopter des dispositions d'isolement un peu plus faciles à réaliser que pour les tubes (2).

Le courant peut être coupé par intervalles courts sans que la continuité de l'épuration en soit affectée (Kirchoff, D. R. P. 340788 du 4-11-1919).

Pour provoquer le décollement des poussières captées par les électrodes de décharge de nombreux systèmes ont été proposés. Ce décollement se produit d'une façon variable avec la nature des poussières qui dépend à la fois de la qualité des pyrites grillées, de la marche des fours (formation plus ou moins abondante de SO<sup>3</sup> par catalyse) et de la température et de la tension auxquelles s'effectue le dépôt.

H. A. Burns (B. F. 406.932 du 25-9-1917) a proposé un procédé original pour simplifier cette élimination des poussières influencées; un courant liquide interposé sur le trajet des particules solides les intercepte et les entraîne au dehors. Malheureusement cette méthode, pour les raisons déjà indiquées, paraît inapplicable au traitement du gaz des fours à pyrites.

La Metallbank und Metallurgische G. (D. R. P. n° 364.808 du 13-11-1919) (3), a fait breveter un dispositif dans lequel le nettoyage des électrodes qui se fait par agitation de celles-ci se combine avec la réalisation du procédé lui-même et assure l'ouverture et la fermeture de l'arrivée des gaz, l'interruption

---

(1) *Chem. Ztg.*, 1923, N° 17/18, p. 770.

(2) Voir *Génie Civil*, 1921, août, p. 154.

(3) *Chimie et Industrie*, 1924, avril, p. 720.

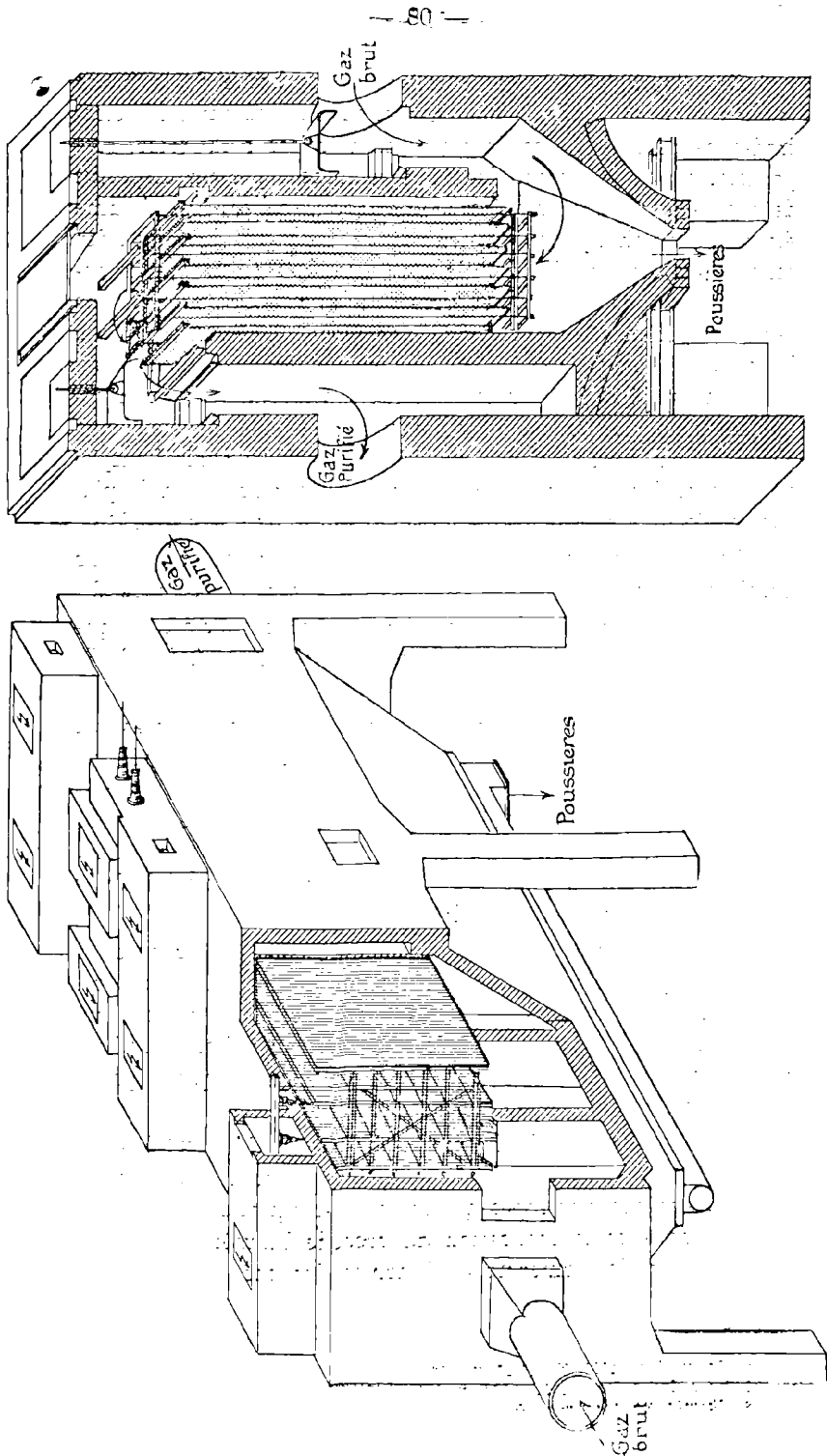


Fig. 31 et 32. -- Précipiteurs électriques à électrodes planes.

et la remise en circuit des électrodes; la pièce essentielle est constituée par un cylindre qui tourne à la main ou électriquement et qui commande mécaniquement ou électriquement les différents organes et les met en mouvement ou les arrête dans l'ordre nécessaire (fig. 33).

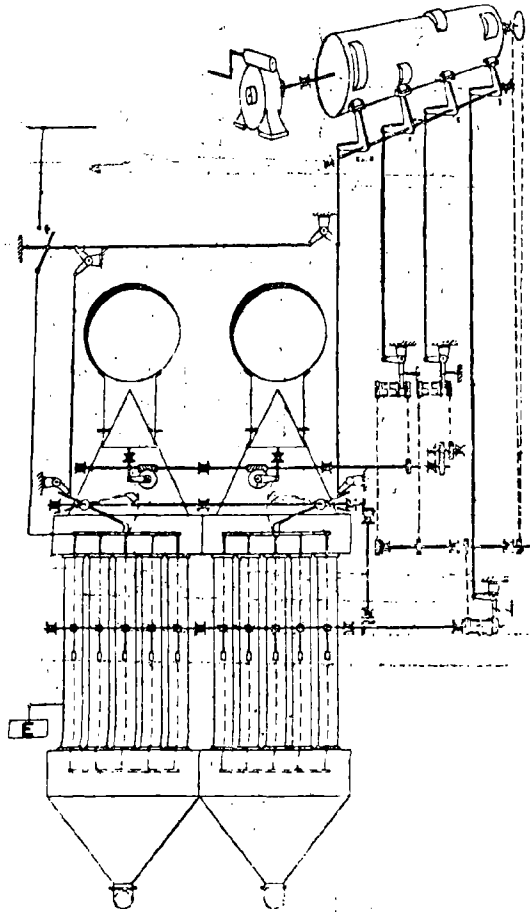


Fig. 33. — Appareil de secouage de la Metallbank et Met. G.

Les Siemens Schuckert Werke (1) emploient un procédé d'après lequel toutes les électrodes sont soulevées de quelques millimètres et ensuite abandonnées à une chute libre sur leur support. Cette sorte de secouement régulier de toutes les parties des électrodes donnerait un nettoyage excellent. Comme une

(1) C. Hahn, *Siemens Zeitschrift*, janvier 1924.

petite partie des poussières est remise en mouvement, on peut, si la chose présente un inconvénient, procéder au secouement des électrodes par séries successives.

Une partie de la poussière se dépose souvent aussi sur les électrodes de charge, ce qui est une gêne car le dépôt isole

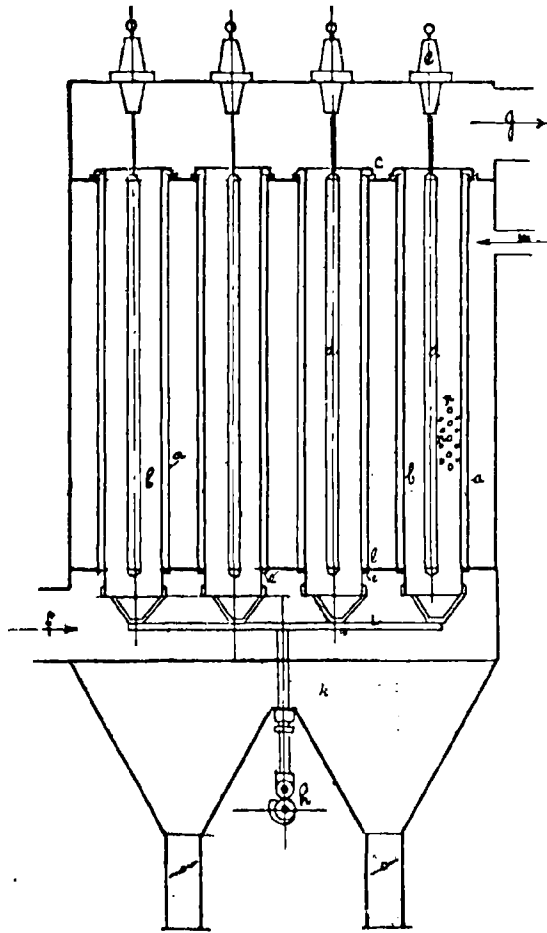


Fig. 34. — Dispositif Zschocke.

l'électrode électriquement et influence son action. Dans ce cas on peut soit soulever et laisser retomber les électrodes avec leurs isolateurs, soit battre ces électrodes.

... Les Siemens Schuckert Werke ont également breveté (D R. P. 339.625 du 13-9-1919), un dispositif de deux chambres de précipitation parallèles mises alternativement hors circuit



des gaz pour en faciliter le nettoyage et l'évacuation des poussières collectées.

Zschocke (D. R. P. 329.062) fait usage de 2 tubes concentriques dont l'un sert d'électrode de précipitation, l'autre ayant pour mission d'assurer l'étanchéité du système. Un certain jeu est prévu entre les deux tubes, de sorte que le tube intérieur peut se déplacer suivant la direction de l'axe commun. Un mécanisme spécial permet d'imprimer au tube un fort mouvement oscillatoire (fig. 34).

L'appareil contient une série de tubes *a* contenant d'autres tubes *b*, séparés des premiers par une distance de quelques millimètres. Ces tubes débouchent dans des joints de sable *c*. Les électrodes de charge sont suspendues à des isolateurs *e*. Les gaz entrent en *f* et sortent en *g*. On peut imprimer aux tubes *b* (soit par groupes, soit isolément) un mouvement oscillatoire par le mécanisme *h* et la pièce *k*. Les saccades produites détachent les poussières qui tombent dans les trémies. Le mouvement est continu ou périodique.

Les tubes peuvent aussi être pourvus de trous *n* de façon à ce que ces ouvertures viennent en correspondance lorsque le tube intérieur est au point élevé de sa course; les tubes sont alors placés dans une chambre remplie de gaz purifié à une pression un peu plus forte que celle du circuit normal; il se produit ainsi un soufflage qui facilite le décollement des poussières.

Pour terminer cet exposé, nous mentionnerons quelques variantes et particularités qui ont été signalées dans l'application de l'électricité au dépoussiérage des gaz.

D'après C.-P. Bary (1) (B. F. 534.081 du 12-4-1921), la captation des particules solides ou liquides en suspension dans les gaz est effectuée sans l'emploi de l'effluve, par charge de ces poussières, en les amenant au contact ou au voisinage immédiat de l'électrode qui doit leur communiquer une charge négative, puis en faisant ensuite passer ces gaz dans un champ électrique qui oriente les poussières chargées vers l'électrode positive. Les figures 35 et 36 représentent les dispositifs réalisés; le gaz à purifier circule dans la direction des flèches; il se charge au passage dans les toiles métalliques représentées en pointillé et entre ensuite dans un champ électrique. Ce système nécessiterait des différences de potentiel plus basses que dans les procédés connus ce qui éviterait de se trouver au voisinage des valeurs qui donnent l'étincelle disruptive.

---

(1) *Chimie et Industrie*, 1922, novembre, p. 1047.

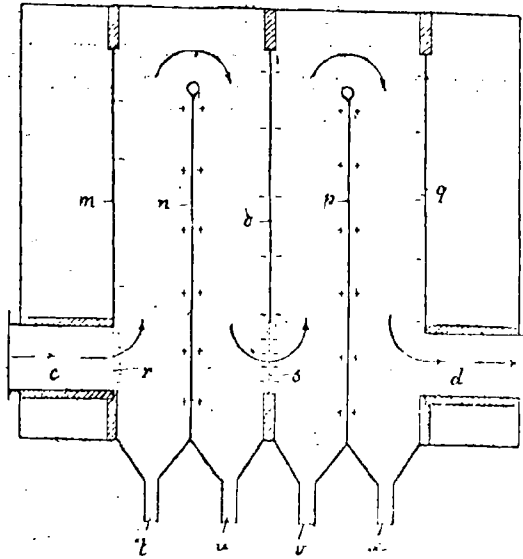
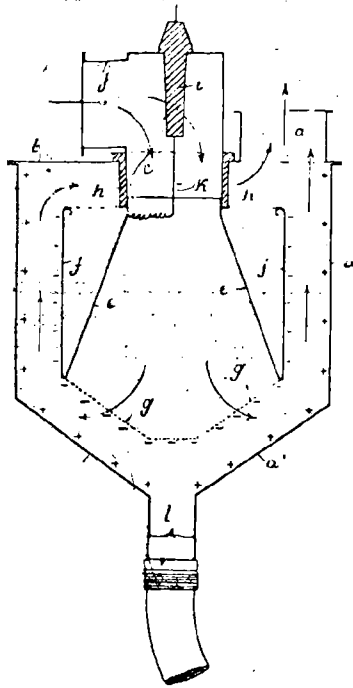


Fig. 35 et 36. — Séparateurs électriques de poussières Bary.

L'Electrische Gasreinigung G. (D. R. P. 328408) revendique un procédé de traitement préalable des gaz devant être purifiés par voie électrique ou mécanique, caractérisé par le fait qu'une décharge électrique produite entre deux électrodes provoque la formation de flocons chargés électriquement entraînés par le courant où l'agglomération s'effectue plus complètement.

La séparation des poussières peut être progressive et par suite sélective; les gaz passent dans une série de précipiteurs fonctionnant dans des conditions différentes et permettant ainsi de recueillir certains éléments à un état de concentration beaucoup plus grand que dans la précipitation en un seul temps. (E. Moeller D. R. P. 282.310).

Les gaz peuvent être, dans certains cas, dirigés parallèlement au champ (E. Moeller, D. R. P. 290.146).

A. W. Fairlie (1) a donné les résultats suivants relatifs à l'efficacité d'un précipiteur électrique, type à plaques fonctionnant sur des fours à pyrites :

	Pourcentage précipité	Non précipité
Poussières globales.....	98.94	1.06
Eléments des poussières :		
Fer soluble.....	83.24	16.76
Plomb .....	81.59	18.41
Elément du gaz :		
Arsenic .....	24.21	75.79

Nous avons donné précédemment l'analyse de ses poussières.

Les gaz quittant les précipiteurs électriques sont encore plus ou moins ionisés; ils entrent aussitôt dans les appareils de fabrication proprement dits; il n'a été rien publié sur l'influence que peut avoir cet état particulier sur la marche des réactions de transformation de l'anhydride sulfureux en acide sulfurique.

---

(1) *Chem. and Metall. Eng.*, 1921, t. 25, p. 864.

## II. — EPURATION CHIMIQUE

Les gaz sulfureux des fours de grillage, plus ou moins parfaitement dépoussiérés contiennent encore en général, comme impuretés principales: de l'anhydride et de l'acide sulfurique et des acides arsénieux, sélénieux et tellureux; la présence de composés du chlore et du fluor est plutôt exceptionnelle dans le cas des pyrites; au contraire, les gaz de blends contiennent très souvent des composés du fluor.

L'anhydride et l'acide sulfurique n'ont pas besoin d'être éliminés pour eux-mêmes; seul l'acide arsénieux pourrait dans certains cas justifier un traitement spécial. Son élimination exige un refroidissement à peu près complet des gaz, en raison de sa tension de vapeur.

Une première étude de cette tension de vapeur a été publiée par O. Nydegger (1). Il a déterminé ses valeurs pour les températures de 80° à 200° par la méthode dynamique; il les a exprimées en grs  $\text{As}^4\text{O}^6$  par  $\text{m}^3$  de gaz à 25° et 750 mm. et en grs As par kgr de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  en supposant que cet acide arsénieux soit contenu dans un gaz à 6 % de  $\text{SO}^2$  envoyé à un appareil de fabrication d'acide sulfurique:

Température	grs $\text{As}^4\text{O}^6$ par $\text{m}^3$ de gaz	grs As par kgr. $\text{SO}^4\text{H}^2$
200° C.	17.70	50.0
150	0.417	1.17
125	0.100	0.28
100	0.026	0.074
80	0.000	0.000

Nydegger conclut de ses résultats que l'on ne peut obtenir de l'acide sulfurique exempt d'arsenic que si l'on refroidit les gaz au-dessous de 100° C et sépare convenablement l'acide arsénieux condensé.

P. Smellie (2) a fait des déterminations très précises de la tension de vapeur de l'acide arsénieux pour les températures de 60° à 150° C.

(1) *Bulletin de la Fédération des Industries Chimiques de Belgique*, octobre 1922.

(2) *Jl of the Soc. of Chem. Ind.*, 1923, n° 49, p. 466 T.

Température moyenne	Extrêmes des températures pendant l'expérience	Tension de vapeur en mm. de mercure
60°,8 C	60°-61° C	2,4.10 <sup>-7</sup>
83	81-66	2,5.10 <sup>-5</sup>
103,4	101-105	4,6.10 <sup>-4</sup>
119	117-124	1,9.10 <sup>-3</sup>
124	119-126	2,2.10 <sup>-3</sup>
142	140-144	1,4.10 <sup>-2</sup>
150	148-152	2,6.10 <sup>-2</sup>

A titre de comparaison la valeur indiquée par P. Smellie pour 150° peut s'exprimer par une teneur de 0.603 grs As<sup>4</sup>O<sup>8</sup> par m<sup>3</sup> de gaz au lieu de 0.417 gr. indiquée par O. Nyddeger.

Ces résultats confirment en tous cas que la séparation de l'acide arsénieux des gaz de grillage exige un refroidissement incompatible avec la marche normale du procédé des chambres. Ce n'est donc que dans des cas très particuliers que l'on pourrait recourir à ce procédé. D'autres moyens existent (choix des pyrites, sélection et purification de l'acide) pour atteindre le même but.

La Metallbank & Metallurgische G. (D.R.P. 71.901) propose de fixer l'arsenic du gaz à l'état de sulfate en faisant de la précipitation électrique sur le gaz après avoir provoqué la formation d'un brouillard par l'introduction d'acide sulfurique dilué dans un courant gazeux et refroidissement au-dessous de 100° C.

La Erzroest G. et J. Schlossberg (D. R. P. 383.319 du 6 juillet 1922) revendiquent la séparation de l'arsenic, du sélénium et du fer par un dépoussiérage mécanique dans une chambre à chicanes suivie d'un canal refroidi et enfin par un lavage à l'acide froid ou à l'eau dans une tour.

Le Verein für Chemische und Metallurg. Produktion (B.F. 567.884 du 26 juin 1923) propose un dispositif laveur caractérisé par un débit et une vitesse de gaz trop grands pour que la volatilisation et la reprécipitation du liquide de lavage aboutisse à former de grosses gouttes; mais cependant tels que les vésicules formées soient séparables par un précipiteur électrique. Comme liquide de lavage on emploie l'acide sulfurique.

Aucune nouveauté à signaler en ce qui concerne l'élimination spéciale des autres impuretés, sauf la proposition de Crafft (E.P. 219.359 du 19 mars 1923) d'utiliser le charbon activé à la purification intégrale du gaz sulfureux. La même application est revendiquée par le B.F. 566.948 du 1<sup>er</sup> juin 1923 demandé par le Verein für Chemische & Metall. Produktion.

### III. — CONCENTRATION DU GAZ SULFUREUX

Nous avons vu précédemment que diverses opérations de la métallurgie du cuivre et du plomb fournissent des gaz assez pauvres en acide sulfureux pour que leur utilisation à la fabrication de l'acide sulfurique ait été pendant longtemps considérée comme industriellement irréalisable. Le problème a été étudié suivant deux directives : Concentration des gaz en acide sulfureux et utilisation des gaz tels quels.

Nous examinerons maintenant la première de ces deux méthodes qui est bien une purification ; nous reviendrons sur la seconde dans la cinquième partie.

H. Petersen (D.R.P. 310.073 du 15 mars 1918) cherche à relever la richesse des gaz qui proviennent du chauffage direct d'un minerai sulfuré par des gaz de foyer, en n'admettant ceux-ci qu'avec un excès d'air tel qu'il est nécessaire pour réaliser la température convenable au grillage ; le gaz de chauffage peut être admis seul ou avec l'air servant à l'oxydation. On fait passer l'excès d'air avec le gaz de chauffage par les ouvertures d'où sort le minerai, le gaz de chauffage étant introduit tangentiellement. Pour permettre les réglages, le tirage du foyer doit être rendu indépendant du tirage du four.

La concentration des gaz de grillage en anhydride sulfureux a été réalisée depuis longtemps pour la fabrication de l'anhydride liquéfié et le procédé Hänisch et Schröder est bien connu. Le domaine d'application de cette méthode est toutefois limité ; les volumes de liquides à traiter augmentent avec la diminution de la richesse des gaz utilisés et à partir de 5 % de  $\text{SO}^2$  cette augmentation devient prohibitive.

Dans un brevet de 1922, A. E. White (E. P. 203.722 du 10 mars 1922) propose une variante du procédé Hänisch et Schröder consistant à enrichir le gaz en le traitant par une solution d'acide sulfureux et à l'épuiser ensuite par l'eau. Aucun calcul n'est présenté pour montrer que finalement ce procédé consomme moins d'eau pour l'épuisement.

La solubilité de  $\text{SO}^2$  dans l'eau a été déterminée en 1919 d'une façon précise par Freese (1); le tableau ci-dessous donne ses résultats :

t	l	g	t	l	g
0	79,79	228,29	21	37,98	108,87
4	69,78	199,81	22	36,59	105,03
10	56,65	162,09	23	35,30	101,31
15	47,28	135,40	24	33,94	97,62
16	45,57	130,47	25	32,76	94,08
17	43,91	125,89	30	27,18	78,67
18	43,29	121,39	35	22,49	64,64
19	40,78	117,01	40	18,78	54,11
20	39,37	112,90			

t = température C à 760 mm.

l = quantité de  $\text{SO}^2$  absorbée en volume litres.

g = quantité de  $\text{SO}^2$  absorbée en grs dans 1.000 cc. d'eau.

Ex. : 1 litre d'eau dissout à 15° C et 760 m/m 47,28 litres ou 135,40 grs  $\text{SO}^2$ .

On ne peut, pour établir la richesse de la solution que l'on obtiendra d'un gaz d'une richesse donnée, se référer exclusivement à la loi de Henry. La valabilité de cette loi se réduit aux gaz de faible solubilité ( $\text{O}^2$ ,  $\text{N}^2$ ,  $\text{H}^2$ , etc.) et au cas où il n'y a pas d'action chimique entre le gaz dissous et le dissolvant. Or, on sait que, d'une part,  $\text{SO}^2$  donne avec  $\text{H}^2\text{O}$  un acide  $\text{SO}^3\text{H}^2$  et d'autre part, que celui-ci s'ionise en solution aqueuse. L'équilibre du système est donc bien plus compliqué que dans le cas d'un système gaz — dissolvant indifférent. Ici la solubilité totale brute, comprend la solubilité des corps existant non modifiés dans la solution et que l'on qualifie de solubilité réelle et la solubilité correspondant aux éléments résultant de la décomposition et qui est la solubilité apparente; Consulter à ce sujet: Fulda, L'absorption du dioxyde de soufre dans l'eau (*Arbeiten K. Gesundheitsamt*, t. 30, p. 81, janvier 1909 et 1913, p. 369); un travail de Rooseboom (*Zeits. f. Physikal-Chemie*, t. 2, p. 450, 1888, et Bichowski (*Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1922, p. 44).

(1) *Chem. Zeitung*, 1920, n° 46, p. 294.

Ces phénomènes secondaires tendant à augmenter la richesse des solutions de  $\text{SO}^2$  par rapport aux teneurs qu'indiquerait la loi de Henry.

L'emploi d'autres absorbants que l'eau a fait dans ces dernières années l'objet d'études sur lesquelles nous renseigne surtout la littérature des brevets.

W. Feld (1), étudiant la fabrication du sulfate d'ammoniaque par les gaz de distillation de la houille sans emploi d'acide sulfurique en nature, a constaté et utilisé la solubilité relativement grande de  $\text{SO}^2$  dans les huiles lourdes de goudron.

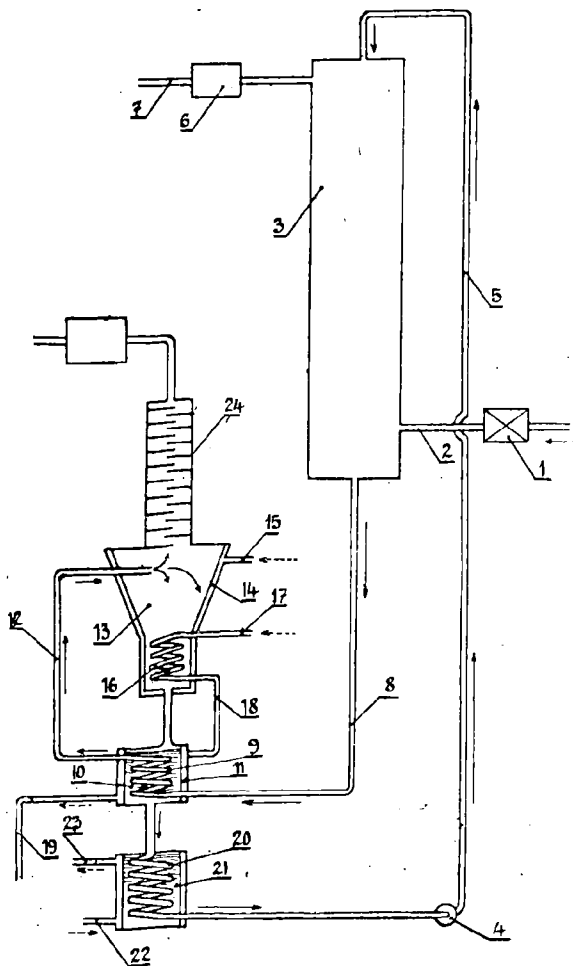


Fig. 37. — Schéma de l'appareillage des Et. Kuhlmann pour l'extraction de l'anhydride sulfureux des gaz pauvres.

(1) Voir *Technique moderne*, 1912, N° 12, p. 457.



Les établissements Kuhlmann ont breveté l'extraction de l'acide sulfureux des gaz pauvres (1) par l'huile de goudron non anthracénique (B. F. 514.025 du 20 octobre 1919; D. R. P. 825.478 du 23 novembre 1919). Alors que dans le procédé Hänisch et Schroeder les propriétés de la dissolution aqueuse interdisent l'intervention de la pression pour augmenter la concentration de la dissolution, ici la possibilité existe au contraire d'obtenir des solutions concentrées. On comprime les gaz dilués et après les avoir refroidis à la température ordinaire, on les envoie (fig. 37) dans une colonne 3 garnie où ruisselle l'huile de goudron, de préférence de l'huile de densité 1. Le gaz  $\text{SO}_2$  se dissout et l'huile saturée est d'abord envoyée dans un échangeur de chaleur 9 puis dans un détendeur réchauffeur 13, où, sous pression réduite, elle laisse dégager l'anhydride sulfureux dissous. On comprime alors ce gaz pour le liquéfier et on renvoie l'huile à la tour d'absorption. Les gaz lavés sortant de la tour peuvent travailler dans des cylindres à pistons où ils se détendent et de là se rendre dans une tour à bisulfite où l'on récupère les dernières portions d'anhydride sulfureux.

La Chem. Fabrik Billwärdler revendique (D.R.P. 400.420 du 10 juillet 1923) pour l'extraction de l'acide sulfureux des gaz pauvres l'emploi d'huiles à haut point d'ébullition possédant des propriétés aldéhydiques ou cétoniques.

100 kgr. d'aldéhyde benzoïque absorbent 32 kgr. de  $\text{SO}_2$ ;

100 litres d'aldéhyde chlorobenzoinique absorbent 25 kgr. de  $\text{SO}_2$ ;

100 litres d'huile d'acétone (fraction supérieure à  $165^\circ$ ) absorbent 30 kgr. de  $\text{SO}_2$  dans le cas de gaz pur.

Les appareils d'absorption sont refroidis pour augmenter la concentration des solutions de  $\text{SO}_2$ .

Harpf (2) avait signalé le pouvoir absorbant énorme du charbon de bois pour l'anhydride sulfureux: 474 kgr. de  $\text{SO}_2$  par mètre cube de charbon.

Une note du Technische Büro, Chemotechnik, de Wiesbaden (3) annonce que cet office est en possession de procédés d'extraction de  $\text{SO}_2$  des gaz pauvres au moyen du charbon activé, fonctionnant d'une façon continue, le gaz  $\text{SO}_2$  étant récupéré à forte concentration pour la fabrication de l'acide sulfureux par les chambres, le contact ou pour liquéfaction. Aucun

---

(1) *Ind. Chm.* 1921, p. 270.

(2) *Flüssiges Schwefeldioxyd* 1900, p. 51.

(3) *Chem. Zeitung*, 21 janvier 1921.

renseignement n'est donné sur la technique des procédés en question.

La Rhénania (D.R.P. 304,262 et D.R. Anmeldung 55.763) a breveté l'emploi du charbon activé pour la préparation d'anhydride sulfureux concentré; le déplacement du gaz adsorbé se fait soit par chauffage indirect du charbon; soit par chauffage direct au moyen de vapeurs de trichloroéthylène, de tétrachlorure de carbone, d'alcool, d'éther, de chloroforme, en général de substances à la fois faciles à condenser et ne dissolvant pas  $\text{SO}^2$ . Le charbon est ensuite traité par l'air chaud ou la vapeur d'eau pour déplacer les vapeurs qu'il a absorbées en perdant  $\text{SO}^2$ .

Le gel de silice peut également servir à concentrer le gaz sulfureux. J. Mc Gavack et W. A. Patrick (1) ont étudié l'adsorption de  $\text{SO}^2$  par le gel de silice entre  $80^\circ$  et  $100^\circ$ . L'adsorption est maximum pour une teneur en eau de 7 %. Elle est réversible en l'absence de l'air qui réduit l'adsorption et la rend irréversible.

E. B. Muller (2) a publié une étude très complète de ce procédé. Du gaz pauvre passant sur du gel de silice granulé est totalement débarrassé de  $\text{SO}^2$  pendant un certain temps puis le gaz sortant renferme à nouveau  $\text{SO}^2$  et sa teneur croît rapidement jusqu'à devenir égale à celle du gaz initial; le gel est alors saturé. La capacité de saturation diminue avec l'élévation de la température. Une durée de contact de 0,6 seconde suffit pour l'adsorption par des grains calibrés entre les tamis de 8 et 14 mailles, le gaz ayant 0,75 %. Si les grains sont plus gros le temps nécessaire est plus grand; la saturation finale n'est pas changée. Pour récupérer le gaz on fait passer à température ordinaire un courant d'air en quantité mesurée si l'on veut l'obtenir simplement enrichi ou l'on chauffe le gel à  $100^\circ$  pour obtenir  $\text{SO}^2$  pur.

Avec du gaz à 4.0 % en volume que l'on veut concentrer à 8 % on opère à  $30^\circ$ ; à cette température la gelée adsorbe 6 % de son poids en  $\text{SO}^2$  (3).

On peut aussi concentrer un gaz sulfureux pauvre par diffusion en le faisant passer à travers une membrane poreuse. Ce procédé de séparation des gaz basé sur les travaux de Graham

---

(1) *J. Amer. Chem. Soc.*, 1920, T. 42, N° 5, p. 946.

(2) *Chem. and Metall.*, 15 décembre 1920.

(3) Voir à ce sujet : *Chem. and Metall. Eng.* 30 novembre 1921. *Zeits für Angew. Chemie*, 17 janvier 1924. U.S.P. 1.297.724 et 1.335.348.

a déjà été utilisé au laboratoire pour la séparation de l'argon et de l'azote, le fractionnement de l'argon et de l'hélium, la séparation de  $H^2$  et  $CO$  dans le gaz à l'eau, etc... Lord Rayleigh (1) a établi une formule qui rend compte de la marche de la séparation des gaz par diffusion. Cette étude a été reprise récemment par Edouard et Rémy Urbain en vue de l'application industrielle à l'enrichissement des gaz sulfureux pauvres (2).

Ces auteurs ont considéré un nombre quelconque de gaz et défini d'autres grandeurs physiques que celles adoptées par Lord Rayleigh. Des expériences ont été faites sur un mélange de  $SO^2$ ,  $N^2$ ,  $O^2$ , mais à une richesse beaucoup plus élevée que celle qui serait à considérer industriellement: 7.5  $SO^2$ , 10,2  $O^2$ , 82.3  $N^2$  %. Après atmolyse la portion résiduelle a donné en moyenne 9.5 %. Ce qui correspond à un rapport d'enrichissement de 1,27 alors que le calcul indiquait 1.49. L'humidité exerce une influence gênante et les résultats diffèrent légèrement avec la nature des parois.

Il n'y a eu jusqu'ici qu'une vérification somme toute très sommaire des formules.

---

(1) *Phil. Mag.* T. 42, 1896, p. 493.

(2) *Comptes rendus*, T. 176, p. 304, 29 janvier 1923.

## CINQUIEME PARTIE

---

### **Oxydation de l'acide sulfureux en acide sulfurique**

---

Nous avons dit dans l'introduction de cette étude que le procédé des chambres de plomb avait dû, pour être maintenu en état de concurrencer le procédé de contact, être perfectionné rapidement et d'une manière assez radicale.

L'ancien procédé présentait, en effet, des défauts en quelque sorte organiques; c'étaient: 1° La lenteur de la réalisation du processus. 2° La mauvaise utilisation du matériel au point de vue de l'élimination des calories dégagées par la réaction.

En d'autres termes, comme l'a très bien dit Kaltenbach (1), l'inertie d'un ensemble difficile à manier et le peu de production d'un appareillage très volumineux.

La conséquence économique de ces défauts était une immobilisation de capitaux en disproportion avec la rémunération que l'on pouvait en obtenir et que les conditions actuelles de l'industrie rendent presque insupportables.

Les progrès accomplis ont été, il faut le constater, bien plus la conséquence des observations de la pratique industrielle que celle des études scientifiques; cela peut paraître paradoxal pour une fabrication chimique. Il y a à cela plusieurs raisons.

Le rendement industriel de la réaction avait pu être poussé à sa limite extrême avec les anciens appareils. Il s'agissait de leur faire réaliser une production beaucoup plus intense.

Si la longue pratique de la fabrication avait atteint ce résultat de rendement, en fait, le mécanisme de la transformation restait très mal connu parce qu'il a été longtemps impossible de reproduire en petit, au laboratoire, les conditions de la marche industrielle pour les analyser et en tirer les conséquences suivant une méthode réellement scientifique.

La pratique a en somme, tout en appuyant ses progrès sur des observations contrôlées par des mesures physiques et chimiques, devancé de beaucoup la théorie.

Nous ne ferons pas de même dans notre exposé. Nous réviserons d'abord ce que les études scientifiques récentes ont apporté de contribution à la connaissance des phénomènes qui

---

(1) *Chimie et Industrie* 1920, avril, p. 408.

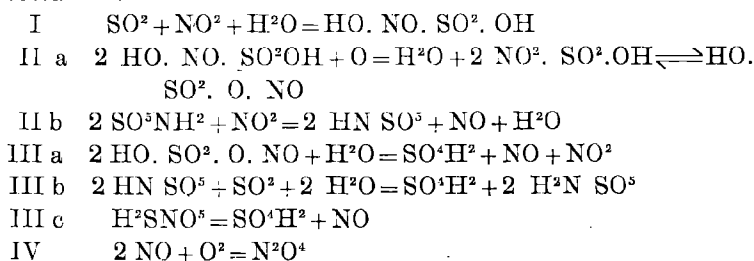
entrent en jeu dans l'oxydation de l'acide sulfureux dans les chambres de plomb; nous exposerons ensuite les transformations apportées à la marche et aux diverses parties de l'outillage industriel.

## I. — THEORIE DU PROCEDE DES CHAMBRES DE PLOMB

Nous prendrons comme point de départ l'exposé qu'en a donné Lunge dans l'édition de 1916 de son *Handbuch der Schwefelsäurefabrikation*; l'édition anglaise de 1924 s'est contentée de reproduire cette partie en l'écourtant et ne l'a complétée que très insuffisamment.

Pour faciliter l'enchaînement de ce qui doit suivre, nous rappellerons très brièvement les principales théories proposées.

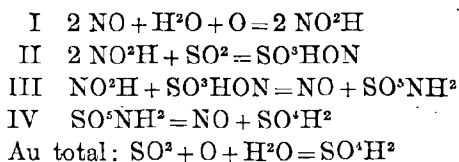
La théorie de Sorel a été complétée par Lunge puis remaniée à la suite de travaux de Lunge et Berl et de la controverse avec Raschig; elle est représentée par la suite des réactions suivantes:



Lunge admet ainsi la formation intermédiaire avant l'acide nitrosylsulfurique, de l'acide sulfonitronique  $\text{SNO}^5\text{H}^2$  parce que celui-ci peut, dans une certaine mesure, prendre naissance au cours du processus des chambres.

La tautomerie de l'acide nitrosylsulfurique a été étudiée par J. Bichringer et W. Borsum (1). Ils admettent que les deux formes coexistent en solution sulfurique et que la forme nitrosulfonique est favorisée par l'élévation de la température.

La théorie de Raschig telle qu'il l'exposa à Londres en 1911 est exprimée dans les équations suivantes:

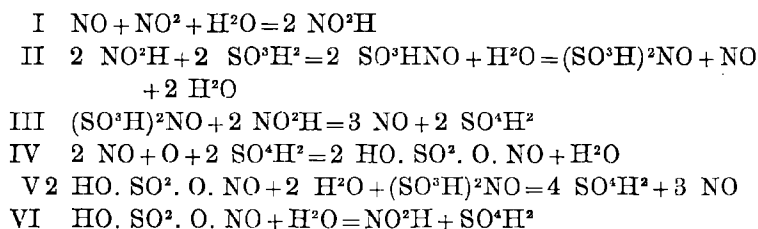


(1) *Ber d. Deuts. Chem. Ges.*, T. 49, p. 1.402, 1916.

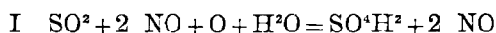
Dans cette conception la formation de l'acide nitreux auquel Raschig attribue directement le rôle d'un catalyseur est absolument nécessaire. A ce moment Raschig n'admettait pas encore la formation d'acide nitrosylsulfurique comme étant en contradiction avec sa théorie telle qu'elle avait été développée dans ses publications de 1904 et de 1906.

Dans l'ouvrage publié en 1924 (1) Raschig maintient toujours la réalité de la réaction I de sa théorie; il passe sous silence les travaux de nombreux chimistes dont nous parlerons plus loin et qui en démontrent l'inexactitude; Raschig est même allé jusqu'à mettre en doute l'hypothèse d'Avogadro.

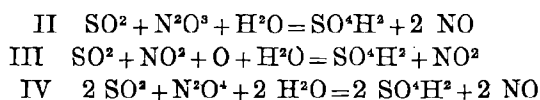
Trautz considère que quelques-unes, ou toutes les réactions suivantes apparaissent dans les chambres :



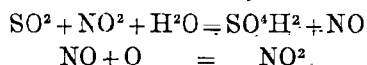
D'après Jurisch toutes les réactions mises en avant par Lunge et Raschig ne se produisent que dans les conditions anormales. La formation de  $\text{SO}^3\text{H}^2$  serait représentée naturellement par l'équation :



dans laquelle NO joue le rôle d'un catalyseur et par les équations :



Wentzki, Reynold et Taylor attribuent la plus grande importance à l'action oxydante du peroxyde d'azote d'après le schéma suivant :



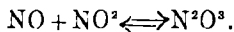
Ici il n'y a plus de corps intermédiaire; on aurait affaire à une oxydation directe.

(1) *Schwefel und Stickstoffstudien*, p. 14.

Hempel (1) et ses collaborateurs montrèrent que  $N^2O^4$  réagit beaucoup plus lentement dans les conditions existant dans les chambres que le mélange  $NO + NO^2 = N^2O^3$ . La formation de l'acide sulfurique va plus vite en employant  $N^2O^3$  qu'avec  $N^2O^4$  ce qui justifie l'exactitude des théories qui font intervenir un corps intermédiaire. La formation est d'autant plus facile qu'il y a plus d'eau en présence. Lorsqu'on utilise des gaz nitreux très concentrés la température la plus convenable est  $70^\circ$ . La formation d'acide sulfurique est d'autant plus rapide qu'il y a en présence plus de gaz nitreux. Les gaz nitreux doivent être aussi bien répartis que possible. On peut avoir réduction de  $NO$  jusque  $N^2O$  mais difficilement jusque  $N$  par un grand excès de  $SO^2$  et d'eau à haute température ( $78^\circ$ ).

Il faut arriver aux travaux de Bodenstein (2) pour voir commencer l'étude précise et réellement scientifique des réactions de transformation des oxydes de l'azote. Cet auteur départage nettement Lunge et Raschig en démontrant, par des mesures de la vitesse d'oxydation de  $NO$  par  $O$ , que le phénomène se poursuit toujours et régulièrement d'après la loi des réactions trimoléculaires de sorte que  $2 NO$  sont directement oxydés en  $2 NO^2 \rightleftharpoons N^2O^4$ . Les conceptions de Raschig étaient basées sur une interprétation erronée des phénomènes qui se passent lors de la réaction du mélange  $2 NO + O^2$  en présence d'une lessive alcaline. Dans tous les cas, la réaction de départ de la théorie de Raschig étant démontrée inexacte, celle-ci ne peut plus être soutenue.

Bodenstein est toutefois passé à côté de la découverte du mécanisme exact de la dissociation du  $N^2O^3$  en  $N^2O$  et  $NO$ . Discutant l'interprétation des résultats des essais de Lunge et Berl, il écrit que d'après les études de Le Blanc et Fœrster, le mélange  $NO + NO^2$  réagit comme s'il était chimiquement du  $N^2O^3$  bien que d'après les mesures des densités de vapeur il n'y existe aucune quantité importante de  $N^2O^3$ . Il s'explique ce fait en admettant que  $NO$  et  $NO^2$  se trouvent avec  $N^2O^3$  dans un équilibre permanent qui s'établit toujours extrêmement rapidement :



Cependant Dixon et Peterkin (3) avaient constaté que  $NO$  et  $NO^2$  entrent effectivement en combinaison; ils avaient calculé

---

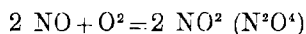
(1) *Zetts für Angew. Chemie* 1914, p. 218, 312 et 407.

(2) *Zetts für Angew. Chemie* 1918, p. 145.

(3) *Jl of Chem. Soc.* 1899, p. 613.

le taux de cette combinaison et leurs chiffres furent confirmés par les mesures directes de Wourtzet. Cet auteur (1) montra que la dissociation de  $N^2O^3$  en  $NO + NO^2$  n'est pas intégrale et qu'une proportion de 6 % demeure inaltérée dans les conditions ordinaires de température et de pression. L'existence de  $N^2O^3$  à l'état gazeux à de faibles concentrations avait été admise également par Le Blanc (2).

Les conclusions de ces deux derniers chimistes ont été confirmées par E. Briner, S. Niewarski et J. Wiswald (3); ils ont vérifié également la peroxydation directe sans formation intermédiaire de  $N^2O^3$ :



indiquée par Lunge, Bodenstein et Wourtzet. La peroxydation est, toutes choses égales, d'autant plus lente que la concentration des gaz nitreux est plus faible. Anomalie unique dans la chimie, la vitesse de réaction s'accroît par abaissement de la température (Bodenstein, Meinecke, E. Briner).

Sanfourche (4) a étudié le mécanisme de l'absorption de  $NO$ ,  $NO^2$  et  $N^2O^3$  par l'acide sulfurique concentré et les lessives alcalines et montré que seul le premier permet de faire des dosages précis des oxydes gazeux de l'azote.

La même année parurent à Genève trois thèses très intéressantes exécutées à l'instigation du prof. P. A. Guye dans les laboratoires de l'Ecole de Chimie, sous la direction du prof. E. Briner par trois de ses élèves: E. Bitterli (5), Max Forrer (6) et Marcel Rossignol (7). Grâce à un appareillage extrêmement ingénieux ces chimistes purent reproduire en petit, au laboratoire, les phénomènes de la fabrication de l'acide sulfurique par le procédé des chambres de plomb et en étudier de très près un certain nombre. Ils se défendent résolument de vouloir vérifier aucune des anciennes théories ou en établir une nouvelle. Leur but est seulement d'étudier par des mesures, quelques-uns des facteurs auxquels la pratique industrielle a reconnu une influence sur la marche des réactions et d'en tirer des consé-

---

(1) *Comptes rendus*, 1920, t. 170, p. 109.

(2) *Zeits für Elektrochemie*, 1906, t. 12, p. 541.

(3) *Helvetica Chimica Acta*, 1922, p. 432.

(4) *Bulletin Société Chimique*, 1922, décembre, p. 1.248.

(5) *Thèse 687*, Gauthiers-Villars, éditeur, Paris.

(6) *Thèse 689*, A. Hoste, éditeur, Gand.

(7) *Thèse 713*, Veuve Monnom, éditeur, Bruxelles.



quences pouvant contribuer soit à améliorer soit à en faciliter la compréhension. Il est bien désirable que ces études soient poursuivies; nul doute que là aussi on parviendrait à connaître enfin d'une façon précise et à maîtriser les conditions optima.

Nous ne pouvons analyser ces travaux aussi longuement qu'ils le mériteraient; nous nous bornerons à en donner les résultats.

Bitterli a étudié: l'influence de la pression du mélange gazeux, l'influence de la température de réaction, le rôle des parois de la chambre.

#### *Influence de la pression du mélange gazeux*

1° *Action de la concentration en SO<sup>2</sup>.* — L'augmentation de la teneur du mélange gazeux en SO<sup>2</sup> favorise jusqu'à une certaine limite la formation de l'acide sulfurique. Pour les conditions où l'opérateur a travaillé la teneur en SO<sup>2</sup> du mélange gazeux la plus favorable est de 10 à 15 %. Dans l'industrie les gaz des fours sont plus pauvres; ils ont rarement plus de 8 %.

2° *Action de la concentration en NO<sup>2</sup>.* — L'augmentation de la teneur en NO<sup>2</sup> paraît agir spécialement sur les réactions qui se passent dans la phase liquide en influant sur sa concentration et sur sa richesse en composés azotés.

3° *Influence de la concentration en vapeur d'eau.* — L'augmentation de la teneur en H<sup>2</sup>O de la phase gazeuse diminue comme on devait s'y attendre la concentration de l'acide formé et augmente la vitesse de formation du liquide.

4° *Action de la concentration en oxygène.* — La substitution de l'oxygène pur à l'air ne provoque aucun changement corrélatif. Même en présence d'un grand excès de SO<sup>2</sup> par rapport à NO<sup>2</sup>, l'action d'une concentration élevée en oxygène n'apparaît pas.

La vitesse de la réaction permet de déduire que celle-ci est du second ordre. La réaction essentielle est l'oxydation du gaz SO<sup>2</sup> à l'état de SO<sup>3</sup>. Cette manière de voir est en accord avec les conclusions de E. Briner et A. Kühne (1) dans leur étude antérieure sur le mécanisme de la production de SO<sup>3</sup>H<sup>2</sup> dans le procédé des chambres.

*La vitesse globale des phénomènes qui se poursuivent en présence de la phase liquide est proportionnelle à la concentration du mélange gazeux.*

---

(1) C. R., 1912, p. 1.149; 1913, p. 281 et 448.

### *Influence de la température de réaction*

La quantité d'acide sulfurique formé montre un optimum aux environs de 90° C. La concentration de l'acide formé s'élève avec la température; elle dépend aussi de la composition du mélange gazeux.

Il n'y a formation de N<sup>2</sup>O dans la chambre de réaction qu'à partir de 100° C; la réduction va peut-être jusqu'à N<sup>2</sup> mais cela ne se produirait qu'en faible proportion.

### *Action catalytique des parois*

La vitesse est minimum quand la chambre de réaction n'est pas mouillée; elle augmente rapidement dès l'apparition de la phase liquide et atteint son maximum lorsque le mouillage des parois est complet. Ce n'est donc guère la nature chimique des parois qui intervient comme catalyseur, mais en réalité leur surface recouverte d'acide qui assure un contact plus étendu et plus intime aux gaz et aux vapeurs avec la phase liquide.

L'auteur conclut: 1° Que l'on pourrait diminuer le volume des chambres dans la mesure où l'on augmenterait la pression des gaz actifs contenus dans le mélange gazeux.

2° Que la température optima de réaction semble se trouver entre 90 et 100° C.

3° Qu'il y a intérêt à offrir au contact entre le gaz et les liquides une très grande surface par rapport au volume.

Rosignol a recherché quelles sont les influences: 1° de la concentration générale du mélange gazeux. D'accord avec Bitterli il a trouvé que l'on peut diminuer le volume des chambres de plomb si l'on augmente la concentration générale, c'est-à-dire la pression partielle des gaz actifs contenus dans le mélange gazeux soumis à la réaction.

2° De la variation de la teneur d'un des constituants vis-à-vis de l'ensemble du mélange gazeux mis en œuvre.

La teneur en vapeur d'eau a une influence énorme sur la vitesse globale du processus de formation de l'acide sulfurique. Mais si l'on diminue trop fortement la proportion d'eau on risque qu'elle ne soit plus suffisante dans les dernières chambres pour la transformation totale de SO<sup>2</sup> en SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> et de former des cristaux des chambres de plomb. Cette constatation justifie les théories basées sur la formation de certains produits intermédiaires nécessitant la présence d'eau pour leur formation et leur décomposition. La proportion d'eau ne doit pas être trop forte en tête pour ne pas ralentir au début la vitesse du proces-

sus; elle doit être suffisante en queue pour éviter la formation des cristaux qui se dissolvent dans l'acide donnant une concentration excessive en nitrose qui attaque le plomb des chambres.

Ces conclusions ne sont pas en désaccord avec celles de Bitterli; ce dernier n'a conclu qu'au point de vue de l'influence de la teneur en eau sur la vitesse d'apparition de la phase liquide et non sur la vitesse de la réaction proprement dite.

*L'influence de la concentration en  $\text{NO}^2$  est prodigieuse.* L'utilisation d'une teneur en  $\text{NO}^2$  de 2,46 % au lieu de 0,5 % fait passer la proportion de  $\text{SO}^2$  transformé dans le même temps de 6.72 à 94.42 %. Industriellement on est limité dans l'augmentation de la concentration en produits nitreux par l'insuffisance de la résistance du matériel des chambres de réaction. Mais d'autre part les pertes de produits nitreux augmentent dans ce cas parce que l'élévation de la température favorise la réduction des oxydes actifs en  $\text{N}^2\text{O}$  et N.

La *variation de la concentration en  $\text{SO}^2$*  n'a que peu d'influence sur le rendement de la transformation en  $\text{SO}^4\text{H}^2$  et sur la richesse de l'acide formé.

Si pour une composition gazeuse donnée, opérant à  $85^\circ \text{C}$ , on fait varier le débit, le rendement brut diminue avec l'augmentation du débit, mais en réalité, pour la période du début où les concentrations sont élevées, les productions restent à peu près les mêmes par rapport au temps de réaction.

3° On a vérifié dans l'appareil de laboratoire l'exactitude des courbes par lesquelles Lunge a traduit la marche de la réaction dans les appareils industriels. Ces courbes ne sont autre chose en effet que la traduction du fait mis en relief dans les expériences de Rossignol, que la vitesse globale de la réaction diminue en même temps que la concentration générale de la phase gazeuse.

4° Influence de la pression régnant dans les chambres sur la marche de la réaction. Elle est la même que celle de la concentration des gaz réagissants. Pour une concentration donnée, la vitesse globale de réaction varie à peu près comme le carré du facteur de pression.

Max Forrer fait remarquer que dans la théorie de Lunge que nous avons rappelée précédemment, à l'exception de la réaction IIIc, toutes les autres sont du 3° et du 5° ordre et que certaines de ces réactions ou d'autres du même genre n'ont aucune chance d'être jamais confirmées par l'expérience, puisqu'on sait aujourd'hui que les réactions supérieures au 3° ordre sont très rares.

Les essais de Forrer confirment que la vitesse de réaction s'accélère lorsque l'on augmente la surface sur laquelle ruisselle l'acide formé, mais d'après lui l'influence de l'augmentation de la surface n'est pas infinie et devient à peu près nulle au-delà d'une certaine limite.

Les réactions admises pour exprimer le procédé des chambres seraient réversibles dans certaines conditions; en particulier dans le cas d'une faible tension d'eau dans la phase gazeuse jointe à une formation d'acide faible.

Pour les teneurs en  $\text{SO}^2$  usuelles dans l'industrie le rendement, c'est-à-dire la vitesse de réaction, augmente avec le débit croissant d'eau jusqu'à un optimum au-delà duquel c'est l'inverse que l'on constate. Si la teneur en  $\text{SO}^2$  augmente l'optimum du débit d'eau s'abaisse. L'influence remarquable de l'eau serait due à la formation d'un corps intermédiaire comportant  $\text{H}^2\text{O}$  comme constituant mais qui se détruit par un excès d'eau.

Le débit de  $\text{NO}^2$  a également une grande influence sur la vitesse de réaction.

La variation de la concentration de  $\text{SO}^2$  a peu d'influence.

L'augmentation de la proportion d'oxygène diminue la vitesse.

Ces observations n'ont trait qu'au premier stade du procédé.

Enfin Forrer a trouvé pour l'ordre de réaction du système des valeurs voisines de 2, mais ces déterminations comportent, en raison de l'hétérogénéité du système une grande incertitude.

L'influence de la pression mise en évidence par ces études avait déjà été signalée en 1920 par Pozzi-Escot (1) qui, dans une expérience assez sommaire d'ailleurs, avait constaté qu'à une pression de 2,6 atmosphères la production était environ quadruplée par rapport à la pression atmosphérique normale.

La réversibilité des réactions constatée par Forrer a été confirmée par A. Graire (2); elle ressort de la pratique des analyses au nitromètre et des observations de Bodenstein. Graire attribue à cette réversibilité le fait bien connu de la différence du travail dans les chambres en tête par rapport à celui que l'on observe en queue; l'extrémité de chaque chambre serait utilisé

---

(1) *Chimie et Industrie*, 1920, nov., p. 645.

(2) *Comptes Rendus*, 1924, août, t. 179, p. 397.

pour la condensation de l'acide formé. La courbe d'oxydation de l'acide sulfureux tend vers une asymptote dont la valeur ne dépend que de la tension de la vapeur d'eau ou, ce qui revient au même, de la température moyenne de la chambre de plomb considérée.

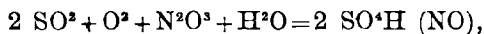
L'intensité de la réaction en tête dépendrait uniquement de la brusque diminution de la tension de vapeur d'eau effectuée au sein d'un mélange gazeux en équilibre. Le produit final n'étant pas éliminé, il arrive que sous des influences diverses la réaction se renverse dans la partie postérieure des chambres. On constate alors une augmentation de la teneur en  $\text{SO}^2$  qui correspond à 5 % de la production totale des chambres; ce phénomène est particulièrement fréquent dans les dernières chambres.

Graire a aussi constaté que la réduction de l'acide sulfurique est notable dans les tours de Gay-Lussac.

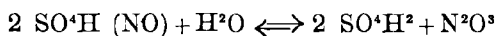
Les corps intermédiaires sont encore inconnus mais pour Graire il ne semble pas douteux que le processus de leur formation ou de leur décomposition ne soit régi par les lois ordinaires de déplacement de l'équilibre et que le sens et la vitesse des réactions de fabrication ne dépendent uniquement des phénomènes physico-chimiques d'échange entre les phases gazeuse et liquide.

Le prof. P. Pascal (1) conçoit très simplement le mécanisme du processus de la formation de l'acide sulfurique dans le procédé des chambres qu'il envisage comme une catalyse; les réactions successives ne se produiraient pas à la même place.

La principale réaction génératrice d'acide sulfurique dans les chambres de plomb serait la décomposition du sulfate de nitrosyle par dilution et aussi par échauffement. Le phénomène se produirait en 2 temps: formation *irréversible* de sulfate acide de nitrosyle aux dépens du gaz sulfureux,



puis destruction du sulfate ainsi formé par voie réversible:

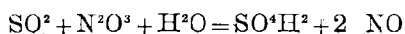


---

(1) *Synthèses et catalyses industrielles*, Paris 1925.

Ces deux phases ne seraient pas pratiquement simultanées dans le temps et dans l'espace

Reprenant les résultats des expériences de Lunge et Naef et de Sorel sur l'allure de la formation de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  et sur les températures des gaz dans les chambres, il schématise le mouvement des gaz de la façon suivante : Des remous lancent les gaz vers le ciel et les parois des chambres, les ramènent au centre, puis les renvoient de nouveau vers l'intérieur. Il y a donc alternance de réchauffements et de refroidissements qui permet l'établissement des réactions réversibles et irréversibles sur lesquelles il base l'explication de la catalyse. La température d'une tranche de la veine gazeuse n'étant pas uniforme, la composition du brouillard sulfurique qu'elle contient doit varier d'un point à un autre. La température étant plus élevée au centre de l'appareil qu'au contact des parois, la concentration du brouillard acide au centre doit y être maximum. Dans cette région il contient du sulfate de nitrosyle non dissocié qui arrivant aux parois se refroidit en atmosphère humide, se dilue, ce qui entraîne sa décomposition avec formations de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  et de vapeurs nitreuses. Au retour vers les parties centrales il y a réchauffement, concentration et possibilité d'absorption des vapeurs nitreuses par formation de sulfate de nitrosyle; le cycle recommence. Le centre des chambres est donc une zone de formation du sulfate de nitrosyle et les parois et le bain d'acide une zone de décomposition. La production de sulfate de nitrosyle est entretenue en grande partie par l'action du gaz sulfureux sur les vapeurs nitreuses humides suivant la première des deux réactions ci-dessus qui se produirait au centre. Il s'y ajoute dans les parties froides où sont les acides dilués l'oxydation directe du gaz sulfureux par l'acide nitreux :



La cause de la diminution de la production dans les parties postérieures de la chambre ne serait pas seulement la baisse de concentration du gaz sulfureux, mais encore la diminution de l'activité de la circulation des gaz que le prof. Pascal déduit du tableau des températures de Sorel. Cependant la température reste trop forte à cause du mauvais rayonnement des chambres; la vapeur d'eau dilue l'acide qui ne se forme plus de façon abondante et l'on atteint assez brusquement la dilution critique où le sulfate de nitrosyle ne peut plus se former.

Le passage d'une chambre à l'autre est précédé du contact du gaz avec la paroi de fond et les conduites de raccord; il y a refroidissement de l'ensemble et les réactions peuvent reprendre. On aurait ainsi l'explication des paliers de réaction et des reprises au début de chaque chambre.

Cette théorie est en désaccord avec la façon de voir de Graire que le prof. Pascal mentionne sans la commenter.

A côté des réactions principales de formation de l'acide sulfurique, interviennent des réactions secondaires parasites dont la conséquence est la consommation plus ou moins importante de nitrate ou du produit générateur des oxydes d'azote qui assurent le jeu des réactions génératrices de  $\text{SO}_4\text{H}^2$ .

La plus grande obscurité règne toujours sur ces réactions parasites et l'on n'a pas encore pu en déceler le mécanisme de façon à pouvoir les éviter complètement et à réaliser la fabrication sans un apport continu de produits nitrés neufs. Nous n'avons relevé précédemment que quelques observations sur la réduction de  $\text{NO}^2$  en  $\text{N}^2\text{O}$  et  $\text{N}$  par  $\text{SO}^2$ ; d'autres causes de réduction peuvent se produire.

Larison (1) a signalé que la présence de 6 à 7 % d'acide carbonique dans les gaz provenant de la métallurgie du cuivre exige une plus grande consommation d'acide nitrique; cette observation se rapporte à la marche avec chambres Falding de 21 m. de hauteur et  $15 \times 15$  m. de section.

S. Micewicz (2) a attiré l'attention sur l'influence des sels ferreux, de l'acide arsénieux et des éléments réducteurs qu'apportent les poussières des gaz sur la destruction des oxydes supérieurs de l'azote; ces impuretés de l'acide sulfureux peuvent, lorsque leur proportion dépasse une certaine limite, provoquer des pertes de nitre importantes.

G. Rosendahl (3) confirme en général ces observations; il insiste sur la présence du soufre sublimé et du sulfure de fer dans les poussières entraînées par le gaz et il met en cause également comme destructeurs des produits nitreux les composés du fluor. Il insiste sur l'importance du rapport correct de  $\text{SO}^2$  et  $\text{O}^2$  dans les gaz envoyés dans les appareils de fabrication et fixe la proportion optimum à 2 molécules d'anhydride sulfureux pour 3 molécules d'oxygène.

---

(1) *Eng. Min. Journ.*, 1916, p. 102.

(2) *Chem. Ztg.*, 1922, n° 113, p. 847.

(3) *Chem. Ztg.*, n° 137, p. 1.036.

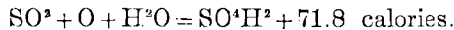
A. Graire (1) signale également l'action réductrice des sels ferreux, les pertes étant d'autant plus fortes que la concentration de l'acide est plus faible.

Ces observations confirment l'importance de la perfection du dépoussiérage des gaz de grillage sur la suite des opérations de la fabrication de l'acide sulfurique.

On voit que dans ces dix dernières années les études et recherches sur la théorie du procédé des chambres de plomb ont en somme été assez restreintes. Il faut dire de plus que jusqu'à présent il n'est sorti d'aucune d'elles de progrès sanctionné par la pratique.

Ce n'est pas cependant que les innovations industrielles aient chômé pendant cette période; on va voir qu'elles furent extrêmement nombreuses et variées. La pratique journalière a montré aux techniciens que pour réaliser la fabrication dans les meilleures conditions économiques il faut intensifier la production des appareils. Pour cela trois sortes de moyens ont été mis en œuvre :

1° L'élimination rationnelle des calories dégagées; rappelons le bilan thermique de la réaction brute :



La chaleur sensible apportée par les gaz correspond à 548.770 calories par tonne de pyrite.

La chaleur dégagée par la réaction de formation de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , à 990.000 calories.

La chaleur de dilution de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  en acide à 60° Bé à 141.600 calories.

Au total 1.680.370 calories.

Un appareil de production journalière de puissance moyenne courante soit 25-30 tonnes d'acide ( $\text{SO}^4\text{H}^2$ ) correspondant à environ 20 tonnes de pyrite doit donc éliminer par jour 32.607.400 calories soit par heure 1.360.000 calories, les gaz résiduaux et l'acide fabriqué étant ramenés à la température ordinaire.

Ces chiffres sont à première vue élevés mais on peut les traduire sous une forme plus expressive en disant par exemple que l'appareil en question doit éliminer un nombre de calories correspondant à la combustion de 200 k. de charbon par heure.

---

(1) *Comptes Rendus*, 1925, t. 180, p. 292.



C'est, on le voit, relativement peu de chose et cela montre que les appareils à chambres de construction ancienne étaient des échangeurs de chaleur d'un effet bien médiocre. On a d'ailleurs calculé que le coefficient de transmission restait inférieur à 5 calories par m<sup>2</sup> et par heure pour une différence de température de 1°.

2° La mise en contact aussi parfaite que possible des éléments à faire réagir.

3° La manutention économique des matières solides, liquides ou gazeuses à mettre en mouvement au cours de la fabrication.

C'est à la réalisation la plus convenable de ces trois conditions que tendent tous les perfectionnements que nous allons passer rapidement en revue.

Il va sans dire que cette réalisation implique une consommation réduite de nitrate ou d'ammoniaque et un rendement du soufre mis en œuvre aussi complet que possible.

## II. — PRATIQUE DU PROCÉDE DES CHAMBRES DE PLOMB

Nous diviserons ce chapitre en quatre parties :

- 1° Alimentation en produits nitreux.
- 2° Appareillage de réaction.
- 3° Récupération des produits nitreux et conduite de la fabrication.
- 4° Considérations sur le fonctionnement des tours.

### 1° Alimentation en produits nitreux

Nous avons déjà abordé sommairement cette question dans la seconde partie de cette étude; nous allons compléter son examen.

L. A. Pratt (1) indique que l'on tend maintenant à mettre les marmites à nitrate en dehors du carneau des gaz sulfureux et à les chauffer par du combustible; on évite ainsi l'inconvénient du débordement de bisulfate mais d'après le même auteur cela ne doit pas se produire avec des marmites correctement installées.

Salestky (Br. norv. 21323 du 22-8-1910) (2) veut transformer les oxydes d'azote en N<sup>2</sup>O<sup>4</sup> par l'action de l'air avant leur

---

(1) *Industrial Eng. Chemistry*, janvier 1923, et *Zetts. f. Angew. Chem.* 1923, N° 63, p. 462.

(2) *Moniteur Scientifique* 1915, p. 4.

introduction dans les chambres de plomb, en vue d'accélérer les réactions ultérieures.

R. Veterlein (D.R.P. 303557 du 26 février 1916) utilise le nitrite et le nitrate de potassium. Il fait agir les gaz de grillage entre les fours et le Glover sur une solution aqueuse qu'il introduit sous forme de pluie fine dans une tour que traversent les gaz. Les gaz nitreux formés et la vapeur d'eau se dégagent et les sels non volatils formés se déposent sans se mélanger à l'acide; ils entraînent en même temps une certaine quantité de poussières.

O. Jensen (U.S.P. 1.319.586 du 11-6-1919) veut rendre possible la manutention de l'acide nitrosylsulfurique dans le fer en y ajoutant une petite quantité d'acide nitrique.

L'utilisation directe et rationnelle du nitrate de soude sans passer par la décomposition dans le conduit des gaz sulfureux des fours a été bien étudiée par H. Lemaître (1). Après avoir rappelé la solubilité de  $\text{SO}^4\text{NaH}$  dans l'acide sulfurique à  $60^\circ \text{B}$ ., il montre que pour maintenir le roulement au-dessous de la limite de saturation, c'est-à-dire pour que l'élimination d'acide  $60^\circ \text{B}$ . soit suffisante, il faut concentrer sur le Glover la presque totalité de la production des chambres. Si cette condition ne peut être réalisée, il faut adopter une alimentation mixte ou alternée. Ce système ne doit d'ailleurs être appliqué que lorsque l'on a constitué le volant nitreux en marchant avec de l'acide nitrique seulement et lorsque la marche normale est assurée. Lemaître indique la méthode de dosage du bisulfate dans l'acide sulfurique  $60^\circ$  pour contrôler régulièrement l'état de charge des acides de roulement et éviter l'obstruction du Gay-Lussac; il décrit le dispositif d'emploi du nitrate. Il estime (pour 1920) que cette méthode permet de réaliser une économie de 0 fr. 30 à 0 fr. 40 par 100 kg d'acide.

Pour une production et une intensité de production déterminées, la quantité de produits nitreux à mettre en œuvre est fixée; elle est donnée par une formule empirique :

$$v = \frac{2,56 P \times CP}{100}$$

dans laquelle,  $v$  = le volant nitreux en acide nitrique  $36^\circ \text{B}$ .

$P$  = la production par  $\text{m}^3$ -heure en  $\text{SO}^4\text{H}^2$ .

$C$  = le cube total des chambres.

---

(1) *Moniteur Scientifique* 1920, p. 145.

La pulvérisation des solutions de nitrate dans la chambre de tête demande à être surveillée de près pour éviter l'attaque du plomb par l'acide nitrique qui pourrait se former dans les cuvettes de chambres.

G. Gianoli (1) recommande l'alimentation par un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique obtenu en ajoutant l'acide sulfurique 60° B. à une solution concentrée de nitrate; le bisulfate formé s'élimine en cristallisant par refroidissement; on n'utilise que l'eau mère.

E. L. Larison (2) a proposé de simplifier la fabrication de l'acide nitrique destiné à l'alimentation des chambres de plomb en condensant les vapeurs dégagées dans le procédé habituel de décomposition du nitrate, dans de l'acide 60°; c'est le mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique qui est introduit au Glover; ce procédé aurait l'avantage de permettre la manutention de l'acide nitrique dans les mêmes appareils que ceux qui servent pour l'acide sulfurique.

J. Botto (3) a décrit un pulvérisateur à air comprimé pour l'introduction des solutions de nitrate dans les chambres.

Dans ces dernières années on a cherché à rendre automatique l'alimentation des chambres en nitrate ou en acide nitrique. La première application de cette conception paraît avoir été proposée également par J. Botto (4). Il utilisait les variations de température de la chambre de tête. L'appareil dénommé « Nitrophore » se compose d'un thermomètre, d'un régulateur électromagnétique et d'un robinet d'admission d'acide nitrique. Lorsque la température atteint le degré voulu, choisi à volonté, le courant électrique passe dans le circuit et un électro-aimant agit sur le robinet. Si la réaction dans la chambre ralentit il y a interruption du courant et le robinet s'ouvre légèrement pour augmenter le coulage d'acide nitrique. La réaction doit reprendre, la température s'élever et le même jeu se reproduire en sens inverse. L'admission est réglée de façon à avoir une différence en plus de 10 à 12° C. entre la température de la chambre de queue et celle de l'air ambiant.

La Akt. Dansk Swololsy et Superph. Fab. et la Dansk Akt. Siemens et Schukert (B. F. 557.048 du 5-10-1922; D. R. P. 280.140 du 25-10-1922; E. P. 199.004 du 15-5-1923) ont breveté un dispositif où le réglage est assuré par la différence de tempé-

---

(1) *Giorn. Chim. Ind. Appl.* 1921, t. 3, n° 1, p. 11.

(2) *Chem. Metall. Eng.* 1922, t. 26, p. 642.

(3) *Chem. Listy* 1924, t. 18, p. 121.

(4) *Chem. Listy* 1922, t. 16, p. 194.

rature entre les gaz qui pénètrent dans la première chambre et celle des gaz qui sortent de la dernière. Le coulage des produits nitreux cesse dès que la différence dépasse une valeur donnée et reprend quand elle descend au-dessous d'une autre valeur.

L'appareillage comprend : 1° Deux thermomètres électriques reliés à deux résistances d'un pont de Wheastone dont le galvanomètre est connecté à une batterie de mesure ; 2° deux contacts mobiles, un de maximum et un de minimum, placés sur le trajet de l'aiguille du galvanomètre et qui ferment ou ouvrent le courant électrique qui commande le robinet contrôlant le coulage des produits nitreux. Les commandes peuvent aussi être pneumatiques ou hydrauliques.

Kaï Warming (1) fait observer que le réglage basé sur les variations de température de la première chambre est imparfait car il repose sur l'hypothèse que le courant de  $\text{SO}^2$  et  $\text{SO}^3$  est à peu près constant ; en fait, les arrêts de four et d'autres incidents rendent ce courant inconstant. Si la chute de température est due à une diminution de l'alimentation d'acide sulfureux on augmente inutilement le coulage d'acide nitrique.

En réalité ce qui doit être constant c'est la différence entre les températures d'entrée et de sortie, ce qui s'obtient si l'on règle l'arrivée d'acide nitrique suivant les variations du gaz. Cette différence n'est constante que pour un même système ; elle peut varier de 25 à 60° suivant la construction et la capacité de production par  $\text{m}^3$ . L'auteur règle donc le coulage d'acide nitrique comme dans le procédé décrit par le brevet précédent et l'appareillage est identique.

Les chiffres d'économie cités par l'auteur sont appréciables mais les consommations d'acide nitrique restent très élevées : environ 13 k d'acide 36° B. par tonne de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  ; dans ces conditions le progrès réalisé n'est pas impressionnant.

G. Guadagni (2) B. F. 563.422 du 8-3-1923 ; E. P. 230.180 du 6-12-1923) décrit un dispositif d'alimentation automatique et continue en nitrate de soude et acide sulfurique pour les chambres de plomb qui n'est en fait qu'un appareil distributeur continu pour l'alimentation de la marmite où se fait ensuite la décomposition du nitrate. Ce dispositif supprime seulement les à-coups des charges discontinues des marmites.

Ejusen (U. S. P. 1.486.757 du 11-3-1924) a fait breveter un appareillage identique à celui décrit dans le brevet français

---

(1) *Chimie et Industrie* 1923, avril, p. 671.

(2) *Chimie et Industrie* 1924, octobre, p. 700.

557.048 et par Kai Warming, avec indication que le réglage s'opère sur l'admission des vapeurs nitreuses ou analogues.

Questor (1) indique que pour réaliser des conditions uniformes et continues il suffit que le rapport entre les quantités de nitrate de soude en circulation et le soufre brûlé soit d'environ 18 %. Dans ces conditions le rapport entre le nitrate de soude chargé et les oxydes d'azote en roulement est égal à 11 %; 89 % des produits azotés introduits sur le Glover proviennent donc du roulement.

Signalons encore ici le procédé de la Hydro-Elektrisk Kvaelstof. (D. R. P. 319.475 du 5-6-1919) pour préserver les appareils en fer contre l'action destructive du sulfate de nitrosyle; on ajoute à l'acide ou aux liquides qui en contiennent une faible quantité d'acide nitrique ou bien on assure d'une façon quelconque la présence de  $\text{NO}^3\text{H}$ . Quelques dixièmes % de  $\text{NO}^3\text{H}$  suffiraient pour rendre l'acide nitrosylsulfurique inactif vis-à-vis du fer.

## 2° Appareillage de réaction

### A. Glover

E. L. Jorgensen (2) estime que les frais d'installation d'un Glover et d'un Gay-Lussac s'élèvent généralement à 25-40 % du capital dépensé pour l'installation d'un système de chambres. Le prix des garnissages ne représente que 5 à 6 % de celui de l'ensemble des tours. Ces garnissages ont tout le rôle actif et il est évidemment souhaitable d'améliorer leur efficacité.

Les facteurs qui contrôlent l'efficacité d'un garnissage de tour sont: L'importance de la surface de contact. La durée du contact entre cette surface et le gaz; celle-ci dépend de l'espace effectivement occupé par le gaz. La répartition et la régularité du débit du gaz dans la tour, ce qui implique des passages pour les gaz aussi uniformes que possible. La répartition et la régularité du débit de l'acide qui arrose la tour.

Ces divers facteurs sont très mal réalisés avec les remplissages en silex. Il est de beaucoup préférable d'utiliser au garnissage des tours des matériaux de forme régulière avec lesquels on est absolument maître d'assurer une régularité satisfaisante des espaces et d'obtenir un rapport élevé de la surface de contact au volume.

Nous reviendrons plus longuement sur ce point lorsque nous étudierons le fonctionnement des tours.

(1) *Chemical Age*, 29-7-1922.

(2) *Chem. & Metall. Eng.*, 27 avril 1921.

Les Glovers et Gay-Lussac sont maintenant construits en Amérique et en Angleterre en briques spéciales jointoyées avec des mortiers spéciaux; on y a supprimé la chemise de plomb.

Gaillard (1) supprime tout garnissage dans le Glover. Les

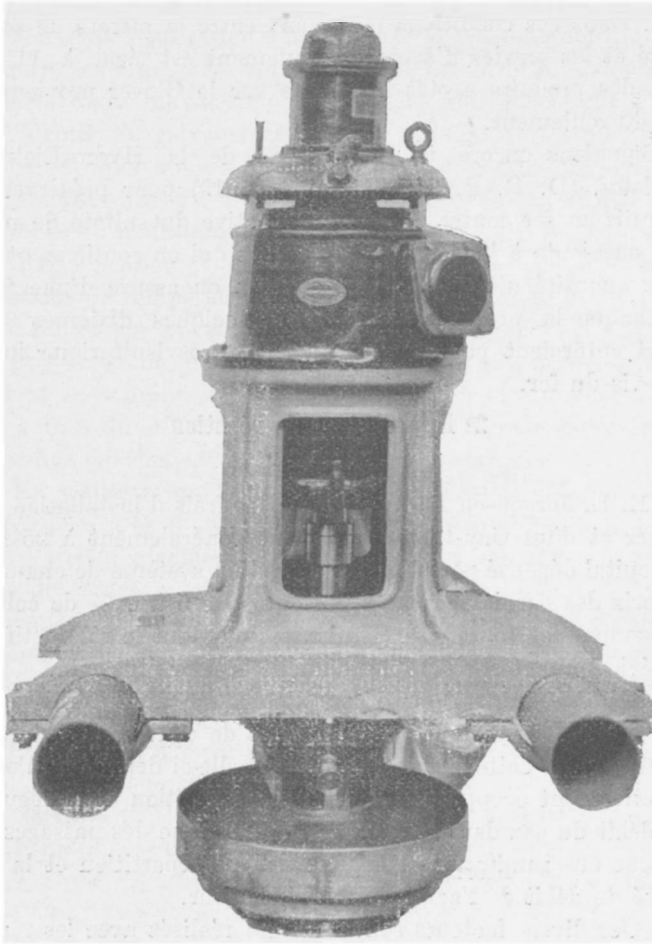


Fig. 38. — Turbo-disperseur Gaillard.

parois de plomb sont seulement protégées par un léger revêtement. Pour les installations neuves la tour est plus élevée que dans les anciennes. Le ciel porte un turbo disperseur dont la vitesse de rotation et les aubages sont adaptés au cas particulier

---

(1) *L'Industrie Chimique* 1924, novembre p. 501. *Chimie et Industrie*, février 1922, p. 253 ; février 1923, p. 292.

du Glover. Cet appareil (fig. 38) disperse l'acide de façon à assurer un contact prolongé avec les gaz ascendants.

D'après l'inventeur si le Glover reçoit des gaz suffisamment chauds et s'il est assez haut, le système du Glover vide améliore la marche de l'appareil et supprime définitivement la grave sujétion des encrassages et des nettoyages.

Au point de vue mécanique les turbo disperseurs ont été sérieusement perfectionnés. Le moteur construit spécialement est à axe vertical et placé sur le haut du bâti; l'arbre de la turbine est monté sur billes; il n'y a plus d'engrenages et l'alimentation de la turbine ne se fait plus par l'arbre. La turbine est construite de façon à pouvoir être rigoureusement équilibrée et les vibrations sont supprimées. La turbine seule travaille dans l'atmosphère acide; des joints hydrauliques mettent les pièces mécaniques et le moteur à l'abri des liquides. Ceux-ci sont amenés au turbo disperseur par l'intermédiaire d'un petit bac.

La Rhenania Verein Chemischer Fabriken A. G. et W. Franck ont également breveté les dispositions d'une tour de Glover sans remplissage (D. R. P. 406.490 du 18-5-1915 et B. F. 577.383 du 17 avril 1923). Dans un Glover de 3 m. 60 de diamètre intérieur et 14 m. de hauteur on pulvérise l'acide par plusieurs pulvérisateurs Kœrting placés sur le refoulement d'une pompe centrifuge spéciale assurant un débit d'acide bien constant. Le brevet anglais 212.768 du 13-4-1923, pris par la Sulfür A. G. et W. Franck est relatif à la même innovation.

Stantial (U. S. P. 1.457.676 du 5-6-1923) cherche à augmenter l'efficacité du Glover en tant qu'appareil de concentration en séparant les fonctions dénitrification et concentration. Le Glover est divisé en deux fûts; l'acide est dénitré et concentré dans l'un d'eux au degré voulu pour être employé ensuite au Gay-Lussac; dans l'autre il est dénitré et concentré au maximum pour être évacué du système. Les deux fûts sont alimentés d'acide et de gaz dans des proportions convenables pour réaliser leurs fonctions respectives dans le sens indiqué.

A. M. Fairlie signale (1) l'emploi dans les usines de la Société des cuivres du Tennessee, de Glovers octogonaux en briques, de 16 m. 50 de hauteur et 9 m. de diamètre. Les unités en question produisent 300 tonnes d'acide à 60° B. par 24 heures.

A. Frohberg (D. R. P. 330.656 du 30-12-1919) décrit une tour de refroidissement et de lavage pour gaz de fours à blendes,

---

(1) *Chem. & Metall. Eng.* 1919, p. 404.

constituée par une enveloppe en béton armé résistant aux acides, une couche isolante de matière imperméable aux acides et enfin par une paroi intérieure en briques de grès. Le liquide refroidisseur ou laveur est pulvérisé par des tuyères placées sur le ciel.

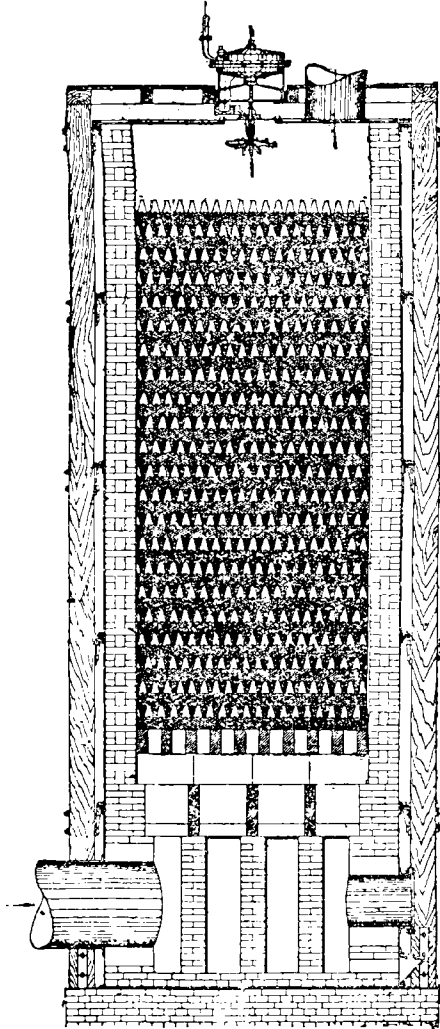


Fig. 39. — Glover. Mode de construction de Petersen.

H. Petersen propose (1) un mode de construction de Glover plus rationnel et plus économique que celui qui est habituellement pratiqué. La fig. 39 représente un Glover de dimensions

(1) *Chem. Ztg.* 1922, n° 83, p. 638.



moyennes, diamètre 3 m., hauteur 12 m. qui diffère de la construction usuelle sur les points suivants : a) la grille est constituée par des piliers en briques normales préférables aux grosses pièces de forme en raison de la meilleure qualité céramique qu'ont toujours les petites pièces et de leur plus grande régularité. b) La paroi est constituée d'épaisseur régulière sur toute la hauteur au lieu d'être d'épaisseur décroissante comme dans la construction

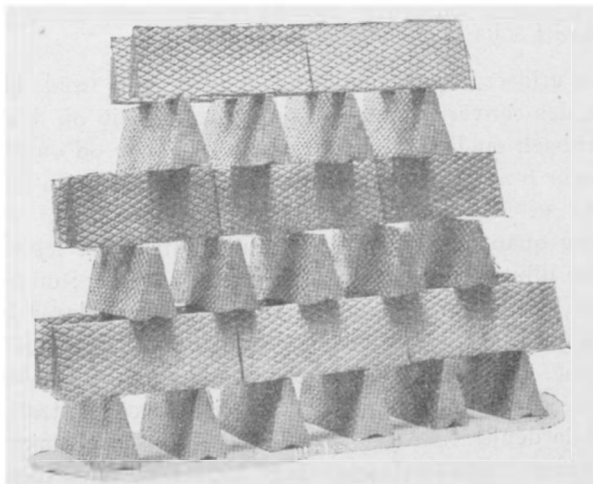


Fig. 40. — Briques prismatiques (hautes) système Petersen.

classique. Petersen trouve cette dernière disposition défectueuse parce que la section inférieure, où les gaz sont le plus chaud et occupent le plus grand volume est souvent de 20 % inférieure à la section supérieure ; de plus, l'acide réparti à la périphérie ruisselle ensuite sans grand effet utile sur les parois et les gaz eux-mêmes ne circulent pas avec la même vitesse sur toute la section. Enfin, la diminution d'épaisseur dans le haut provoque des condensations et diminue le pouvoir de concentration de la tour.

Le Glover de Petersen est construit de façon à laisser dans la paroi des couches d'air sans que la solidité ou la tenue en soient affectées. Pour un Glover des dimensions spécifiées ci-dessus, on épargne ainsi 14.000 k. de matériaux.

Le remplissage en briques normales permet d'obtenir une bonne dénitrification et concentration tant que le Glover ne s'obstrue pas par des boues. On peut réduire le volume de la tour en utilisant d'autres matériaux de remplissage ; par exemple les briques prismatiques (fig. 40) de Petersen qui ont une grande

surface de ruissellement et s'opposent au dépôt des poussières folles. Pour le même écartement d'empilage elles sont meilleur marché que les briques normales ; le poids d'un remplissage de 40 m<sup>3</sup> est de 25 au lieu de 40 tonnes.

Petersen remplace les distributeurs d'acide ordinaires par un répartiteur Ozag Petersen ; l'actionnement de l'appareil est assuré par la pression du liquide distribué dans la conduite venant du bac au-dessus de la tour et la répartition par un distributeur étoilé sous le ciel.

Pour utiliser les gaz pauvres et relativement froids qui proviennent des convertisseurs Huntington-Heberlein ou des tables Schlippenbach ou Dwight Lloyd on les réchauffe ou on travaille avec Glover froid. Il y a pour cela deux méthodes. On alimente le Glover et les Gay-Lussac avec un acide 55-56° Bé qui absorbe en quantité notable les produits nitreux et les restitue sans autre dilution, par la seule réaction avec SO<sup>2</sup> ; ou bien on concentre l'acide qui coule à 55° Bé sortant du Glover jusqu'à 60° dans un appareil spécial et renvoie l'acide concentré sur le Gay-Lussac. L'acide nitreux à 60° Bé obtenu est renvoyé au Glover avec de l'acide 55° Bé pour avoir une concentration qui permette la dénitrification directe par SO<sup>2</sup>. Dans le premier cas il faut un volume de Gay-Lussac deux à trois fois plus important que dans les systèmes à Glover chaud, dans le second il faut supporter des frais de concentration.

On a également proposé, pour renforcer le travail du Glover dans le cas de gaz froids et dilués de pulvériser l'acide nitreux dans ce gaz avant l'entrée du Glover (Metallbank et Metall. G. D. R. P. 300.061 du 6-7 1916). Le mélange intime est produit dans des ajutages en matériau résistant aux acides dans lesquels les gaz sont comprimés ; on y amène également l'acide sulfurique nitreux ou même de l'acide nitrique à haute concentration. Pour éviter la détérioration des ajutages, les gaz doivent être parfaitement dépoussiérés. Ce traitement s'appliquerait à des gaz à 2-4 % de SO<sup>2</sup> à 100-200° C.

E. Heve (D. R. P. 408.864 du 11-1-1924) introduit l'acide nitreux seul ou avec addition de corps pouvant donner des oxydes de l'azote, assez bas dans la tour de Glover, mais cependant à une hauteur telle que la dénitrification puisse encore être complète. On peut aussi couler une partie des acides nitreux avec ou sans addition de corps donnant des oxydes de l'azote à la partie supérieure et une partie plus bas. Dans certains cas, l'introduction de l'acide nitreux a lieu au pied de la tour.

## B. Chambres

Chambres R. Moritz. — Ce constructeur (1) a apporté plusieurs modifications à son premier système décrit par Lunge (T. 1 p. 650). Il applique les principes suivants :

1° Construction de chambres relativement étroites, 5 m. par ex., et très hautes, jusque 25 m. Cette forme serait le seul moyen de réaliser à la fois un parfait brassage des gaz et un bon refroidissement des parois.

2° Suspension par attaches verticales étroites et continues et tringles de fer à libre dilatation. Ces attaches formant ailettes augmentent le rayonnement et permettent à l'air de circuler librement de bas en haut contre la surface du plomb pour favoriser le refroidissement.

3° Armature des cuvettes métalliques ; ce système permettrait un meilleur refroidissement de l'acide et atténuerait l'usure du plomb.

Les chambres peuvent être à section horizontale rectangulaire, circulaire ou carrée. Les fig. 41 et 42 représentent la coupe en élévation et en plan des chambres de ce dernier type.

La productivité serait de 9 kg. en  $\text{SO}_4\text{H}^2$  avec une consommation de 12,3 kg. d'acide nitrique 36° B. par tonne de  $\text{SO}_4\text{H}^2$ .

R. Moritz recommande également de remplacer la pulvérisation d'eau par une pulvérisation d'acide 36-60° B. Il a vérifié, dit-il, que quand la réaction entre les produits nitreux et l'acide sulfureux se fait en présence d'acide sulfurique n'ayant qu'une faible tension de vapeur au lieu de se faire en présence d'eau, la réaction est atténuée et la réduction en produits nitreux et azote non récupérables est moins grande à température et concentration égales. Ce procédé permet aussi d'éliminer une partie ou la totalité des calories. Cet acide repris dans les cuvettes peut être refroidi économiquement (1). Pour des raisons techniques il conviendrait dans ce cas de prendre un nombre de chambres plus grand et de les construire moins hautes, 12 m. par exemple. Dans ces conditions, une petite dépense supplémentaire de force motrice économiserait des frais de première installation.

Mac Dawell revendique également la pulvérisation d'acide sulfurique au lieu d'eau dans les chambres (U. S. P. 1.402-941 de 1922). Il indique que dans l'atelier où ce procédé a été essayé

(1) *Chimie & Industrie*, Congrès de Chimie Industrielle, 1924, mai, p. 377.

(2) Cette méthode a été proposée déjà en 1909 et longuement motivée par Raschig. Voir *Zetts. für Angew. Chemie* 1909, n° 24, p. 1182.

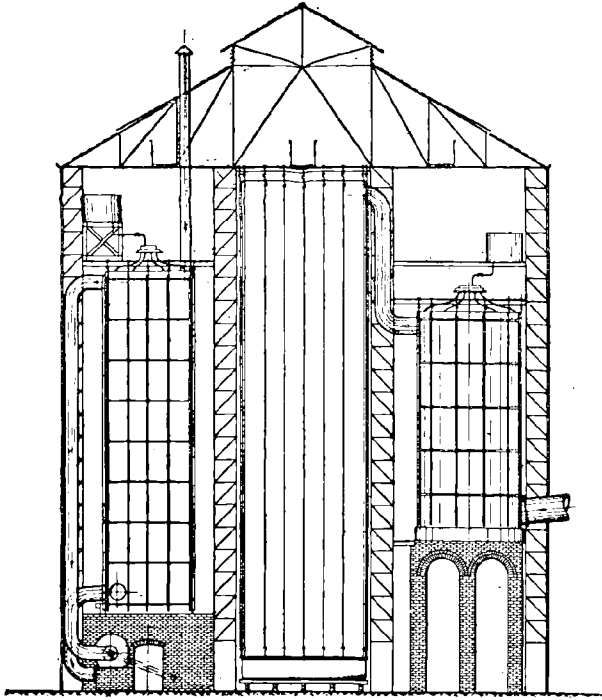


Fig. 41.— Chambres R. Moritz, type Paimbœuf, vue en élévation.

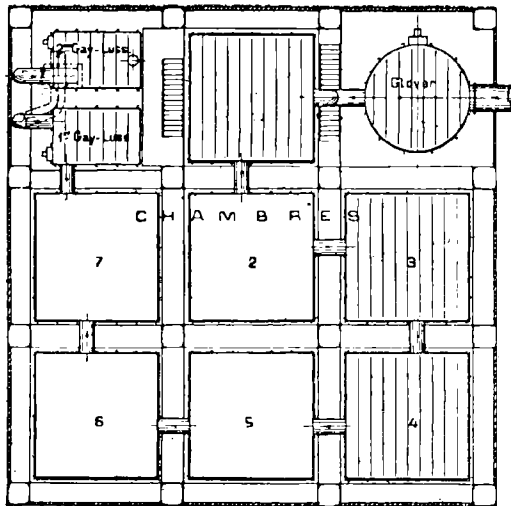


Fig. 42. — Chambres R. Moritz, type Paimbœuf, vue en plan.

pendant six mois, la production a été augmentée de 40 %, le travail porté à 7,00 kg.  $\text{SO}_4\text{H}^2$  par  $\text{m}^3$  de chambres par jour avec une consommation de 13,9 kg. d'acide nitrique 36° pour 1.000 kg.  $\text{SO}_4\text{H}^2$ .

Luigi Santa (D. R. P. 273.665 du 13-8-1913) (1) règle automatiquement la concentration de l'acide sulfurique produit dans les chambres en faisant couler l'acide qui ruisselle des parois dans une balance qui par les variations de poids qui résultent des différences de densité, commande un dispositif réglant la soupape d'admission d'eau.

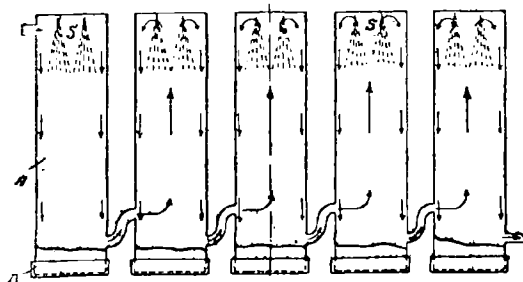


Fig. 43. — Communications de chambres système A. Sonneck.

A. Sonnek et l'Union Italienne des Consommateurs d'engrais et de produits chimiques (B. F. 518.032 du 26-6-1920 et D. R. P. 346.296 du 3-7-1920) font communiquer les chambres hautes par leurs parties inférieures (fig. 43). Les caractéristiques de cette innovation seraient les suivantes :

1° Réduction sensible de la résistance au mouvement des gaz dans les chambres avec les avantages qui en dérivent pour l'économie de la fabrication.

2° Condensation très rapide de l'acide en formation dans les chambres.

3° Détermination d'un courant ascendant de gaz chauds dans la partie centrale de la chambre et d'un courant descendant dans la partie périphérique qui provoquent un échange continu et favorisent l'utilisation des produits nitreux en circulation dans l'appareil.

4° Création dans les chambres d'une véritable réserve de produits nitreux (??).

5° Détermination d'un contact très régulier des gaz soit par l'eau des pulvérisateurs S placés dans la partie supérieure de la chambre, soit par les acides condensés dans la cuvette B.

6° Grande stabilité d'allure.

(1) *Zetts. f. Angew. Chemie* 1914, II, n° 47. p. 367.

Dans la fig. 43 l'entrée des gaz dans la chambre est disposée à un niveau un peu supérieur à la sortie, de façon, dit alors l'inventeur, à éviter que les gaz entrants puissent traverser directement la chambre sans se porter dans la partie supérieure; depuis la publication de ces brevets cette préoccupation semble avoir été abandonnée dans les moutages réalisés.

Les chambres de plomb peuvent avoir une forme quelconque, prismatique, cylindrique, troncs de cône ou de pyramide. Elles peuvent être disposées en série ou en parallèle.

Waggaman (U. S. P. 1.185.029) (1) a proposé de remplacer les chambres de plomb par un canal en forme de spirale pour assurer un mélange des gaz très intime.

Procédé Mills-Packard (2). Il est destiné à maintenir la température favorable à la réaction en réalisant une meilleure utilisation des surfaces de plomb (E. P. 12.067; B. F. 472.366 et 29.945; D. R. P. 321.407 du 14-3-1914 et 331.039 du 27-8-1918). La chambre de forme tronçonnique est arrosée par de l'eau amenée par des canalisations placées à différentes hauteurs. Cette eau est recueillie à de faibles distances par des gouttières au-dessous des canalisations de manière à refroidir séparément chaque section. Le nombre de sections est déterminé de manière à obtenir la température voulue (fig. 44).

La forme tronçonnique assurerait aussi la réalisation d'un mélange plus intime des gaz, le volume qui leur est offert diminuant au fur et à mesure qu'ils s'élèvent et que l'acide se condense. Le refroidissement peut encore être augmenté par des cheminées intérieures à circulation d'eau.

Le travail de ces chambres pourrait être poussé jusque 16 et même 18 kilos de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  par  $\text{m}^3$  et par 24 heures.

D'après Tibaldi (3) les frais de premier établissement sont inférieurs d'un tiers à ceux des chambres de plomb ordinaires.

Chambres P. Pipereaut (4). (B. F. 521.782 du 29-4-1918; E. P. 163.030 du 13-4-1921). L'auteur rappelant les expériences de Sorel, Lunge et de Naef sur la vitesse de réaction en tête des chambres dont nous avons parlé en exposant la théorie de la fabrication, cherche à adapter à ces faits un dispositif d'espaces de réaction. Le principe de son appareil serait le suivant: Produire une puissante réaction entre les gaz nitreux, sulfureux

---

(1) *Eng. Min. Journ.* 1916, p. 10.

(2) *Industrie Chimique*, 1918, N° 49, p. 33.

(3) *Giorn. Chim. Indust. Appl.* 1923, t. 5, N° 4, p. 163.

(4) *Moniteur Scientifique Quesneville* 1920, mars, p. 49. *L'Industrie Chimique* 1921, p. 497.

et la vapeur d'eau dans un espace relativement réduit, puis soustraire de cet espace aussitôt après la réaction, les éléments qui n'ont pas réagi en les dirigeant dans les tuyaux capables de modifier rapidement et profondément les constantes telles que la température, la tension de vapeur, etc., qu'ils ont acquis dans

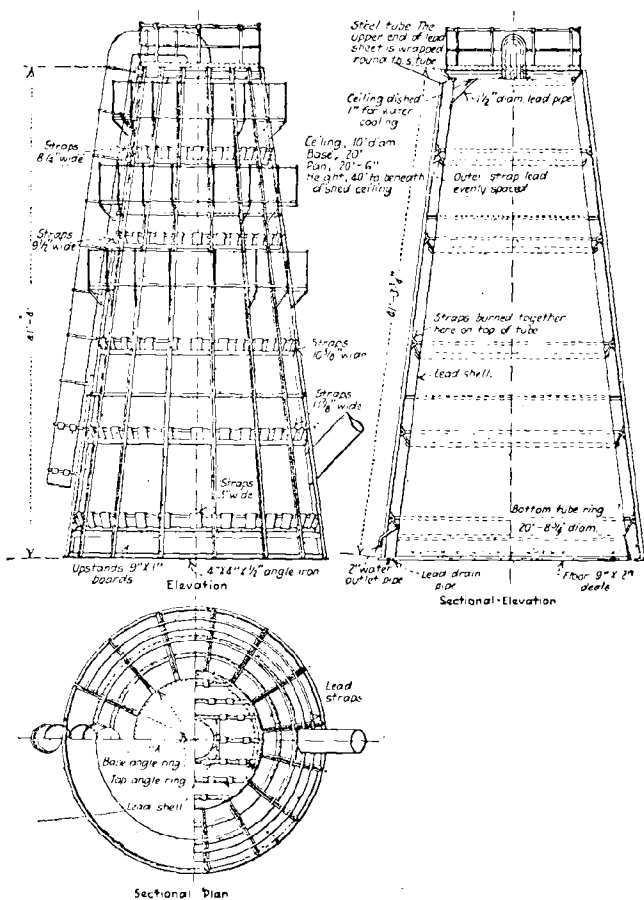


Fig. 44. — Chambres Mills Packard.

la réaction; puis leur offrir un nouvel espace identique au premier où ils pourront réagir de nouveau et ainsi de suite jusqu'à épuisement complet. Faire en sorte que l'atmosphère de ces différentes capacités soit à une température suffisante pour que les particules d'eau liquide introduite ne puissent atteindre les parois sans être vaporisées; le contact de l'eau avec l'acide qui mouille les parois provoque la formation d'acide nitrique qui attaque le plomb.

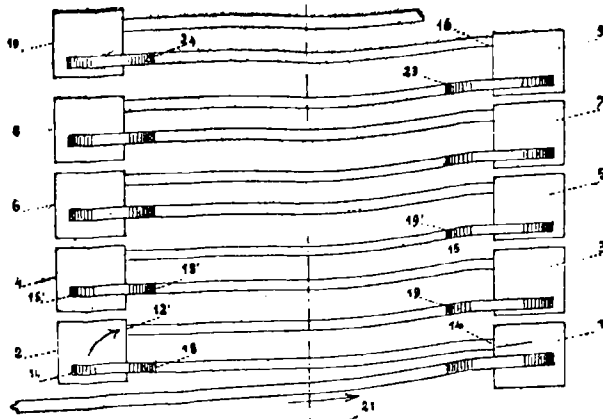


Fig. 45. — Chambres P. Pipereaut, vue en plan.

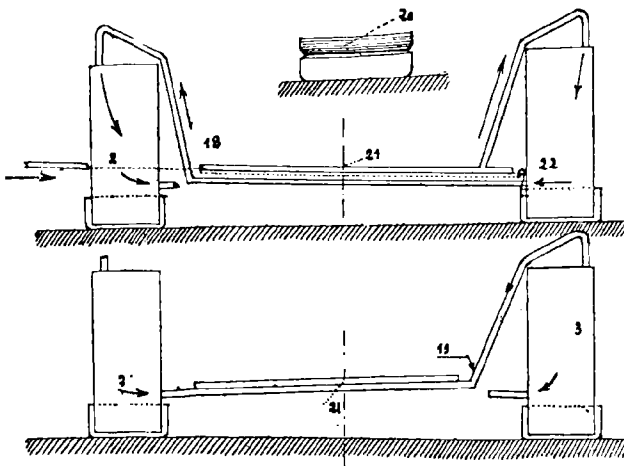


Fig. 46. — Chambres P. Pipereaut, vue en élévation.

L'appareil (fig. 45 et 46) se compose de 20 petites chambres de forme quelconque, par exemple carrée, 4 x 4 m. et 9 m. de hauteur. Huit de ces chambres servent à la fabrication proprement dite, les deux dernières à la récupération des produits nitreux. Chaque chambre est reliée à la suivante par un long tuyau de 20 à 25 m., de forme plate, mesurant 2 m. x 0 m. 20 de telle sorte que les gaz cheminent en montant tandis que les liquides cheminent en descendant. Les tuyaux de communication possèdent un rebord de chaque côté pour former cuvette à eau (20). Ces tuyaux peuvent aussi être totalement immergés. Les cuvettes des chambres 1,2... 7,8 sont reliées entre elles;



celles des chambres 9 et 10 le sont également. L'acide des cuvettes 1-8 se rend dans les bacs d'acide sulfurique 53° tandis que l'acide de 9 et 10 se rend aux bacs d'acide nitreux où parvient également l'acide des Gay-Lussac.

Dans les tuyauteries de communication, aux points 18.18', 19 et 19' coulera suivant les cas la quantité nécessaire d'acide des chambres. Ce coulage est réalisé pour augmenter la production car on a constaté que la vitesse de réaction est maximum à 10 cm. du bain d'acide dans les chambres.

Le système est terminé par un ensemble de bacs et tuyaux grés possédant la même disposition que l'appareil en plomb; les 4 premiers bacs contiennent de l'eau, les deux derniers de l'acide sulfurique fort. Ce système placé après les Gay-Lussac aurait pour but de capter  $N^2O^4$  par simple léchage.

Le travail des Gay-Lussac est augmenté en créant une circulation plus intense par le retour d'une certaine quantité d'acide nitreux.

L'application intégrale du principe de l'appareil veut que plus on élèvera la production par  $m^3$  plus on diminuera les volumes affectés aux réactions mais en augmentant leur nombre de façon à se tenir dans les températures les plus propices pour les réactions.

H. Royal Dawson (E. P. 135.359 du 4-1-1919) veut faciliter le mouvement horizontal des gaz dans les chambres en installant dans celles-ci des colonnes de matériaux de remplissage de tours de manière que les gaz soient obligés de les traverser dans le sens horizontal; on y fait ruisseler de l'acide prélevé dans la cuvette de la chambre.

Fairlie décrit un dispositif assez analogue au précédent dans le brevet anglais 207.589 du 25-8-1923.

G. L. Moss (1) indique un mode de suspension réalisé dans une usine anglaise moderne. Le plomb des chambres est suspendu aux solives du toit par des bandes d'acier plat doublé de plomb et fixées à angle droit aux côtés de la chambre. La hauteur de celle-ci dépasse 20 m. Le travail serait de 15 kg  $SO^4H^2$  par  $m^3$  de chambre. Les charpentes sont métalliques. Dans la même usine les gaz sont purifiés par lavage à l'acide et refroidissement à la température ambiante; ils sont ensuite filtrés sur

---

(1) *Journ. of the Soc. of Chem. Ind.* 1918, p. 68. *Moniteur Scient. Quesneville* 1919, p. 35.

coke puis réchauffés avant d'être renvoyés aux chambres. Ce réchauffage est fait par passage dans un réchauffeur chauffé au coke. Aucune indication sur la dépense de combustible; on indique seulement que la désarsénification coûte par tonne 2 sh. de moins que par l'ancien procédé de précipitation par  $\text{SH}^2$  après dilution de l'acide.

H. V. Welch (U. S. P. 1.281.166 du 22-11-1916 et 1.328.552) prépare un mélange contenant de l'anhydride sulfureux, de l'oxygène, des oxydes, de l'azote et de l'eau. Ce mélange de gaz et de particules non gazeuses en suspension est soumis à l'action d'un champ électrique qui provoque la séparation des particules non gazeuses et active la réaction.

Pour séparer les oxydes de l'azote et les fumées d'acide sulfurique et d'acide nitrosylsulfurique du résidu de la fabrication dans le procédé des chambres de plomb on le fait passer entre des électrodes dans un champ électrique à haute tension, ce qui détermine le dépôt des buées sur les électrodes. Les réactions du procédé des chambres seraient accélérées lorsqu'on soumet les fluides en réaction à l'action de champs électriques.

Le B. F. 501.564 du 9-12-1918 de l'International précipitation Cy procède des mêmes idées. La lenteur du processus dans les chambres de plomb serait dû: 1° à la non réalisation de la température optimum de réaction; 2° au mauvais contact entre les substances réagissantes; 3° au séjour du produit de la réaction dans le milieu réagissant.

On supprimerait ces inconvénients en provoquant la résolution des particules flottantes par un champ électrique et en arrosant les électrodes par des coulages de liquides agissant comme dispositifs de réglage de la température.

L'ensemble de l'appareillage comporte, comme dans le procédé ordinaire, une tour de Glover, de petites chambres et un précipiteur électrique qui sert de Gay-Lussac et produit une absorption rapide des oxydes de l'azote par l'acide sulfurique.

Kee et V. Wedge (U. S. P. 1.220.752 du 27-3-1917) ont également proposé de soumettre les gaz à l'action d'une décharge électrique entre les tours de Glover et de Gay-Lussac.

K. B. Quinan (E. P. 130.712 du 17-5-1918; D.R.P. 332.641 du 6-9-1919) assurent la répartition des liquides à l'action des gaz de façon que les premiers forment une mince couche sur un support perméable sans que cependant il y ait filtration. En fait, le dispositif consiste en une grille sur laquelle on accumule des petites boules ou des cylindres.

Lütjens et Ludevig (D. R. P. 304.130) (1) perfectionnent le mode de suspension du plomb des chambres; les supports fixés à la charpente peuvent tourner et se placer verticalement; ils portent des points de fixation pour les attaches de plomb des parois et des ciels.

Oliver (U. S. P. 1.229.316) veut régulariser la température des chambres en créant des parois doubles entre lesquelles on fait circuler de l'air froid. Les cuvettes sont organisées de la même façon pour pouvoir régler la température de l'acide.

Procédé Kaltenbach (B. F. 511.003 du 17-2-1920) (2); il se propose de réaliser :

1° L'élimination des calories au voisinage immédiat de leur lieu de dégagement. Dans les chambres hautes à grande surface par rapport au volume (Moritz) ou à refroidissement des parois par l'eau (Mills Packard) l'élimination des calories se fait par des surfaces d'échange qui se trouvent à une distance moyenne importante du point même du dégagement. Il en résulte des mouvements de gaz plus ou moins désordonnés et impossibles à contrôler.

2° La possibilité de régulariser à tout moment la température et la concentration dans les zones de réaction, de façon à lui donner la valeur reconnue la plus favorable. Pour les raisons indiquées ci-dessus, dans les chambres on ne peut maintenir aisément la température optima et la mise en contact intime des gaz et des liquides.

Plus la production approche de son terme, plus les gaz s'appauvrissent, par suite, la quantité de chaleur dégagée par un volume et une surface de refroidissement sensiblement constants étant moindre, la température s'abaisse et s'éloigne de la température optimum de la réaction.

3° La mise en contact d'une façon aussi intime que possible des gaz et des liquides appelés à réagir les uns sur les autres. Dans les chambres ces éléments sont disséminés dans de grands espaces où leur rencontre est mal assurée et leur mise en contact irrationnelle. L'influence de la tension de vapeur des cuvettes est sensiblement diminuée dans les chambres de grande hauteur.

Pour réaliser ces propositions les chambres sont remplacées

---

(1) *Chemiker Zeitung*, 1919, N° 76, p. 377.

(2) *Chimie et Industrie*, avril 1920, p. 407. *L'Industrie Chimique*, 1921, p. 99.

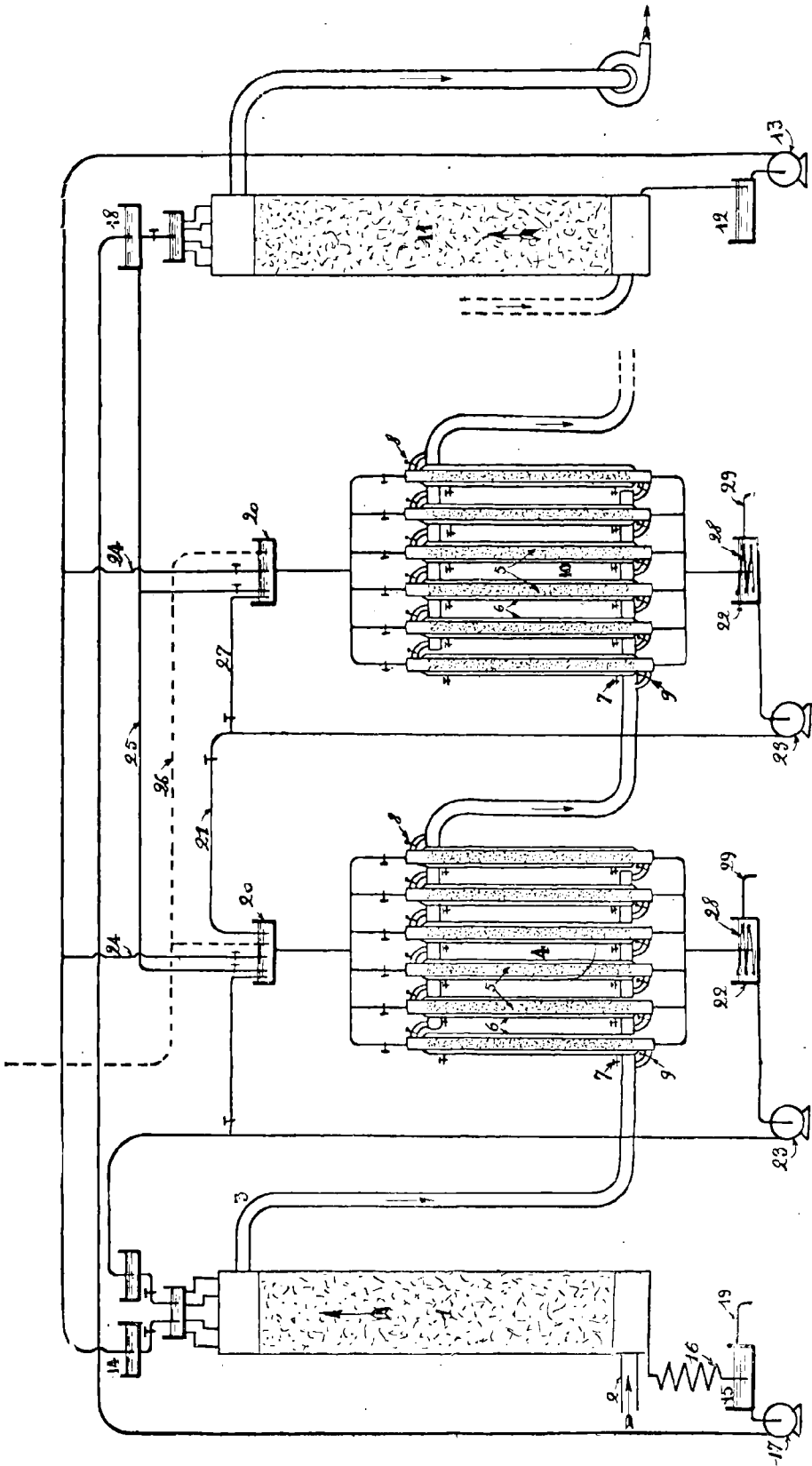


Fig. 47. — Appareil Kaltenbach.

par des faisceaux composés de tubes de faible diamètre, munis à l'intérieur d'un remplissage efficace, fig. 47. A l'extérieur ces tubes sont entourés chacun d'une chemise à circulation d'eau dont le débit peut être réglé à volonté pour maintenir à l'intérieur la température désirée.

Les gaz sortant du Glover cheminent en parallèle dans les tubes d'un ou de plusieurs faisceaux successifs tandis que les liquides additionnés de la quantité d'eau nécessaire à la réaction y circulent en sens inverse. Des dispositions appropriées assurent la régularité de la répartition des gaz et des liquides dans les tubes d'un même faisceau. Dans celui-ci les dimensions et la forme de la section transversale de chaque tube sont déterminées de façon que l'efficacité de la chemise d'eau se fasse sentir facilement jusqu'au centre.

Le nombre des tubes dépend du volume de gaz à traiter et se calcule en fonction de la pression motrice disponible. La longueur des tubes dépend de la surface nécessaire pour assurer la transmission des calories dégagées, avec un écart de température donné entre les deux fluides en circulation.

Les avantages du procédé seraient les suivants :

1° Grande facilité de contrôle et de réglage des températures de réaction en agissant d'une part sur la circulation d'eau dans la chemise extérieure et d'autre part sur la circulation d'acide à l'intérieur.

2° Utilisation rationnelle de la surface d'échange des calories et échange se faisant entre deux fluides qui circulent en sens inverse, c'est-à-dire avec des coefficients d'échange par m<sup>2</sup> de surface, par degré de température et par heure qui sont facilement de l'ordre de 100 calories contre 4 à 5 dans les chambres de plomb.

3° Diminution considérable de la quantité de plomb ainsi que de la surface de bâtiments nécessaires.

4° Possibilité d'isoler un ou plusieurs tubes d'un même faisceau pour réparation ou nettoyage sans influencer sur la marche du système.

5° Possibilité de ne mettre en service que le nombre de tubes correspondant à la quantité de pyrites brûlées.

6° Indépendance complète des conditions atmosphériques.

7° Plus grande facilité pour obtenir la totalité de la production à l'état d'acide 60° B. par l'utilisation des calories dégagées par la réaction.

8° Suppression des installations de pulvérisation d'eau.

C.-J. Reed (U. S. P. 1.363.918 de 1910; B. F. 525.047 du 27-9-1920) chauffe un mélange d'air, d'acide sulfureux et d'oxydes de l'azote et absorbe les produits gazeux de la réaction dans l'acide sulfurique concentré. La solution obtenue passe dans un récipient qui reçoit une quantité calculée d'eau et où le composé se dissocie en acide sulfurique concentré qu'on recueille et en vapeurs nitreuses qui rentrent en fabrication.

Système Benker et Millberg à deux premières chambres. A. Cochet (1) a donné quelques indications sur ce système simplement signalé par Lunge (T. I., p. 670). On sait que dans ce procédé les gaz sortant du Glover sont divisés en deux faisceaux pour alimenter deux premières chambres parallèles et se réunissent ensuite pour pénétrer dans la seconde chambre. La limite de production des chambres étant d'après les inventeurs l'élévation de la température du plomb, deux facteurs principaux déterminent le régime: Le volume des appareils et la surface des parois de plomb. En coupant la chambre de tête en deux, on augmente la surface de 11 % et on gagne 8° sur la température. On double la section de passage des gaz et diminue de moitié leur vitesse. Les deux premières chambres pourraient produire notablement plus qu'une seule chambre parce que l'on a deux espaces où la concentration est favorable à la vitesse de la réaction; comme la température est plus faible, l'usure du plomb est moindre.

La répartition des gaz entre les deux chambres serait automatique par le jeu des températures. La double entrée dans la deuxième chambre favorise le brassage des gaz.

La dernière chambre est remplacée par deux petites dont le dernier tronçon sert de régulateur et de sécheur avant le Gay-Lussac, dispositif d'ailleurs ancien.

La production de ce genre d'appareil pourrait être de 5 à 6.3 kg de  $\text{SO}_4\text{H}^2$  avec 6 à 7.3 kg d'acide nitrique 36° B. par tonne de  $\text{SO}_4\text{H}^2$ .

Le système Benker et Millberg permet en cas de réduction de la production de diminuer le volume de chambres en service par l'isolement de l'une des deux chambres de tête. Comme il serait souhaitable dans ce cas de réduire aussi le volume du Glover, on prévoit des dispositions avec deux Glovers.

---

(1) *L'Industrie Chimique*, 1921, p. 93.

A. G. Duron (1) rappelle que le principe de la répartition à deux chambres en parallèle des gaz venant du Glover semble appartenir à Hasenclever qui l'a appliqué en 1902 à la Rhéna-

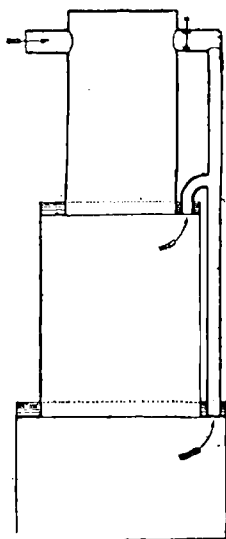


Fig. 48. — Chambre à refroidissement par l'eau.

nia. La production indiquée peut s'obtenir dans tout système de chambres bien construit et bien conduit.

Petersen (D. R. P. 302.534 du 23-2-1917) a proposé de prendre la vapeur d'eau nécessaire aux chambres sous forme de gaz résiduaux des concentrations d'acide sulfurique.

W. Kauffmann (D. R. P. 340.030 du 1<sup>er</sup> octobre 1919) reprend l'idée du procédé des chambres tangentielles en lançant les gaz dans des chambres circulaires, polygonales ou elliptiques par un ou plusieurs ajutages placés dans le bas de la paroi des chambres, au-dessus de la cuvette, établis et dirigés de telle sorte que les gaz prennent un mouvement circulaire autour de l'axe de la chambre, ils sont introduits sous une pression qui peut atteindre 100 m/m d'eau et plus, suivant les conditions données. Les gaz suivraient dans la chambre une trajectoire hélicoïdale ayant de nombreuses spires, avec une grande vitesse. La sortie se fait par le haut par un dôme placé sur le ciel. Les introductions de vapeur et d'eau sont également sur le ciel ; le

---

(1) *L'Industrie Chimique*, 1921, p. 222.

brouillard aqueux décrit ainsi une spire en descendant dans la chambre mais suivant un pas différent de celui de la spirale des gaz.

Une description analogue est donnée par Kausch (1) dans une revue des nouveautés dans la fabrication de l'acide sulfurique brevetées pendant la guerre. Pour maintenir la température constante dans les chambres, on leur donne une forme pyramidale avec arrosage d'eau. La chambre comporte plusieurs étages; fig. 48.

P. L. Pfannenschmidt (D. R. P. 346.187 du 1<sup>er</sup> août 1919) préconise une construction originale des chambres, tours, canalisations et autres appareils pour l'acide sulfurique. On constitue une carcasse de cadres que l'on vient remplir de matériaux résistant à l'acide, par exemple des plaques. Les cadres peuvent être composés de parties croisées, séparables les unes des autres et maintenues reliées.

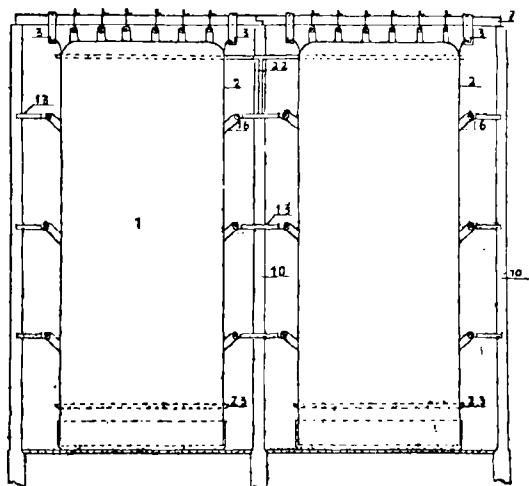


Fig. 49. — Chambres Moro Pietro.

Les chambres de Moro Pietro (B. F. 519.310 du 7-7-1920) procèdent de l'idée d'augmenter l'activité des surfaces de rayonnement et de condensation. Elles sont à section carrée ou circulaire, ont une hauteur deux ou plusieurs fois plus grande que leur diamètre et peuvent être arrosées extérieurement par une pluie d'eau (fig. 49).

(1) *Chem. Apparatur*, 1919, T. VI, n<sup>os</sup> 5 et 6, p. 33 et 43.



Il en est de même des chambres R. E. Dior (B. F. 532.036 du 18-2-1921). Ce sont des tambours ayant la forme d'entonnoirs renversés, disposés en série. Leur hauteur va en décroissant, le plus haut communiquant avec le Glover, le plus bas avec le Gay-Lussac. Les tuyaux de circulation des gaz rencontrent tangentiellement les parois des tambours afin de donner aux gaz dans leur ascension un mouvement de spirale. L'eau ou l'acide dilué sont pulvérisés au sommet des tambours selon différents procédés. Les parois de chaque tambour sont refroidies par une circulation d'eau (fig. 50).

Donaldson (1) a donné pour la construction des chambres des conseils détaillés et pratiques aussi bien pour les dispositions des bâtiments que pour celles des appareils. Notons un détail intéressant pour la conservation de la partie de la chemise de plomb du Glover qui plonge dans l'acide chaud; en recourbant l'extrémité de la feuille de plomb sur tout le pourtour (fig. 51), et en maintenant cette partie relevée de place en place, une des faces du plomb est toujours refroidie par l'air et sa résistance

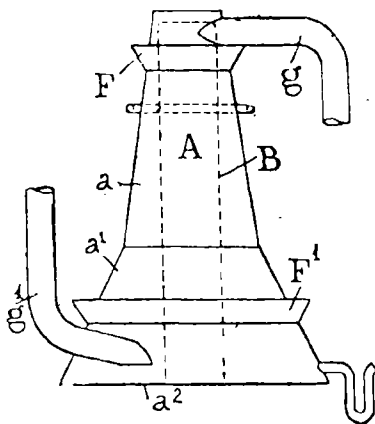


Fig. 50. — Chambre R. E. Dior.

en est accrue. Les conduites de gaz doivent s'évaser aux points de jonction avec les parois pour réduire la résistance due au changement rapide de direction.

Dans une revue des perfectionnements apportés à la fabrication de l'acide sulfurique par le procédé des chambres (2),

(1) *Chem. Eng. et Mining Review*, 5 mars 1923.

(2) *Chimie et Industrie*, 1922, août, p. 289.

P. Truchot donne un tableau comparatif des divers types de chambres de plomb dont nous extrayons les chiffres ci-dessous après corrections nécessaires :

Type	Volume en m <sup>3</sup>	Production par unité de volume en acide		Rap- port surface volume	Poids de plomb tonnes	Plomb utilisé pour produire une tonne d'acide	
		53° Bé	SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup>			53° Bé	SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup>
		K.	K.				
Chambres rectangul.	8280	5,9	3,94	0,617	280	5,70	8,4
»	8960	4,8	3,20	0,395	193	4,50	6,7
»	4650	6,0	4,00	0,463	125	4,50	6,7
»	4650	4,5	3,00	0,463	125	6,00	9,0
Fal ding .....	4955	9,0	6,00	0,309	81	1,80	2,7
Benker .....	4320	8,0	5,34	0,525	137	3,90	5,8
»	4320	6,0	4,00	0,525	137	5,27	7,9
Moritz (type rainée f.)	3500	16,0	10,68	0,850	150	2,67	4,0
Mills Packard .....	1224	18,0	12,00	0,902	74	3,36	5,0
»	1680	21,0	14,00	0,769	93	2,65	3,9
Gaillard 1921 .....	3200	15,5	10,35	0,737	126	2,52	3,7

### C. Tours intermédiaires ou tours de réaction

Ces appareils sont recommandés pour refroidir les gaz en réaction et les mélanger. Ils sont placés entre les chambres et offrent aux gaz une grande surface de contact.

On signale (1) que la Chemical Construction C<sup>o</sup> a établi un type très efficace constitué par une tour en plomb garnie d'anneaux spiralés. Des essais soignés exécutés sur une installation dont le volume de tours est de 7 % du volume total des chambres ont montré que 33.5 % de la production totale du système était assurée dans les tours intermédiaires. Le travail des chambres seules était de 4,5 k de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> par m<sup>3</sup>; avec les tours intermédiaires il fut élevé à 6,3 kg.

Ces appareils (Cooling chambers) peuvent avoir pour de grosses unités (2) 2 x 8,7 et 7,2 m. de hauteur et même plus. Leur appellation est dans ce cas assez impropre, la température des gaz s'y élevant par suite de l'intensité de la reprise des réactions.

(1) F. Meyer *Zeits. f. angew. Chemie.*, 1923, N° 63, p. 463, d'après L. A. Pratt. *Indust. et Enginn. Chemistry*, janvier 1923.

(2) *L'Industrie Chimique*, 1923, N° 114, p. 304.

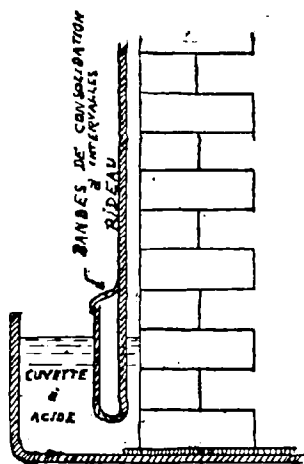


Fig. 51.  
Cuvette de Glover Donaldson.

W. Wyld et S. W. Sheperd (E. P. 839 de 1915) réalisent des tours intermédiaires en plomb de section circulaire dont le remplissage est constitué par un pilier central et une paroi reliés par des lames de verre disposées suivant des rayons normaux ou tangents, chaque étage étant dans ce dernier cas alterné de sens. Une colonne de ce type ayant 4,60 m. de hauteur et 1,50 m. de diamètre placée entre la 1<sup>re</sup> et la 2<sup>e</sup> chambre produisait 168 kgs de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  par m<sup>3</sup> par 24 h. (?) (1) et entre la 2<sup>e</sup> et la 3<sup>e</sup> chambre, 18 kg.

#### D. Systèmes de tours ou sans chambres

C. Opl (2) a indiqué que dans l'usine de Hruschau trois appareils à tours de son système sont depuis longtemps en service ; l'un traite 14.000 kg de pyrites à 45 % de soufre avec une consommation de 80 kg d'acide nitrique 36° B, ce qui correspond à environ 4,5 kg d'acide nitrique 36° B par tonne de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ . Les émulseurs Opl sont en service depuis 15 ans sans incident.

Opl constate que si en supprimant les chambres on a obtenu une économie de frais de construction et d'espace, il faut reconnaître que le contact des gaz et des liquides dans les tours d'absorption ne représente pas la solution la plus favorable de la question ; cependant on s'y est tenu parce que c'est dans cette voie que l'on a rencontré le moins de difficultés.

Il pense qu'une solution plus rationnelle pourrait être trouvée en supprimant radicalement l'appareillage en plomb. Il envisage la fabrication dans les récipients en fer. En maintenant la concentration de 56 à 60° Bé l'attaque ne serait pas à craindre. Il a montré dès 1909 que si l'on fait passer les gaz sulfureux dans de l'acide nitreux, on peut réduire le volume à 1/10 de ce qu'il serait dans un système de tours. Dans ce cas il faut comprimer le gaz ce qui se fait déjà sans difficulté dans le procédé de contact.

La batterie d'appareils serait analogue à la batterie de

(1) W. Wyld *Manufacture of Sulphuric acid*, 1924, p. 78.

(2) *Chem. Zett.*, 1923, n° 68, p. 485.

carbonatation du procédé de récupération du soufre de Chance. On aurait six appareils dans lesquels on ferait passer les gaz épurés et refroidis, et à demi remplis d'acide nitreux. Quand le premier serait dénitré ou éliminerait l'acide 60° B, produit et avec le reste de l'acide, l'absorbeur passerait en queue. La comparaison avec un système de tours indique qu'avec six vases contenant chacun 4 m<sup>3</sup> d'acide on atteindrait la production d'un système normal Opl, en admettant que seul le passage du gaz dans le liquide soit actif et en négligeant l'activité de l'espace réservé au gaz.

L'esquisse de la fig. 52 représente schématiquement la conception d'Opl. Le premier et le sixième récipient contiennent de

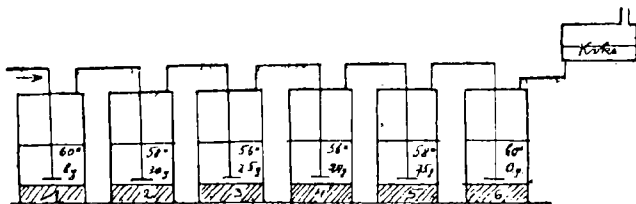


Fig. 52. — Schéma de l'appareil Opl pour la fabrication de l'acide sulfurique dans des récipients en fer.

l'acide 60° B., le second et le cinquième de l'acide 58° B., le troisième et le quatrième de l'acide 56° B., la teneur en produits nitreux étant de 8, 30, 25, 20, 75 et 0 gr. par litre exprimée en acide nitrique 36° B. La dénitration dans le premier récipient demanderait 4 heures. L'eau et l'acide nitrique seraient introduits dans les caisses 3 et 4 et la concentration et la teneur en nitre maintenus constants.

Opl estime que dans ce système les frais de propulsion du gaz seraient plus que compensés par l'économie sur les frais d'installation et d'amortissement.

A la suite de cette publication la A. G. Dynamit Nobel a fait connaître (1) qu'elle se disposait à réaliser dans son usine de Bratislava une installation conçue sur des principes tout à fait analogues à ceux exposés par C. Opl.

La Metallbank et Metallg. G. et H. Klencke (D. R. P. 284.995 du 25-11-1913) augmentent la capacité productive d'un système de tours en conduisant les gaz transversalement dans quelques-unes ou la totalité des tours. L'acide sulfurique nitreux arrive au contact des gaz alors que ceux-ci sont encore à une haute teneur en SO<sup>2</sup>; le contact est intime et il y a une vigoureuse réaction.

(1) *Chem. Zeit.*, 1923, n° 111-112, p. 733.

Dans une revue des appareils anciens et nouveaux pour la fabrication de l'acide sulfurique (1) Parrisch indique que des tours Opl ont été installées en Angleterre et il donne les renseignements suivants sur les conditions de marche d'un appareil produisant 12 tonnes de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  par jour.

Circulation totale d'acide: 54 tonnes (probablement à 50-60° Bé) répartie comme suit:

Tour .....	1	2	3	4	5	6
Tonnes d'acide.....	7	9	11	11	9	7
Teneur en produits nitreux ex-						
primés en gr. acide nitrique						
36° B. par litre d'acide....	0	1,4	1,7	17,5	14,7	10,5

La circulation est de 23.8 kg d'acide nitrique 36° B. par tonne de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  et la consommation est d'environ 15 kg. Les températures sont peu élevées et le plomb se conserverait bien.

F. Curtius et C<sup>o</sup> (D. R. P. 295.708) et aussi Schliebs réalisent, par un procédé travaillant en somme d'après le système Opl, en mettant plusieurs tours en parallèle, un passage plus lent des gaz et ainsi une action réactive plus favorable. Une installation travaillant ainsi aurait fonctionné avec de bons résultats à Duisbourg (2).

E. Larison a fait breveter un procédé original de réalisation du procédé des chambres de plomb sans chambre de plomb. Ce procédé dit des *Packed Cells* (U. S. P. 1.334.384 et 1.342.024 du 25-8-1919) a été appliqué en grand à l'usine de l'Anaconda Copper Mining C<sup>o</sup> en mai 1913 (3).

L'appareil est construit suivant les directives suivantes:

a) Faire arriver avec une assez grande vitesse le mélange de gaz provenant du Glover pour qu'il frappe vigoureusement sur des surfaces humectées avec de l'acide sulfurique dont la concentration est suffisamment faible pour ne pas permettre une absorption appréciable des produits nitreux.

b) Remplacer les chambres de plomb par des cellules construites en maçonnerie spéciale résistant aux acides. Celles-ci ne sont pas séparées; elles sont accolées les unes aux autres et forment un seul bloc: « *packed cells* ».

Dans ces conditions la chaleur due aux réactions ne peut plus se dissiper comme dans le procédé des chambres par radia-

(1) *Chem. Age*, 29 mars 1924.

(2) Ullmann *Enzyklopédie der technischen Chemie*, T. 10, p. 261.

(3) *Chem. et Métal. Eng.*, 7 octobre 1921 et 3 mai 1922 et *L'Industrie Chimique*, 1923, n° 114, p. 304.

tion à travers les parois et on pourvoit au refroidissement d'une autre manière.

c) Maintenir la température des cellules à une valeur convenable et uniforme au moyen d'une circulation d'acide froid et d'un titre assez faible (en contact direct avec les gaz). Pour cela on fait arriver de l'acide à une température croissante de la première cellule à l'avant-dernière. La dernière reçoit de l'acide froid pour abaisser convenablement la température pour le travail des Gay-Lussac.

Le courant gazeux dans les cellules est alternativement ascendant et descendant. Chacune possède un distributeur d'acide. Il n'y a pas d'injection d'eau liquide ou à l'état de vapeur; l'eau nécessaire est apportée par l'acide de circulation.

Un appareil de 20 à 25 tonnes d'acide 60° Bé comprend un Glover, un bloc de cinq compartiments ou cellules, un groupe de deux Gay-Lussac. Chaque Gay-Lussac est lui-même divisé en cinq compartiments formant bloc; la marche des gaz dans les Gay-Lussac est toujours ascendante.

Comparé au volume total des cellules, celui du Glover est d'environ 15 %, celui des Gay-Lussac 60 %.

Par tonne d'acide sulfurique 50° B. fabriqué il faut 12 m<sup>3</sup> d'eau de réfrigération.

A Anaconda l'installation ayant une capacité productive de 25 tonnes d'acide 50° B. par jour, on circule sur les tours au total 225 tonnes d'acide. Ce travail est assuré par trois pompes centrifuges capables ensemble d'un relèvement de 250 tonnes. Chaque pompe est accouplée à un moteur électrique de 5 C.V. D'autre part, les cellules sont arrosées par 250 à 275 tonnes d'acide relevé par une seule pompe qui prend également 5 C.V. Le moteur qui actionne le ventilateur de circulation des gaz prend 20 C.V.

La consommation de nitrate est de 4 % du soufre contenu dans l'acide produit ce qui correspond à environ 17 k. 3 d'acide nitrique 36° B. par tonne de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>; mais on fait observer que l'usine en question est à une altitude très élevée où la pression barométrique normale est de 622 m/m, circonstance à laquelle on attribue une consommation plus forte en nitre. Les Gay-Lussac sont d'autre part considérés comme insuffisants.

Alors que dans des chambres ordinaires le roulement de produits nitreux serait d'après Larison, exprimé en NO<sup>3</sup>Na, de 20 à 30 % de la quantité de soufre introduite, dans le système « Packed cells » ce roulement atteint 70 %. Cette proportion élevée est nécessitée par la grande vitesse avec laquelle les gaz

traversent le système : avec des gaz à 7-8 % de  $\text{SO}^2$  le séjour dans l'appareil est de 20 minutes (voir plus loin des indications sur les séjours dans différents types d'appareils). Le travail serait d'environ 44,5 kg  $\text{SO}^2\text{H}^2$  par  $\text{m}^3$  par 24 heures.

Le rendement du soufre n'a pas été déterminé avec certitude.

Larison attribue à ce procédé les avantages suivants :

1° Le coût de l'usine est pour un tonnage donné, de 50 à 60 % de celui d'un système de chambre de plomb équivalent.

2° Les frais de fabrication seraient sensiblement les mêmes que pour les chambres de plomb.

3° La surface de terrain nécessaire seulement de 30 à 40 % de celle que nécessitent des chambres de plomb.

4° Mise en marche facile et rapide permettant des arrêts et remises en route moins dispendieuses.

5° Frais d'entretien *probablement* moins élevés.

Gaillard (1) (B. F. 528.080 du 3-6-1920; addition 26.747 du 17-8-1922; E. P. 180.546 du 10-5-1921) utilise pour la fabrication de l'acide sulfurique des tours en plomb légèrement tronconiques, le diamètre le plus grand étant en haut, n'ayant aucune garniture intérieure. Le ciel est refroidi par une nappe d'eau courante.

Dans l'axe de chaque tour et au centre du ciel est placé un turbo disperseur (voir fig. 38, p. 112) dont la turbine se trouve placée à une courte distance au-dessous du plomb du ciel; celle-ci animée d'un mouvement de rotation assez vif, reçoit une quantité d'acide 50-52° B. très froid qui varie selon que la tour est plus ou moins rapprochée du Glover.

Par la rotation de la turbine l'acide froid est projeté sous forme de pluie très dense, animée d'un mouvement hélicoïdal énergique pour atteindre les parois dans toutes les directions, refroidir le plomb et le protéger contre l'attaque des produits nitrés; l'acide dilué 50-52° B. ne peut en effet retenir ceux-ci et décompose au contraire le sulfate de nitrosyle. Une partie de l'acide coule en couche mince sur les parois; l'autre est brisé par le choc et forme en face des parois une sorte de brouillard d'acide très dense.

Pour atteindre les parois les gaz doivent traverser ce brouillard qui décompose le sulfate de nitrosyle et condense l'acide

---

(1) *Chimie et Industrie*, février 1922, p. 253. Août 1922, p. 304. Février 1923, p. 272. Avril 1924, p. 662. Août 1924, p. 301. *L'Industrie Chimique*, novembre 1924, p. 501.

sulfurique. On a cherché à réaliser des conditions qui réduisent l'usure du plomb.

Les projections d'acide communiquant aux gaz un mouvement très actif déterminent un brassage et renouvellent sans cesse les contacts. Les réactions sont accélérées et on peut travailler avec une plus grande intensité, en proportion avec le stock de produits nitreux mis en circulation et de la quantité d'acide froid dispersé.

On supprime dans ce système tout l'appareillage de pulvérisation d'eau; celle-ci est ajoutée à l'acide 50-52° B. qui arrive dans le turbo-dispenseur.

Une usine de 33,5 tonnes installée comporte un Glover, huit tours de 400 m<sup>3</sup> et deux Gay-Lussac. La production est de 10 kg SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> par m<sup>3</sup> et n'est pas à la limite. Elle nécessite 150 à 1.500 litres d'acide par tour à l'heure, suivant le rang. La température des gaz qui est de 90-100° à la sortie du Glover baisse régulièrement. En queue de l'appareil, à la sortie de la dernière tour, elle est de quelques degrés supérieure à la température ambiante.

Les gaz de la lanterne de queue sont de couleur jaune légèrement orangée et limpides.

Les tuyaux de communication sont également protégés par un filet d'acide froid qui vient se briser sur un petit cône de plomb et est projeté sur les parois où il produit un ruissellement continu.

Une autre usine produisant 18 tonnes de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> par jour a un Glover de 3,50 m. de diamètre et 11,50 m. de hauteur; 4 tours de 6 m. de diamètre et 15 m. de hauteur d'un volume total de 1.500 m<sup>3</sup> environ; deux Gay-Lussac de 3,25 m. de diamètre et 14 m. de hauteur. Le travail rapporté au volume des tours est de 22,6 kg SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> par m<sup>3</sup> par jour. La réaction serait terminée dès la seconde tour.

La consommation d'acide nitrique n'est pas indiquée.

L'inventeur envisage l'application du procédé au traitement des gaz sulfureux pauvres produits dans certains traitements métallurgiques ou dans l'emploi de combustibles très riches en soufre.

Le procédé Bruckardt (D. R. P. 259.576; B. F. 452.682; E. P. 29.568 de 1921) est caractérisé:

1° Par le fait que les gaz de grillage absorbent directement la quantité d'eau nécessaire à la réaction avant de passer sur l'acide nitreux.

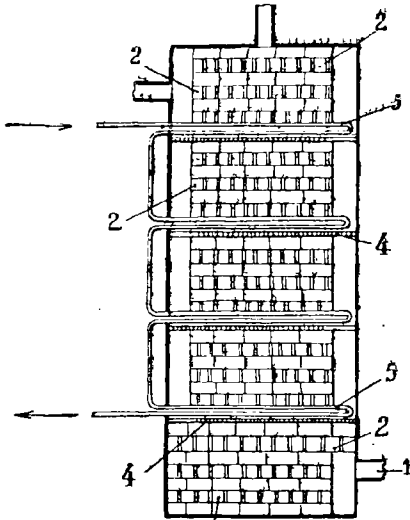
2° Par la circulation des gaz et des liquides dans le Gay-



Lussac dans le même sens, ce qui permettrait d'utiliser un volume plus faible, l'absorption étant plus active.

L'appareil comporte une tour à coupelles pleines d'acide sulfurique. Ces coupelles sont disposées de manière que les gaz circulant de bas en haut dans la tour barbottent dans l'acide qui coule de haut en bas, au moyen de trop pleins. Les gaz de grillage admis concentrent l'acide déjà dénitre en entraînant une grande quantité d'eau. La dénitration s'effectue dans la partie supérieure avec production d'acide sulfurique et d'acide nitreux qui est entraîné par les gaz.

R. Moritz (B. F. 543.673 du 18-11-1921; E. P. 172.059 du 22-11-1921) cherche à égaliser le travail dans toutes les tours et en particulier d'activer la réaction dans les tours de queue en réchauffant celles-ci. On active le refroidissement des tours de tête au moyen de surfaces réfrigérantes placées soit seulement en bas et en haut de chaque tour, soit réparties en divers endroits. On peut faire circuler dans les surfaces rayonnantes des tours de queue l'eau qui s'est échauffée dans les réfrigérants des tours de tête. Cette transformation permettrait de réduire le



3 Fig. 53.

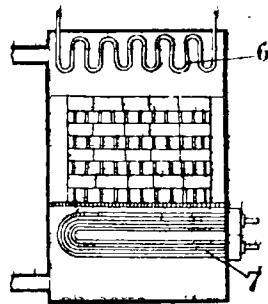


Fig. 54.

Dispositifs R. Moritz pour le réglage de la température dans les tours de fabrication d'acide sulfurique.

volume d'acide en circulation et de diminuer le volume des tours et par suite le coût de l'installation. Les fig. 53 et 54 représentent la réalisation du système. Les gaz entrent en 1, se répartissent uniformément grâce aux cloisonnements 2 et 3. 4 est une

cloison semi-perméable constituée en matériaux céramiques perforés qui pratiquement ne laisse passer que l'acide et oblige les gaz à cheminer horizontalement. En 5 se trouve une surface de refroidissement ou de réchauffage composée de tubes de plomb placés de telle façon qu'on peut les sortir sans arrêter la tour. La même disposition se répète dans les parties supérieures.

T. R. Harney (U.S.P. 1.457.164 du 29.5.1923) met d'abord en contact les gaz sulfureux avec des oxydes nitreux en leur faisant faire un parcours assez long; il fait intervenir ensuite l'eau et le mélange est soumis à un scrubage au contact de grandes surfaces. L'acide sulfurique est séparé et les gaz résiduels subissent un traitement d'épuisement.

G. Klinger dans une demande de D. R. P. 74.314, discute très longuement et d'une façon assez confuse les réactions de formation de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  par l'intervention des oxydes de l'azote sur les gaz sulfureux et aboutit à préconiser de faire les réactions à température très élevée dans un nombre variable de tours comprenant les dispositifs usuels d'absorption, refroidissement, lavage, condensation. Le contact entre les produits nitreux et les gaz sulfureux commencerait dans les chambres à poussières pour utiliser la chaleur des gaz de grillage.

La fabrication de l'acide sulfurique dans de petits espaces dans lesquels un contact intime entre les gaz et l'acide nitreux est assuré par une intervention mécanique paraît avoir été proposée pour la première fois par O. Wentzki (D. R. P. 230.534). A l'origine Wentzki faisait mouvoir la chambre cylindrique. Dans un second brevet (D. R. P. 238.960) (1) il revendique un dispositif où l'espace de réaction est fixe mais muni d'un agitateur rotatif. Les gaz entrent dans un récipient cylindrique rempli aux  $2/3$  avec de l'acide nitreux ou un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique. Plusieurs cylindres sont placés en série.

Le procédé Schmiedel et Klencke dont on a beaucoup parlé dans ces dernières années est en somme un perfectionnement de l'idée de O. Wentzki. Il a fait l'objet d'un grand nombre de brevets pris au nom de Schmiedel seul ou avec Klencke et la Metallbank et Metall. G. Nous ne les analyserons pas en détail; nous en donnerons seulement une énumération pour que les intéressés puissent remonter aux sources des indications résumées que nous donnerons ensuite. D. R. P. 358.866, 359.963, 370.369 du 9.8.1919; 370.853 du 19.5.1920; 378.610 du 19.5.21; E. P. 149.647, 149.648 de 1920; 184.966 du 12.7.1921; 187.016;

(1) *Zeitz. f. Angew. Chem.* 1911, p. 2182 et 1912, p. 457.

B. F. 511.114, 517.364 du 17.2.1920, addition 26.805 au précédent.

Sur ce procédé de réaction rapide est venu se greffer l'utilisation des gaz pauvres et froids rendue possible par l'intensité de la réaction réalisée dans les appareils Schmiedel. Exploité par la Metallbank et Metall. G. et sa filiale la Lurgi G., on signalait que 17 licences avaient été vendues au début de 1924.

Les caisses en plomb (fig. 54 bis) dans lesquelles s'effectue la réaction ont été de plus en plus réduites de volume : 5 m. de longueur  $\times$  2 m. de largeur et 1 m. de hauteur. Le nombre de ces caisses est variable avec la production à assurer. Les chambres Schmiedel peuvent d'ailleurs être mises en service en combinaison avec des chambres ordinaires.

L'arrivée et le départ des gaz se trouvent à chaque extrémité sur le ciel.

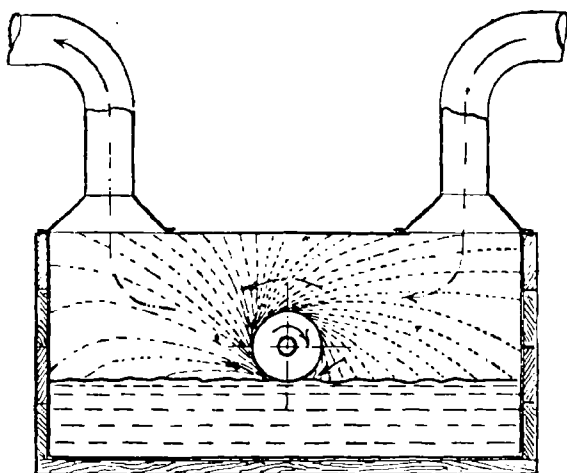


Fig. 54 bis. — Appareil Schmiedel.

Dans chaque caisse sont montés trois cylindres cannelés en fonte ou en plomb antimoiné de 0 m. 20 de diamètre, plongeant légèrement dans l'acide et animés d'un mouvement de rotation de 5 à 600 tours par minute. L'acide est ainsi pulvérisé d'une façon continue dans la partie de la chambre traversée par les gaz.

Lorsque l'on traite des gaz pauvres et froids on peut supprimer la tour ordinaire de Glover, ses fonctions étant assurées par la première caisse du système. On peut également y traiter des gaz chauds à condition d'aménager la caisse en matériaux résistants à l'acide à haute température.

Les dernières caisses peuvent travailler comme Gay-Lussac mais on a constaté (1) que pour avoir une consommation modérée d'acide nitrique il est préférable d'avoir une tour de Gay-Lussac ordinaire en queue du système.

On réaliserait dans ces caisses des productions de l'ordre de 200 à 300 k. de  $\text{SO}^2\text{H}^2$ , par  $\text{m}^3$ , par 24 heures. Pour y arriver on met en roulement une grande quantité de nitre, environ 10 fois plus que dans les systèmes ordinaires de chambres.

La composition et la concentration de l'acide sont réglées en fonction de la richesse des gaz à traiter et de la température. On peut par exemple alimenter la première caisse avec de l'acide nitreux à 54° B. et diluer dans les suivantes à 50° B. pour diminuer les propriétés absorbantes de l'acide pour les oxydes de l'azote et avoir des gaz plus riches. Les dernières chambres sont de nouveau alimentées avec des acides capables d'absorber les produits nitreux.

Dans la demande de D. R. P. L. 59.936 la Lurgi Apparatenbau G. utilise le réchauffage que donnent les caisses Schmiedel pour y relever la température normale de réaction des gaz qui, pour être épurés totalement de leurs poussières et de leur acide arsénieux ont été refroidis jusque 30 et 60° C.

La Metallbank et Metallurg. G. vise à la fabrication d'acide sulfurique concentré (D. R. P. demande M. 84.072) exempt d'azote en travaillant également avec des caisses Schmiedel. On met en présence des acides nitreux concentrés, de l'oxygène, de l'acide sulfureux et la quantité d'eau voulue. Une fraction de l'acide nitreux correspondant à la production est soutirée et traitée dans un appareil spécial de dénitrification avec du gaz dont la teneur en oxygène est faible par rapport à la teneur en  $\text{SO}^2$  et en utilisant la chaleur de dénitrification. Si on opère avec du gaz ordinaire de grillage et que la dénitrification soit incomplète on peut la terminer avec un réducteur approprié tel que l'hydrogène sulfuré. Les appareils doivent être construits en matériaux spéciaux pour résister aux acides nitreux concentrés, tels que la fonte, en particulier la fonte riche en silicium.

Pour permettre l'emploi de gaz encore plus pauvres que ceux dont il est question dans le brevet 300.061 cité précédemment, la même firme indique dans une demande de D. R. P. M. 81.139 que l'on peut encore accélérer l'oxydation de l'acide sulfureux en mettant d'abord le gaz en contact avec de grandes quantités d'acide nitreux à faible concentration d'acide sulfurique et à haute teneur en produits nitreux.

(1) L. A. Pratt et F. Meyer *loc. cit.*

The South Metropolitan Gas Co et P. Parrisch (E. P. 156.328) produisent l'acide sulfurique par passage d'acide nitreux dans des caisses closes divisées en compartiments par des cloisons suspendues au ciel et immergées dans l'acide de 0 m. 10 (fig. 55, 56 et 57). Les gaz introduits dans la caisse doivent donc barbotter dans l'acide pour passer d'un compartiment à l'autre. La force nécessaire pour cette propulsion serait inférieure à celle qui est employée pour les mouvements d'acide sur des tours. Plusieurs caisses sont placées en série. On peut

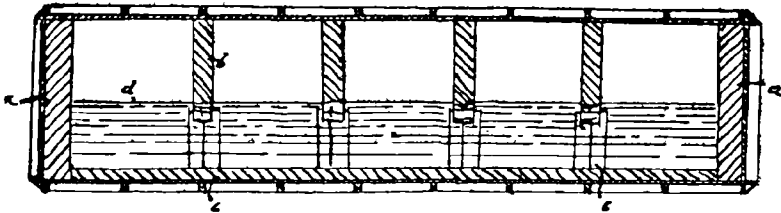


Fig. 55. — Appareil de The South Metropolitan Gas Co et P. Parrisch  
Coupe longitudinale.

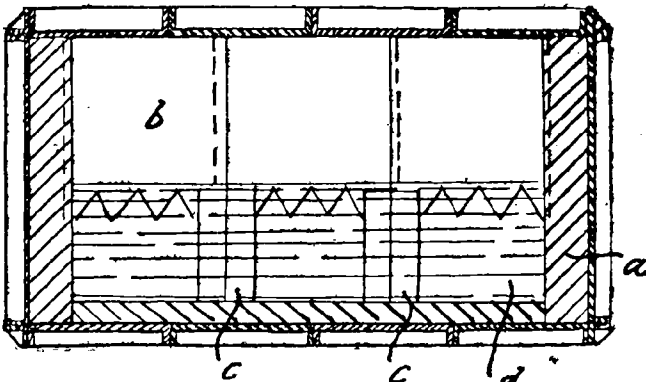


Fig. 56. — Appareil de The South Metropolitan Gas Co et P. Parrisch.  
Coupe transversale.

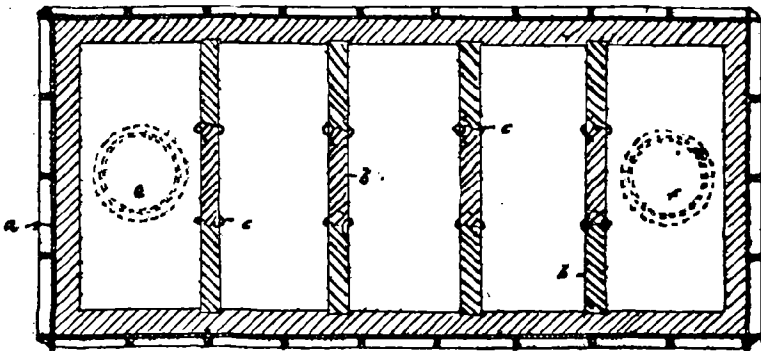


Fig. 57. — Appareil de The South Metropolitan Gas Co et P. Parrisch.  
Coupe horizontale.

réduire le volume de l'appareillage nécessaire à environ 32 litres par kg.  $\text{SO}^4\text{H}^2$ . La fig. 55 est une coupe longitudinale, la fig. 56 une coupe transversale, la fig. 57 une coupe horizontale. La cuve *a* en matériau résistant à l'acide est divisée par les cloisons *b* supportées par des colonnes *c* en 5 compartiments contenant l'acide *d*. Les gaz sulfureux sont introduits en *e* et sortent en *f*.

Wm. Macnab (1) rapporte que le nouveau procédé K. B. Quinau introduit avec succès en Afrique du Sud dérive du procédé des chambres mais remplace celles-ci par des « convertisseurs Bullertopf ». Les gaz sulfureux sont envoyés chauds dans un Glover où ils sont refroidis vers  $80^\circ \text{C}$ . et où ils concentrent de l'acide de 66 à 78 %. Mélangés avec de la vapeur d'eau ils passent ensuite par ascensum dans le convertisseur, cylindre vertical avec des diaphragmes ou des plaques perforées sur lesquelles ruisselle de l'acide nitrosylsulfurique. Cet acide enlève totalement l'acide sulfureux des gaz; ceux-ci s'enrichissent en oxyde de l'azote. En même temps l'acide sulfurique dénitrifié augmente de concentration. Les gaz nitreux sont réabsorbés dans deux tours de Gay-Lussac en série et l'acide sulfurique nitreux formé rentre dans le circuit.

W. E. Lamoreaux (B. F. 562.641 et 562.642; E. P. 198.332 du 23.2.1923; U. S. P. 1.456.064 du 22.5.1923), oxyde l'acide sulfureux par de l'acide nitroso sulfurique à  $60^\circ \text{B}$ . agissant comme catalyseur et mis en contact parfait avec le gaz par une dispersion mécanique. Le U. S. P. 1.456.065 se rapporte à un procédé analogue mais dans lequel la quantité d'eau présente serait insuffisante pour la quantité de  $\text{SO}^3$  formé.

La Metallbank et Metall. G., H. Klencke, C. Kraye (D. R. P. 398.318 du 8.4.1923) revendiquent un mode de fabrication dans lequel les gaz sulfureux sont d'abord traités avec de l'acide de faible concentration mais à richesse aussi élevée que possible en nitreux, puis par de l'acide nitreux concentré et riche.

Petersen avait étudié il y a longtemps (2) la suppression des chambres et des tours. Il y est revenu en 1923 (3). Il constate que dans ces procédés la réaction ne se produit plus entre  $\text{SO}^2$  et les produits nitreux à l'état gazeux mais bien par l'action directe de l'acide sulfurique nitreux. Il faut employer un acide capable d'absorber de grandes quantités d'oxyde de l'azote et de les dégager facilement par la suite. L'acide sulfurique  $55^\circ \text{B}$ .

(1) *Chem. Age*, 1922, T. 6, p. 872.

(2) *Chemiker Zeit*, 9.5.1911.

(3) *Chemiker Zeit*, 15.3.1923.

semble bien approprié à ce but. Ces principes étaient déjà posés dans un brevet de 1905 mais l'appareillage n'a été mis au point que beaucoup plus tard.

Petersen reproche au procédé Schmiedel la complication mécanique et l'usure rapide du plomb.

Dans trois demandes de D. R. P. 45.903, 46.954 et 47.672, Petersen cherche à réaliser la mise en contact des gaz et des acides et leur extrême division en les faisant passer dans des vaisseaux garnis de matières en fragments très petits. Dans les appareils d'absorption, ces matériaux sont en grains de moins de 1 cm. ; les appareils de dénitration sont garnis de fragments plus gros ; dans les caisses où se fait la réduction on emploie des morceaux de la grosseur d'une noisette. Les dimensions de ces appareils sont choisies pour éviter une trop grande résistance au mouvement des gaz, la hauteur étant inférieure au diamètre. Dans sa dernière demande de brevet, Petersen abandonne les acides à 55° B. et cherche à provoquer la formation des cristaux des chambres de plomb. Il emploie un acide assez concentré pour qu'il n'y ait pas décomposition du sulfate de nitrosyle par l'eau. Le titre de l'acide peut monter jusque 66°5 à 15° (?). La teneur en sulfate de nitrosyle peut atteindre jusque 35 % exprimée en acide nitrique 36° B. et plus. Cet acide est ensuite dénitré dans une partie de l'appareillage aménagée à cet effet.

Pratiquement on peut faire une partie de l'acide par le procédé ordinaire des chambres ou des tours et une autre partie suivant la nouvelle méthode.

Un des modèles d'appareil le plus indiqué est formé par un système comprenant quatre tours avec remplissages. La première correspond à un Glover ordinaire et fournit l'acide d'arrosage pour la troisième et la quatrième, celle-ci faisant l'office de Gay-Lussac et étant arrosée d'acide sulfurique à 60° B. La troisième tour sert non seulement à fabriquer l'acide nitreux mais aussi à oxyder le reste de l'acide sulfureux provenant de la seconde. Celle-ci est arrosée avec un acide à plus de 60° B. Les cristaux de chambre se forment dans cet élément et sont absorbés par l'acide concentré. La formation de cristaux a lieu à la faveur de la vapeur d'eau provenant du premier élément et d'une certaine quantité d'eau ajoutée.

L'intervention des cristaux des chambres de plomb est aussi appliquée par la Metallbank u. Metallurg. G. dans le D. R. P. 406.454 du 8.4.1923 pris avec C. Kraye. Les gaz sulfureux (fig. 58) pénètrent par le conduit *a* dans la chambre de mélange *b* dans laquelle tournent les cylindres *c* et *c*<sub>2</sub> et projettent

ensemble les gaz et l'acide nitreux. L'acide fort absorbe l'humidité des gaz et abandonne en même temps des oxydes de l'azote à la phase gazeuse. Par suite de l'excès d'oxygène contenu dans les gaz il se forme des cristaux de chambre qui se déposent dans l'espace *e*. Les gaz passent par *f* dans la caisse à cylindres *g* où ils sont transformés en acide sulfurique,

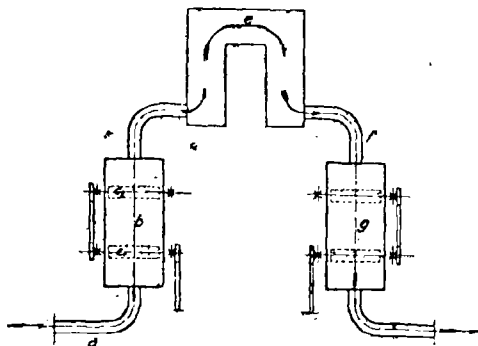


Fig. 58. — Appareil de la Metallbank und Metallurgische Gesellschaft et C. Krayer. D. R. P. 406.454.

La Metal Traders Ltd travaille des gaz froids et à faible teneur en  $\text{SO}^2$  par un procédé analogue (E. P. 149.648, 187.016, 213.895 et 213.933 du 7.4.1925). Ces gaz sont d'abord mis en contact avec une grande quantité d'acide sulfurique 58° B. chargé de produits nitreux ou un acide de densité plus faible mais riche en oxydes de l'azote. Le gaz est alors mélangé intimement avec une grande quantité d'acide sulfurique nitreux à densité plus élevée, par exemple à 66° B. et contenant le plus possible d'oxydes de l'azote. L'acide peut être pulvérisé sur des cylindres dans la chambre de mélange.

La Erzröst Ges. installe des appareils disperseurs basés sur le principe du mélange intensif des gaz et de l'acide comme dans les systèmes que nous avons décrits précédemment mais avec une réalisation mécanique différente. Son appareil est constitué par un tronc de cône placé verticalement dans une caisse en plomb. Le tronc de cône est percé d'une multitude de petits trous et tourne à une vitesse d'environ 400 tours par minute. La petite base est ouverte et plonge dans l'acide; celui-ci monte le long des parois et est projeté en pluie fine dans l'atmosphère de la petite chambre.

Les gaz pénètrent et sortent de la caisse par le dessus, l'entrée étant plongeante. Tout le système de commande est extérieur et placé au-dessus de la chambre.



Ces disperseurs peuvent remplacer des chambres ordinaires ou soulager le travail d'appareils ou de tours trop chargés.

Le procédé Keller (E. P. 216.192 et 226.263 du 6.9.1923) a beaucoup d'analogie avec celui de la Erzröst Ges.; il permettrait de fabriquer de l'acide de chambres à 60-75 %. L'acide contenu dans la cuvette de la chambre y est pulvérisé par un système de pulvérisation à turbine tournant sur un axe vertical. Ce système est situé près du centre de la chambre; il élève et pulvérise l'acide. On peut adopter le même procédé pour pulvériser l'acide dans un Gay-Lussac vide.

Hechenbleikner et Gilchrist (U. S. P. 1.513.903 du 4.11.1924) dénitriquent un mélange de sulfate acide de nitrosyle, d'acides sulfurique et nitrique en le traitant par de l'acide sulfureux et envoient ensuite l'excès de ce dernier avec les gaz dégagés pendant la dénitration dans deux chambres de réaction successives. La première contient du sulfate acide de nitrosyle relativement concentré qui absorbe la plus grande partie de  $\text{SO}^2$ ; la seconde contient un acide nitreux plus dilué qui termine l'absorption de  $\text{SO}^2$ . Les oxydes nitreux dégagés sont récupérés par l'acide sulfurique concentré.

Dans tous les procédés que nous venons de décrire on tend à réduire considérablement le volume des appareils de réaction et par conséquent le temps accordé à cette réaction. Alors que dans les anciennes chambres (1) on avait une durée de séjour d'environ 140 minutes, dans l'appareil Benker-Millberg elle est de 70 minutes, dans les chambres Mills Packard de 40 minutes, dans les tours Opl de 24 minutes, dans les appareils Metro et Schmiedel d'environ 2 minutes.

### 3° Récupération des produits nitreux.

#### Gay-Lussac. Conduite de la fabrication

Les tours de Gay-Lussac constituent pour le procédé des chambres de plomb un organe essentiel, sinon pour la marche proprement dite, du moins pour l'économie de la fabrication. L'efficacité de la récupération des produits nitreux en circulation contrôle un facteur important du prix de revient de l'acide: la consommation de nitrate (ou d'acide nitrique ou d'ammoniaque). La marche intensive ayant imposé la mise en fonds d'une quantité beaucoup plus importante de produits nitreux, leur récupération convenable a pris encore plus d'importance

---

(1) Parrisch, *Chem. Age* 29 mars 1924 et *Die Chemische Industrie* 1925, n° 7 p. 107.

qu'autrefois. On a cherché à la compléter même après les tours de Gay-Lussac.

Laufer (1) a proposé de laver les gaz à l'eau et de rentrer la solution dans le cycle de la fabrication. On a vu précédemment que Pipereault applique la même idée dans son système.

A. M. Fairlie (2) a bien étudié les conditions optima de fonctionnement du Gay-Lussac. L'efficacité de ce récupérateur dépend surtout de la façon dont on opère, de la régularité des coulages des acides dans les tours et de la pulvérisation de l'eau dans les chambres; elle dépend aussi du refroidissement de l'acide alimentant les Gay-Lussac et par dessus tout de l'introduction soigneusement faite de la quantité de nitre juste nécessaire pour l'oxydation de l'acide sulfureux admis dans les chambres par unité de temps.

Les méthodes connues et éprouvées pour ce réglage sont :  
1° L'observation des différences entre les températures des chambres en différents points, l'expérience indiquant quelles sont les différences de température procurant la meilleure récupération dans les Gay-Lussac, et l'effort pour maintenir constantes ces dites différences.

2° L'observation de la couleur des gaz dans les chambres, entre les chambres et entre les tours et les chambres.

3° La combinaison de ces méthodes.

Ces contrôles ont un caractère assez empirique et sont rendus difficiles quand l'appareil n'a pas une alimentation régulière en acide sulfureux ce qui est le cas des usines où l'acide est un sous-produit de la métallurgie du zinc ou du cuivre. Les mêmes changements dans les différences de température peuvent être dus à des causes différentes le plus souvent inconnues ou connues trop tard.

L'observation de la couleur est délicate car elle doit se faire dans des conditions différentes le jour et la nuit et qu'elle est gênée en certains points par la présence de brouillard d'acide.

Fairlie supplée à ces difficultés par un contrôle analytique qu'il a fait breveter (U. S. P. 1.205.723 et 1.205.724 du 21.11.1916) et qu'il a appliqué à l'usine de la Cie des Cuivres du Tennessee. Il consiste à déterminer le pourcentage de l'acide sulfureux dans les gaz des chambres en un point situé près de la fin de la chambre de tête et à comparer ce pourcentage avec celui de l'acide sulfureux dans le four avant l'introduction du nitre.

---

(1) *Jl Soc. Chem. Ind.*, 1917, p. 36.

(2) *Jl Soc. Chem. Ind.*, 1907, p. 196.

L'expérience a montré que l'on doit maintenir un certain rapport entre ces deux dosages afin d'obtenir une bonne récupération au Gay-Lussac. Ce rapport optimum doit être déterminé pour chaque catégorie de fours et c'est sur lui que doit se guider le Chambrier pour conduire l'appareil.

Toute augmentation du dit rapport au-dessus du chiffre optimum indique la nécessité d'augmenter les produits nitreux et inversement. La méthode analytique employée pour doser  $\text{SO}^2$  est celle que Raschig avait fait connaître (1) dès 1909. Modification du procédé de Reich par addition d'une solution d'acétate de sodium et d'acide acétique pour les gaz des chambres. Cette addition a pour but d'écarter la perturbation qu'apporte dans le dosage la présence des produits nitreux.

On doit également contrôler le pourcentage d'acide sulfureux à l'entrée du Gay-Lussac. Les oxydes de l'azote sont récupérés plus complètement quand la proportion entre  $\text{NO}$  et  $\text{NO}^2$  dans les gaz entrant au Gay-Lussac est telle que leur combinaison donne exactement  $\text{N}^2\text{O}^3$ . Il faut, dit Fairlie, de petites quantités de gaz sulfureux dans les gaz entrant au Gay-Lussac pour garder un pourcentage suffisant de gaz nitreux sous forme d'oxyde azotique. Le peroxyde d'azote en excès n'est que peu soluble dans l'acide sulfurique 60° froid et est perdu comme l'indiquent les fumées rouges évacuées par la tour.

Il faudrait, pour avoir une proportion correcte des oxydes de l'azote correspondant à une bonne récupération, maintenir entre 0,07 et 0,10 % de  $\text{SO}^2$  par temps froid et 0,09 à 0,12 % par temps chaud dans le gaz entrant au Gay-Lussac.

Il faut réformer un principe inculqué autrefois aux Chambriers, d'après lequel, en cas d'incidents aux chambres, il fallait tout d'abord forcer l'alimentation en produits nitreux. Il faut en réalité se préoccuper de trouver la cause du mal et l'analyse des gaz doit fournir les indications nécessaires.

La méthode analytique permettrait de réduire considérablement la période de mise au point pendant laquelle on doit régler la marche d'un système de chambres à sa mise ou sa remise en route.

Plus tard A. M. Fairlie (U.S.P. 1.420.477 du 20.6.1922) (2) a proposé de compléter la récupération des produits nitreux échappés par les Gay-Lussac de la façon suivante : ces gaz contenant encore de l'acide sulfureux, leur oxydation en présence

---

(1) *Zeits. f. angew. Chemic.*, 1909, n° 24, p. 1182.

(2) *Chem. et Metall. Eng.*, 13.12.1923.

d'eau ne se produit pas; on élimine cet  $\text{SO}^2$  par un traitement au lait de chaux et on les absorbe ensuite par l'eau.

Le garnissage des tours de Gay-Lussac se fait avec des matériaux très divers. Le 52<sup>e</sup> rapport de l'inspection des usines chimiques en Angleterre (1) indique que sur 440 Gay-Lussac contrôlés, 269 sont garnis de coke, 58 de briques, 43 de verre, 25 d'anneaux, 17 de tuiles, 10 de briques et tuiles, 8 d'anneaux et de coke, 7 de briques de grès et de coke, 4 d'anneaux et de tuiles, 3 de pièces Lunge-Rohrman et 1 de galets.

Les inconvénients du coke ont été copieusement exposés par Lunge. G. Schliebs (2) y ajoute que le coke agit comme filtre et retient toutes les impuretés de l'acide; ces matières étrangères se déposent en boue sur le coke, suppriment l'avantage de sa surface rugueuse et occasionnent des difficultés de tirage.

Tous les défauts disparaissent d'après Schliebs avec les remplissages en grès. Ceux-ci n'exigent aucune préparation, ne colorent pas l'acide et n'ont aucun pouvoir réducteur. Leur durée et leur régularité d'action dépassent de beaucoup celles du coke. Le seul avantage du coke était son prix peu élevé; la différence s'est fortement atténuée depuis la guerre.

La forme de matériau de remplissage la plus convenable est l'anneau de 100 à 125 m/m. de diamètre dont la surface active est fortement augmentée par des cannelures. Schliebs préconise également des anneaux doubles constitués par un élément extérieur de 125 m/m de diamètre dans lequel est fixé un second de 60 m/m; l'efficacité du remplissage est ainsi sérieusement augmentée.

Gaillard (*loc. cit.*) applique aux Gay-Lussac le même mode de construction qu'au Glover: suppression totale de tout remplissage; mise en contact du gaz et de l'acide par pulvérisation de celui-ci comme dans le Glover; on cite une usine en Espagne à San Carlos et une en France à Lorey comme fonctionnant correctement avec de tels Gay-Lussac.

H. Lemaître (*loc. cit.*) estime que la consommation d'acide nitrique d'un système de chambres est due normalement, pour 5 à 10 %, à la perte par les produits nitreux contenus dans l'acide sulfurique évacué comme production et insuffisamment dénitrifié; pour 50 à 75 % par la richesse en oxydes de l'azote supérieurs à  $\text{N}^2\text{O}$  des gaz évacués du Gay-Lussac.

Il est rare que les gaz de queue des chambres contiennent exactement la proportion  $2\text{NO} + \text{N}^2\text{O}^4$  que nécessite une bonne

(1) *J. Soc. Chim. Ind.*, 1916, p. 1011.

(2) *Chem. Ztg.*, 1921, n° 129, p. 1038.

récupération. Le cas le plus fréquent est un excès de  $N^2O^4$  donnant un panache rouge à la cheminée; il suffit d'injecter de l'acide sulfureux pour faire rétrograder  $N^2O^4$ .

Exceptionnellement on peut avoir  $NO$  en excès; la lanterne est blanche bien que la cheminée laisse échapper des vapeurs rouges. L'atmosphère en queue n'est plus oxydante, ce qui peut être dû à un tirage insuffisant ou à l'appauvrissement du volant nitreux.

Lemaître calcule que pour un appareil consommant environ 11,8 kg d'acide nitrique 36° B. par tonne de  $SO^4H^2$ , pour lequel la perte sous forme de  $N^2O^4$  au Gay-Lussac représente 50 % de cette consommation, il suffit de prélever en tête de l'appareil 2,5 0/00 des gaz sulfureux pour opérer la réduction nécessaire à une meilleure récupération.

Lemaître recommande la représentation graphique de tous les facteurs de marche d'un appareil pour suivre plus facilement les résultats et les corriger.

E. B. Rupard (1) a préconisé également ce mode de contrôle.

Dowaldson (*loc. cit.*) recommande pour le remplissage une brique à cannelures très prononcées dans le sens longitudinal. Il indique que l'épaisseur des murs n'a pas besoin de dépasser 27 cm. en liant les briques avec du soufre fondu que l'on coule dans les joints pendant la construction. Des Gay-Lussac sans murs ont été essayés avec succès mais cette construction n'est indiquée que dans le cas où le remplissage est constitué par des briques de forme normale.

Parrish (*loc. cit.*) pense que l'engorgement de la structure spongieuse du coke qui en réduit les qualités comme matériau de remplissage est due à ce que l'acide se refroidit dans le Gay-Lussac et y abandonne de ce fait du sulfate ferrique basique. Pour éviter cet inconvénient il faudrait que l'acide fut refroidi à la sortie du Glover à 20° C. max. Il recommande comme remplissage les anneaux d'obsidianite et d'Accrington et le verre.

G. E. Beavers (2) a étudié l'influence de quelques facteurs sur l'efficacité de la récupération dans le Gay-Lussac. La réduction de la concentration de l'acide de 78 à 73 % fait baisser l'absorption des oxydes de l'azote de 6.6 %. L'élévation de la température de 22 à 68° produit une diminution de 4.4 % de cette absorption. La présence d'impuretés en solution ou en suspension dans l'acide exerce aussi une influence défavorable.

On sait que la consommation d'acide nitrique augmente

(1) *Chem. et Metall. Eng.*, 1922, p. 365.

(2) *Chem. et Metall. Eng.*, 1925, p. 280.

progressivement avec la quantité d'acide produite pour un même volume d'espace de réaction. Lüttjens et Ludwig ont, d'après des résultats industriels observés sur des chambres de leur construction, ayant généralement 16 m. de haut, soigneusement con-

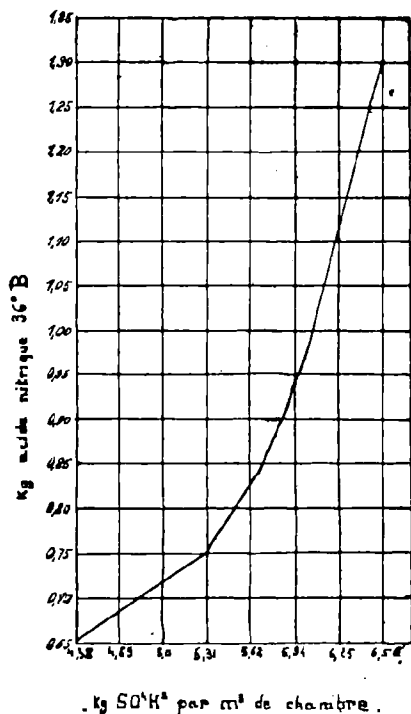


Fig. 59. — Consommation d'acide nitrique en fonction du travail productif des chambres d'après Lüttjens et Ludwig.

duites, établi la courbe de la fig. 59 qui indique la consommation normale d'acide nitrique pour un travail déterminé variant de 4.375 à 6.56 kg de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> par m<sup>3</sup> de chambre et par jour.

\*  
\*\*

La partie la plus importante de cette étude, celle qui a trait au second stade de l'oxydation du soufre pour former SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> est terminée. Avant d'aller plus loin nous croyons qu'il est bon d'essayer de dégager la tendance qui résulte des efforts nombreux qui ont été faits en des lieux très différents dans ces dernières années, pour perfectionner le procédé dit des chambres de plomb. Le nombre de propositions et de brevets que nous avons exposés ou analysés est un témoignage de ces efforts. Il est bien évident qu'un bon nombre de ces innovations s'inspirent de vues

purement théoriques, plus ou moins bien fondées, ne visent souvent qu'un côté du problème et en négligent totalement de très importants, notamment les possibilités de réalisation pratique et les répercussions sur le prix de revient. Nous avons cependant tenu à les rapporter toutes car nul ne peut savoir si un procédé paraissant aujourd'hui impraticable ou peu intéressant ne deviendra pas par une étude plus complète ou par un déplacement des conditions économiques générales, un procédé de choix.

Il est d'ailleurs difficile d'apprécier ces propositions car en aucun cas les inventeurs ne donnent de renseignements suffisants; les facteurs principaux du prix de revient: consommation d'acide nitrique, dépense de force motrice, frais d'installation et d'entretien, ne sont que très rarement spécifiés, parfois isolément, jamais complètement.

Quoi qu'il en soit, la tendance qui se dégage nous paraît être la suivante: Réduction de l'espace offert aux réactions et par suite du temps; d'où nécessité d'activer ces réactions en employant l'agent intermédiaire de l'oxydation — produits nitreux — à dose massive et sous forme concentrée et en favorisant la mise en contact des corps réagissants.

Il nous paraît certain que cette forme d'exécution du procédé des chambres de plomb met en jeu des réactions qui n'ont pas été envisagées par les chimistes qui ont étudié la théorie du procédé dans son ancienne forme où la phase gazeuse était de beaucoup la plus importante. Le champ des investigations s'agrandit encore.

Logiquement, on envisagera dans un temps plus ou moins éloigné d'activer encore plus les réactions en agissant, comme l'ont proposé Bitterli et Rossignol, sur la concentration moléculaire de la phase gazeuse. Dans les conditions actuelles cette concentration est régie par les conditions de production de l'acide sulfureux.

Avant d'en arriver au grillage des sulfures ou à la combustion du soufre dans l'air enrichi d'oxygène ou même dans l'oxygène pur, on verra sans doute intervenir également dans ce domaine la pression; on sait quelles conséquences a eu cette intervention dans d'autres branches de la technique chimique. Nul doute qu'ici aussi elle ne nous réserve des surprises. On rencontrera pour l'utiliser des difficultés de réalisation encore plus grandes que celles que l'on a trouvées ailleurs. Il n'est pas permis de dire d'avance qu'elles seront insolubles.

La dernière proposition de Opl nous paraît être un premier pas bien intéressant dans cette voie.

#### 4° Etablissement et fonctionnement des tours

Dans ce qui précède nous avons cherché à montrer les efforts faits dans ces dernières années pour rendre rationnels les appareils de réaction du procédé des chambres de plomb; nous n'avons qu'effleuré — intentionnellement d'ailleurs — la question des tours. Il est bien évident que les raisons qui imposent la transformation des chambres sont valables pour les tours et que le temps est passé où l'on pouvait se payer le luxe de les établir à des dimensions et avec des remplissages qui en grèvent fortement le prix d'installation et les frais d'exploitation.

Ici aussi une étude rationnelle s'impose pour obtenir le maximum d'efficacité avec le minimum de dépense.

Au surplus, le problème des tours a une importance bien plus générale que celui des chambres; il intéresse un très grand nombre de fabrications de l'industrie chimique et c'est pourquoi nous lui avons réservé une place spéciale dans cette étude.

Les tours ont, suivant les cas, différentes fonctions :

1° Mise en réaction d'un ou de plusieurs gaz entre eux et avec un liquide (Glover, tours intermédiaires et tours de fabrication dans le procédé des chambres de plomb; tours d'oxydation et de récupération dans la fabrication de l'acide nitrique, etc.).

2° Epuisement d'un gaz de l'un de ses composants par un liquide absorbant, l'opération pouvant dégager plus ou moins de chaleur (Gay-Lussac; absorption de l'anhydride sulfurique dans le procédé de contact; absorption de l'acide chlorhydrique; séparation de l'acide chlorhydrique non transformé dans les gaz après l'appareil Deacon; séchage des gaz; absorption de l'anhydride sulfureux des gaz pauvres en vue de sa récupération et liquéfaction ultérieures; récupération des produits de valeur dans les gaz de distillation des charbons et du bois; etc.).

3° Refroidissement d'un gaz par l'eau (condenseurs divers; gaz de gazogènes et de la métallurgie; etc.).

4° Séparation des matières solides ou liquides en suspension dans un gaz (dépoussiérage humide; dégoudronnage des gaz de houille; etc.).

5° Séparation des composants d'un mélange de vapeurs par lavage avec le liquide générateur de ces vapeurs (déphlegmation; rectification des alcools, carbures, pétroles, essences, etc.).

6° Saturation d'un gaz par une vapeur (humidification, carburation).

7° Lavage et échanges entre liquides non miscibles (extraction de produits organiques, alcaloïdes, etc.).



8° Epuisement d'un liquide d'une combinaison volatile qu'il dissout, par échauffement et changement de la concentration du liquide ou des deux effets en même temps (tours de dénitrification, Glover, etc.).

On voit que la fabrication de l'acide sulfurique utilise presque toutes les fonctions demandées aux tours.

Malgré leur diversité d'application, les tours doivent satisfaire dans tous les cas à un certain nombre de conditions générales bien déterminées :

1° Assurer pour une capacité minimum, le contact entre les fluides agissants, en général, gaz et liquide.

2° Résistance minimum à la circulation des flux gazeux et liquide.

3° Possibilités d'encrassement aussi réduites que possible.

Les conditions secondaires qui doivent compléter les précédentes, température, pression, durée de contact, débits, composition du liquide sont à régler spécialement pour chaque cas et en général n'intéressent que les organes accessoires de la tour proprement dite.

Nous allons exposer ce qui a été fait au point de vue théorique et pratique pour réaliser les trois conditions principales.

**Considérations théoriques.** — Depuis les belles études de Hurter en 1885 sur la condensation de l'acide chlorhydrique jusqu'en 1916 on n'avait pour ainsi dire rien publié au point de vue de la théorie du fonctionnement des tours; les perfectionnements apportés à leur construction et à leur exploitation, tels que Lunge les a décrits dans son *Handbuch der Schwefelsäurefabrikation*, résultaient à peu près exclusivement d'observations pratiques.

C'est ainsi que Heinz (1) indique que des essais pratiques ont établi que la vitesse verticale la plus avantageuse pour une bonne absorption est de 16 m. à la minute.

Kubierschky a introduit (2) dans la conception des colonnes un principe nouveau. Il fait cheminer le fluide gazeux ou la vapeur en la déplaçant méthodiquement par l'utilisation des différences de densité des vapeurs ou des gaz dues aux écarts de température ou de composition. Ce principe de la *superposition des densités* est applicable dans des cas très nombreux; il l'a été surtout jusqu'ici aux colonnes de rectification, aux échangeurs de température entre gaz et liquides, aux colonnes d'épuisement.

(1) *Zeits. f. angew. Chem.*, 1913, N° 57, p. 421.

(2) Voir Ch. Borrmann, *Chem. Zeit.*, 1911, numéros 39 et 40, et *L'Industrie Chimique*, 1916, p. 456 et 475.

Nous y reviendrons plus loin en traitant des dispositifs des appareils.

Kaltenbach (1) a fait observer que dans le cas où l'opération qui s'accomplit dans la colonne dégage de la chaleur, il peut y avoir intérêt à diminuer le diamètre de la colonne pour en augmenter la surface rayonnante. Le rapport de la surface extérieure d'une colonne d'un volume donné est à son diamètre

$\frac{\pi d}{4}$   
comme  $\frac{\pi d^2}{4}$  c'est-à-dire comme  $\frac{4}{d}$ ; il lui est inversement proportionnel.

Lewis (2) a développé la théorie des scrubbers à gaz basés sur le principe du contre-courant et donné des relations générales applicables aux processus: transmission de la chaleur, lavage, absorption des gaz; nous reviendrons dans la suite sur ses études.

Partington et Parker (3) ont étudié le problème de l'absorption des gaz plus spécialement au point de vue de la fabrication de l'acide nitrique par synthèse, c'est-à-dire pour un cas très particulier. Cependant les principes qu'ils adoptent et leur mode de calcul des tours sont assez généraux pour être retenus ici.

Ces principes sont les suivants :

1° Contre-courant.

2° La tour ne doit pas être trop large pour sa hauteur pour faciliter l'arrosage du remplissage. Le diamètre ne doit pas excéder le cinquième de la hauteur.

3° La solution la plus concentrée peut être fournie par une tour intermédiaire par suite de l'influence de certains facteurs: température, humidité des gaz.

Facteurs de rendement des tours. Ce sont :

1° La vitesse et le degré d'absorption qui peuvent être évalués par le poids de gaz soluble extrait par minute et par unité de volume des tours.

2° La concentration de la solution produite.

La vitesse d'absorption croît avec la vitesse de circulation du liquide absorbant, tant que la vitesse de diffusion du gaz accrue par l'agitation, suffit à assurer à la couche liquide une quantité suffisante de gaz soluble.

Il n'y a pas intérêt à faire croître la vitesse de circulation

---

(1) *Chimie et Industrie*, septembre 1918, p. 389.

(2) *J. Ind. Eng. Chem.*, 1916-8-825.

(3) *J. of Soc. of Chem. Ind.*, 1919, p. 75 T.

du liquide au-dessus de ce maximum sauf si l'on veut simultanément obtenir un refroidissement.

Pour le calcul d'une tour il faut tenir compte de la variation de composition des gaz pendant leur passage dans cette tour.

Partington et Parker aboutissent à la formule suivante pour fixer le volume, en admettant une intensité d'arrosage telle que la variation de concentration du liquide absorbant soit négligeable et une température constante :

$$\text{Log}^a \frac{C_0}{C_1} = \frac{K k A}{V} x = \frac{K k v}{V} \text{ dans laquelle}$$

$v$  = volume total de la tour.

$x$  = hauteur de la tour en mètres

$A$  = aire de la tour en  $m^2$ .

$C_0$  = concentration de  $\text{NO}^2$  dans le gaz entrant.

$C_1$  = concentration de  $\text{NO}^2$  dans le gaz sortant.

$V$  = débit du courant gazeux en  $m^3$  par minute.

$k$  = surface du remplissage par unité de volume.

$K$  = coefficient non constant dépendant de la vitesse d'absorption du gaz par le liquide, trouvé expérimentalement et donné par les auteurs pour  $\text{NO}^2$  et  $\text{NO}^3\text{H}$ .

F. G. Donnan et J. Masson (1) considèrent que le cas envisagé par Partington et Parker est assez spécial en ce sens que la capacité d'absorption et la vitesse d'absorption de l'acide nitrique varient peu en fonctions des gaz déjà absorbés de sorte que l'on peut négliger cette variation.

Dans d'autres cas cette simplification est inadmissible car la vitesse d'absorption d'un gaz par un liquide dépend du degré d'insaturation comme il a été montré par un travail d'Adeney et Becker (2) sur la solubilité de  $\text{N}^2$  et  $\text{O}^2$  dans l'eau.

Les résultats d'Adeney et Becker peuvent être mis sous la forme suivante : soit  $m$  la concentration du gaz à absorber dans la phase gazeuse ;  $n$  la concentration correspondante dans le liquide. S'il y avait équilibre on aurait, suivant la loi de Henry  $n = k m$  où  $k$  est le coefficient de solubilité de Henry.

S'il n'y a pas équilibre la vitesse de dissolution exprimée en unités de masse par unité de surface de contact et par unité de temps est de la forme  $k_2 (k m - n)$  ;  $k_2$  peut être appelé le *coefficient de dissolution*.

Dans des conditions bien déterminées ce coefficient sera une

(1) *J. Soc. Chem. Ind.*, 1920, T. 39, p. 936.

(2) *Proc. Royal Dublin Soc.*, 1918-19, T. 15, 385, 609.

constante, mais en général sa valeur croît avec le mouvement relatif des deux fluides et avec l'agitation de chacun d'eux.

L'existence d'une couche superficielle immobile qui gêne l'échange d'énergie calorifique ou de matière entre phases différentes est un facteur important dont on tient compte dans la construction des échangeurs de température, des extracteurs, des appareils de dissolution, etc... L'épaisseur de cette couche décroît quand le mouvement relatif des phases croît; la rupture de cette couche peut être provoquée par la chute et l'éclatement des gouttes;  $k_2$  peut être encore appelé *coefficient dynamique*.

La théorie des tours d'absorption est, d'après ces auteurs, analogue à celle des échangeurs de température. Dans les premières on a affaire à des échanges de matière, dans les seconds à des échanges d'énergie.

Pour éviter les complications des développements mathématiques, ces auteurs admettent :

1° Que la température est maintenue uniforme et constante dans toute la tour.

2° Que le pourcentage en volume du gaz à absorber est assez faible pour que les changements de volume qui résultent de l'absorption soient négligeables.

3° Que la solubilité du reste du gaz est négligeable.

4° Que la tension de vapeur du liquide absorbant est telle que le changement de volume du gaz dû à sa saturation par cette vapeur est négligeable en première approximation.

5° Que le gaz et le liquide sont uniformément répartis sur toutes les sections transversales du garnissage.

6° Que la surface mouillée des parois de la tour est négligeable par rapport à la surface mouillée du garnissage.

7° Que l'absorption est simplement physique, c'est-à-dire qu'elle n'est pas compliquée de réactions chimiques relativement lentes dans les phases liquides et gazeuses.

Ils reconnaissent que dans la pratique la plupart de ces simplifications ne pourront être maintenues mais ils estiment qu'il ne sera pas très difficile d'apporter dans leurs formules des corrections appropriées.

Dans tous les cas on peut remarquer de suite que la complexité du problème est considérable; nous verrons par la suite avec quelle précision les études faites jusqu'ici permettent de le traiter.

Donnan et Masson considèrent les données suivantes :

- X = le constituant gazeux à absorber.  
 $M_1$  = grammes de X par  $m^3$  de gaz entrant.  
 $M_2$  = — — — sortant.  
 $m$  = — — — dans la section  $x$  de la tour.  
 $N_1$  = — — — par  $m^3$  de liquide entrant.  
 $N_2$  = — — — sortant.  
 $n$  = — — — dans la section  $x$  de la tour.

$x$  = distance d'une section, mesurée verticalement en partant du sommet du garnissage.

$h$  = hauteur totale du garnissage.

$V_g$  = débit du gaz en  $m^3$ /minute.

$V_l$  = débit du liquide en  $m^3$ /minute.

$S$  = aire de la section transversale de la tour supposée uniforme.

$k$  = coefficient de Henry défini précédemment.

$k_1$  = coefficient de garnissage (aire de la surface de contact entre le gaz et le liquide, en  $m^2$  par  $m^3$  de garnissage).

$$f = \frac{V_g}{V_l} = \text{rapport des débits.}$$

$$r = \frac{M_2}{M_1} = \text{rapport d'absorption.}$$

$k_2$  = coefficient de dissolution de X défini précédemment, exprimé en grammes par  $m^3$ .

Développant algébriquement ces données ils aboutissent à une série d'équations dont nous ne reproduisons que quelques-unes, renvoyant au travail original pour plus de détails.

$$\text{Log}^a [(k-f)m + (fM_2 - N_1)] = \frac{k_1 k_2 S}{V_g} (k-f)x + \text{constante} \quad (9)$$

Or pour  $x=0$ ,  $m=M_2$   
 $x=h$ ,  $m=M_1$

La première condition donne la valeur de la constante qui est égale à

$$\text{Log}^a \frac{[(k-f)M_2 + (fM_2 - N_1)]}{kM_2 - N_1} = \frac{k_1 k_2 S (k-f)}{V_g} x \quad (10)$$

La seconde condition donne l'équation :

$$\text{Log}^a \frac{[(k-f)M_1 + (fM_2 - N_1)]}{kM_2 - N_1} = \frac{k_1 k_2 S (k-f)}{V} h \quad (11)$$

Pour des valeurs données de  $V_g$ ,  $M_1$ ,  $M_2$  et  $N_1$ , l'équation (11) donne une relation entre  $V_1$ ,  $S$  et  $k$  ou, si  $V_g$ ,  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $N_1$ ,  $S$  et  $h$  sont donnés, on peut en déduire la valeur  $V_1$ . Ou si  $V_g$ ,  $S$  et  $h$  sont donnés pour  $N_1=0$ , on peut déterminer la valeur de  $V_1$  nécessaire pour une valeur donnée de  $r$ .

Si  $N_1=0$  comme c'est généralement le cas, on peut écrire :

$$\text{Log}^e \frac{(k-f) M_1 + f M_2}{k M_2} = \frac{k_1 k_2 S (k-f)}{V_g} h \quad (11')$$

qui peut être mise sous la forme :

$$\text{Log}^e \frac{k-f(1-r)}{k r} = \frac{k_1 k_2 S (k-f)}{V_g} h \quad (13)$$

Si le liquide sortant de la tour est en équilibre avec le gaz entrant on a (pour  $N_1=0$ ) :

$$\begin{aligned} V_g (M_1 - M_2) &= V_1 k M_1 \\ \text{ou } \frac{V_1}{V_g} &= \frac{1-r}{k} \end{aligned} \quad (16)$$

S'il y avait équilibre entre le gaz et le liquide à tous les niveaux, il n'y aurait pas d'absorption.

Pour qu'il y ait absorption il faut que l'on ait :

$$n < k m$$

Le parti que l'on peut tirer de ces équations pour la construction des tours qui doivent avoir une action déterminée peut être indiquée en se reportant à l'équation (13). Supposons que l'on ait à traiter un débit de gaz  $V_g$ . Le choix de la température et du solvant fixe  $k$ ; la tour doit donner un rapport d'absorption déterminé  $r$ , par exemple  $r=0,01$ . Le choix du garnissage fixe  $f$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ . Il reste à déterminer  $S$  et  $h$  qui doivent remplir la condition  $S h =$  valeur prédéterminée. Des considérations pratiques conduisent au choix des valeurs  $S$  et  $h$ .

Donnan et Masson constatent que l'on ne peut comprendre dans un système d'équations algébriques toutes les conditions variables de la pratique mais ces équations peuvent servir de guide. Ils se sont bornés dans ce travail à attirer l'attention sur les principes physico-chimiques qui président à l'absorption dans les tours. Quantitativement, un bon rendement d'absorption dépend :

- a) De la surface de contact entre le gaz et le liquide;
- b) du mouvement relatif du gaz et du liquide (entre certaines limites);
- c) de l'agitation de chacune des phases;

d) d'une vitesse d'écoulement qui doit être suffisante pour assurer le maximum d'effet de l'égouttage.

Dans la discussion qui a suivi cette communication, Partington a observé que le facteur le plus important dans ces équations est le coefficient d'absorption : poids de matière soluble absorbé pendant un temps donné par une surface donnée d'un liquide de composition connue. Le coefficient de Henry ne s'applique que lorsque le gaz est peu soluble ; sa solubilité n'est pas, dans beaucoup de cas, proportionnelle à sa pression partielle. C'est pour cette raison, qu'avec Parker, il n'a pas utilisé ce coefficient et qu'il a essayé de réunir dans un seul chiffre, un certain nombre de ces différentes variables.

Goodwin signale que dans certains cas, les tours ne sont pas arrosées d'une façon continue mais par débits périodiques ; il faudrait donc considérer dans les formules que le liquide retenu par le garnissage est, au moins théoriquement, renouvelé périodiquement ; ceci n'est d'ailleurs théoriquement vrai que si les quantités périodiques correspondent exactement à celles que retient le garnissage et si le déplacement est absolu, conditions jamais réalisées en pratique.

Il estime que la surface de contact ne joue pas dans les tours de réaction un rôle aussi important que dans les tours de lavage, car un accroissement de la surface au-dessus de certaines limites est inutile si la vitesse d'absorption dépasse la vitesse de formation de la matière à absorber.

Parker a insisté sur l'importance de l'espace libre dans les tours de réaction pour l'acide nitrique ; il estime que l'on doit laisser des parties de tours sans garnissage pour la formation du peroxyde d'azote ; il n'appuie cette question d'aucune justification théorique ou pratique.

D'après Parrisch on n'a eu longtemps pour la fabrication de l'acide sulfurique qu'une seule donnée : la capacité du Glover devait être de 15 m<sup>3</sup> par tonne de soufre brûlé par jour sous forme de pyrites et ce, sans aucune indication sur les conditions de garnissage. De ses observations il a déduit que pour les tours de Glover il faut que la surface de contact soit de 0,42 m<sup>2</sup> par tonne de SO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> fabriqué par jour à un point de la tour où la paroi n'a pas plus de 0,23 m. Calculant pour 10 types différents de garnissage l'espace libre par m<sup>3</sup>, la surface de l'espace libre par unité de surface, la surface de passage nécessaire et la surface de contact en m<sup>2</sup> m<sup>3</sup>, il a trouvé que dans la plupart des cas le Glover était calculé trop largement de 300 %. Mais il y a de nombreuses considérations autres que l'absorption dont il faut tenir compte

dans le fonctionnement du Glover; on fait dans cette tour de la concentration, de la dénitrification et de la production de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ ; on ignore en quels points ces fonctions commencent et cessent.

W. B. Van Arsdel (1) a fait remarquer que les calculs de Donnan et Masson peuvent être simplifiés et que les résultats sont plus frappants si on se rend compte qu'une tour d'absorption peut être comparée rigoureusement à un échangeur de chaleur. Le poids  $W$  du constituant à absorber qui passe d'une phase à l'autre peut être déterminé par la formule :

$$W = A k_2 C_m Z \quad (1)$$

où  $A$  est la surface de contact entre gaz et liquide;  $k_2$  une constante pour une tour donnée et une répartition donnée du gaz et du liquide analogue à la « conductivité » dans les échangeurs;  $C_m$  une différence moyenne de concentration analogue à la différence moyenne de température,  $Z$  le temps écoulé.

En se basant sur la formule trouvée par les auteurs exprimant la variation de concentration en fonction du niveau de la tour (circulation en contre-courant) il est facile de déduire une valeur de  $C_m$  qui satisfasse à l'équation (1). Cette valeur est la suivante :

$$C_m = \frac{[(k M_1 - N_2) - (k M_2 - N_1)]}{\text{Log}^a \frac{k M_1 - N_2}{k M_2 - N_1}}$$

où les lettres ont la même signification que précédemment.

Dans le cas où l'absorption ne se fait pas suivant la loi de Henry, mais où l'on a une relation empirique entre  $M$  et  $N$ , il est encore possible de définir  $C_m$  en fonction des concentrations seulement. Mais l'expression sera très probablement plus compliquée. L'analogie est parfaite entre  $C_m$  et la moyenne logarithmique des différences de température qu'on trouve fréquemment dans les calculs d'échangeurs. La constante  $k_2$  particulière à la tour a un sens mieux défini en assimilant le problème à celui des échangeurs de chaleur qui est plus familier.

W. B. Van Arsdel (2) a repris l'étude de la théorie de l'absorption des gaz. Il constate qu'il y a accord entre les divers auteurs pour admettre que la mesure du transfert du soluble d'une phase à l'autre est proportionnelle à l'aire de contact des phases et au facteur de potentiel ou force motrice (*driving force*).

(1) *Chem. et Met. Eng.*, T. 23, 8 décembre 1920, p. 1115.

(2) *Chem. et Metall. Eng.*, T. 28, mai 1923, p. 889.



La constante de proportionnalité, en analogie à ce qui se passe pour le flux chauffant dans les échangeurs de chaleur, a été déterminée dans quelques cas particuliers. La seule difficulté théorique du problème réside dans la formulation correcte et le calcul du facteur de potentiel; sur ce point il subsiste une assez sérieuse divergence d'opinions.

En dehors de la formule de Donnan et Masson :

$$\text{Facteur de potentiel} = (k m - n)$$

il en existe une autre employée par W. K. Lewis (1) et ses collaborateurs de l'Institut de technologie du Massachusetts :

$$\text{Facteur de potentiel} = (P - \alpha x)$$

dans laquelle  $P$  = pression partielle du soluble dans la phase gazeuse en m/m de mercure.

$x$  = concentration du soluble dans la phase liquide en molécules.

$P$

$\alpha = \frac{P}{x}$  à l'équilibre.

$x$

La constante  $\alpha$  est une inverse de la fonction solubilité.

On a communément employé pour le calcul du facteur de potentiel la moyenne arithmétique ou logarithmique de ses valeurs aux extrémités du système. D'après Van Arsdel cela ne serait juste que sous certaines conditions assez restreintes et il entreprend de démontrer que dans beaucoup de cas ordinaires le coefficient ainsi établi est fautif.

Cette démonstration a été réfutée aussitôt par P. T. Haslam (2) et ce qui ressort de plus clair de cette polémique c'est que la précision des valeurs sur lesquelles on veut échafauder les systèmes de formules est très précaire.

R. T. Haslam, W. P. Ryan et H. C. Weber dans un rapport (3) présenté à l'Institut américain d'ingénieurs chimistes de Richmond entreprennent de justifier l'assimilation du problème de l'absorption dans les tours à celui de l'échange de chaleur dans les appareils thermiques. Ils ont fait une série de mesures sur une colonne où ils faisaient absorber de l'anhydride sulfureux par de l'eau, en vue d'étudier l'effet de la vitesse du gaz et de la température sur le taux de l'absorption; ils voulaient recueillir des données relativement à la nature de la résistance du film et

(1) The principles of counter-current extraction, *J. Ind. Eng. Chem.*, T. 8, 1916, p. 825.

(2) *Chem. et Metall. Eng.*, T. 29, 9 juillet 1923, p. 66.

(3) *Ind. et Eng. Chemistry*, T. 15, novembre 1923, p. 1165.

voir si le coefficient total d'absorption définitif  $k_a$ , peut être expliqué d'après l'existence de deux films, gazeux et liquide en série, chacun obéissant à une loi similaire à celle qui gouverne l'écoulement de la chaleur à travers des films similaires.

Ils interprètent leurs résultats de la façon suivante: Le coefficient  $k_a$  d'absorption totale, équivalent au poids de gaz absorbé par minute, par unité de volume, par mm. de différence de pression partielle croît rapidement avec l'augmentation de la vitesse du gaz, mais dans ce cas la perte augmente à l'exutoire.

La résistance du film liquide est moindre avec un garnissage en coke que dans le cas d'une tour vide avec pulvérisation ou ruissellement sur les parois; le garnissage en pièces genre « propeller » (voir plus loin) est intermédiaire. Cette résistance du film liquide resterait constante quand la vitesse du gaz augmente; pour la diminuer il faut augmenter la vitesse de circulation du liquide.

Cette interprétation n'est évidemment valable que dans les limites des conditions des expériences des auteurs et nous aurons donné une mesure de sa valeur pratique quand nous aurons dit que dans ces essais on n'a qu'exceptionnellement réalisé une absorption de 92.0 % pour une vitesse très faible et que pour les autres, les pourcentages d'absorption étaient très bas.

H. D. H. Drane (1) a fait des vérifications expérimentales des formules de Donnan et Masson (*loc. cit.*) dans une tour garnie de « propeller » de 10 cm. sur un mélange d'air et de  $\text{CO}_2$  traité par l'eau; ce choix était motivé par le fait que la solubilité de  $\text{CO}_2$  dans l'eau suit correctement la loi de Henry et que le phénomène de dissolution est sensiblement isothermique.

La valeur de  $k_2$  n'est pas beaucoup influencée par les variations du débit du liquide mais elle augmente rapidement avec le débit gazeux.

La similitude des échanges de matière et des échanges de calories a été confirmée et les essais montrent que les équations de Donnan et Masson peuvent servir à calculer les dimensions d'une tour d'absorption fonctionnant dans les conditions indiquées: dissolution obéissant à la loi de Henry, ensemble du phénomène sensiblement isothermique.

Whitman et Keats (2) ont repris l'étude de la vitesse d'absorption et d'échange thermique entre les gaz et les liquides et présentent une théorie des actions réciproques entre les gaz

---

(1) *The Journ. of Ind. & Eng. Chemistry*, T. 14, mars 1922, p. 186

(2) *Journ. of Ind. & Eng. Chemistry*, T. 14, mars 1922, p. 188.

et les liquides qu'ils ont soumise à certaines vérifications. Ils adoptent aussi le point de vue que la vitesse avec laquelle les échanges d'énergie et de matières se font entre le gaz et le liquide et vice-versa, est déterminée par la loi générale qui gouverne le débit de la chaleur et de l'électricité. Dans tous les cas un système défini tend à réaliser la condition d'équilibre et la vitesse de cette adaptation ou de cet échange à l'intérieur du système, diminue au fur et à mesure qu'on approche de cet équilibre. Le potentiel de l'échange pour des conditions données est déterminé directement par la distance de l'équilibre, différence de température, chute de voltage; pour les échanges entre liquide et gaz, cela peut être soit la température soit le potentiel de pression (*driving potential*).

Les auteurs rapprochent l'échange thermique de l'absorption en considérant la résistance des deux pellicules de gaz et de liquide qui se trouvent en contact et ils relient les deux phénomènes en s'appuyant sur les études de Lewis (*loc. cit.*).

Les principales variables qui agissent sur la transmission de la chaleur et la diffusion sont: les caractéristiques de l'appareil, la vitesse du gaz, le débit du liquide, la température du gaz, du soluble, du liquide; ayant relié les deux phénomènes les auteurs admettent que l'influence d'une variable quelconque pour un gaz et un liquide donnés sera la même dans l'un ou l'autre processus.

Les *caractéristiques de l'appareil* constituent la variable la plus importante; il est évident que tout appareil possédant une grande surface par unité de volume tendra à avoir un grand coefficient, les autres conditions étant constantes.

La *vitesse du gaz* a une grande importance. Les gaz à grande vitesse usent les pellicules superficielles et réduisent leur résistance. Le facteur important est la vitesse du gaz *relativement* à la surface du liquide; mais il importe que cette vitesse ne soit pas telle que le gaz puisse entraîner les gouttes du liquide avec lequel il doit se mettre en équilibre, ceci pour le cas où l'appareil fonctionne uniquement par pulvérisation dans le courant gazeux.

L'*intensité de l'arrosage* influence le coefficient de deux manières:

1° L'augmentation de la quantité de liquide dans un appareil entraîne une augmentation de la surface de contact *jusqu'à une certaine limite* variant avec la nature de l'appareil; au delà de cette limite une nouvelle augmentation du débit exerce peu d'influence.

2° Dans le cas de tours garnies un débit plus puissant peut dans certaines conditions causer une agitation et un mouvement plus rapides de la phase liquide, ce qui réduit la résistance de la pellicule et facilite la transmission.

La température exerce deux influences sur l'absorption dans un système défini. La première action est la rupture de l'équilibre et par suite la variation du potentiel. L'autre consiste en une petite augmentation du coefficient, due à une activité moléculaire plus intense, qui, en théorie, est proportionnelle à la racine carrée de la température absolue du gaz. La température du liquide est plus intimement liée à sa viscosité.

*Nature du gaz.* Le rapport entre le coefficient de chaleur transmise  $h_a$  et le coefficient d'absorption  $k_a$  que l'on a reliés comme dit précédemment, serait presque inversement proportionnel au poids moléculaire. En outre la résistance de la pellicule gazeuse varie probablement avec la nature du gaz.

*Nature du soluble.* La vitesse avec laquelle le soluble diffuse à travers la pellicule doit varier directement avec la vitesse des molécules diffusantes, laquelle est inversement proportionnelle à la racine carrée du poids moléculaire; le coefficient d'absorption doit varier dans le même sens.

*Nature du liquide.* Les propriétés du liquide à considérer sont la viscosité et la tension superficielle qui exercent une grande influence sur la résistance de la pellicule liquide. Comme dans le cas de la transmission de la chaleur, le coefficient d'absorption doit varier inversement à la viscosité.

Les expériences de vérification des auteurs ont porté sur différents cas.

Dans le cas d'humidification d'un gaz dans une tour garnie, la transmission de la chaleur varie suivant une ligne droite en fonction de la vitesse du gaz; elle est indépendante des variations du débit de l'eau.

Dans le cas de déshumidification, la vitesse du gaz et le débit de l'eau exercent une influence sur la résistance de la pellicule liquide.

La modification des caractéristiques de l'appareil d'expérimentation peut faire apparaître une influence plus marquée d'un facteur, vitesse de circulation du liquide par exemple.

L'influence du poids moléculaire sur les vitesses d'absorption a été vérifiée par la comparaison entre l'acétone et la vapeur d'eau.

Dans les absorbeurs en colonnes à plateaux et par barbotage on a confirmé les constatations précédentes relatives à

l'influence positive de l'augmentation de la vitesse du gaz et peu marquée pour celle de l'eau. De plus le coefficient n'est pas influencé par les changements de concentration.

Dans le cas d'une chambre de pulvérisation centrifuge l'influence de la vitesse du gaz est beaucoup moins grande que dans le cas des tours garnies ou des barboteurs; l'augmentation de la vitesse de l'eau entraîne au début une augmentation rapide du coefficient qui cesse au delà d'une certaine limite.

Dans l'ensemble des expériences, c'est, parmi les variables, la vitesse du gaz qui a exercé l'influence la plus marquée mais en pratique on ne peut utiliser cette constatation en raison de l'augmentation de dépense que nécessite la propulsion des gaz à grande vitesse dans les appareils d'absorption.

J. Deschamps (1) a analysé le mécanisme de la circulation des fluides en contre-courant dans les colonnes garnies. On a observé qu'il y a une limite à la hauteur des tours et que deux éléments successifs de hauteur moitié moindre donnent un meilleur effet utile qu'une tour unique. Le liquide, même envoyé en pluie et bien réparti sur la surface de l'empilage, se réunit en gouttes dès le premier étage des corps empilés, les gouttes tendent ensuite à se rejoindre et le liquide finit par suivre certains chemins privilégiés dans la tour, laissant de grands espaces sans arrosage. On a proposé de lancer le liquide par jets successifs et les résultats ont été favorables. Mais le liquide n'est pas élastique; même envoyé en jets successifs et bien réparti à la partie supérieure, il ne coule dans les étages inférieurs que par gouttes ou filets. Le mouvement discontinu de sa projection modifie la grandeur des gouttes et peut modifier légèrement la direction des filets; c'est ce qui produit un avantage réel mais insuffisant. Le liquide tend à suivre les chemins où les empilages sont le plus en contact et coule pour ainsi dire sur les parois. La vapeur ou le gaz, au contraire, tend à suivre les chemins de moindre résistance où les espaces libres entre les corps inertes sont les plus larges. Ils se rencontrent mal.

Quand une vapeur ou un gaz est appelé de bas en haut d'une tour par une différence constante de pression, il s'établit un régime de marche. Toute la masse gazeuse ne circule pas de bas en haut avec la même vitesse aux différents passages dans une section horizontale parce que les résistances dues aux frottements sur les parois des corps ou celles produites par le liquide

---

(1) *Chimie et Industrie*, 1922, décembre, p. 1167.

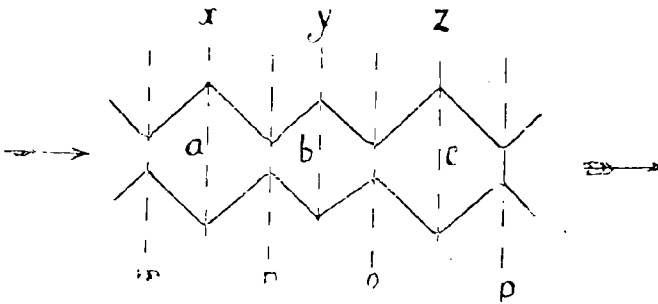


Fig. 60 — Schéma de la circulation des gaz dans les emplages.

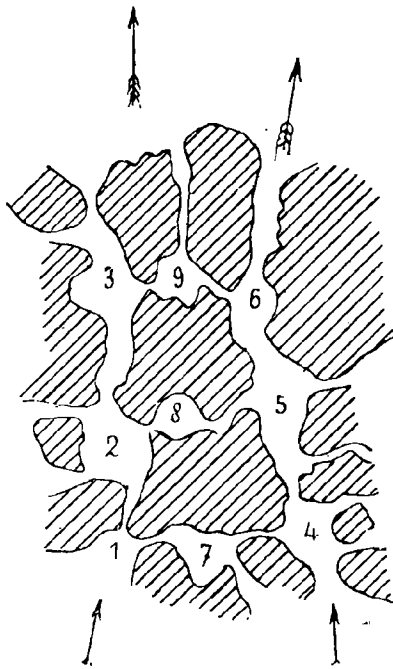


Fig. 61. — Schéma montrant l'effet des différences périodiques de pression.

sont très variables suivant le chemin parcouru, tandis que la différence de pression aux deux extrémités est la même.

Une autre cause qui rend la vitesse variable suivant le chemin parcouru, c'est la différence de section des intervalles franchis dans les empilages et les remous qui en sont la conséquence. Si l'on considère (fig. 60) un chemin tel que  $a, b, c$ , parcouru par une même quantité de gaz, celui-ci devra prendre à chaque étranglement tel que  $m, n, o, p$ , une vitesse inversement proportionnelle à la section.

En première approximation cette vitesse devrait être réduite dans les élargissements tels que  $x, y, z$ , à une vitesse inversement proportionnelle aux sections d'où une perte de charge considérable qui a surtout pour effet d'empêcher les gaz de circuler dans les parties encombrées d'un remplissage. En réalité les gaz ne changent pas de vitesse dans de grandes proportions et les remous canalisent le mouvement des gaz de  $m$  à  $n$  avec une perte de charge moindre mais toutefois importante et une partie des gaz franchit les obstacles, au milieu du chenal sans entrer en contact avec les surfaces.

Si on considère (fig. 61) deux chemins 1, 2, 3 et 4, 5, 6 dans la direction du mouvement des gaz, la vitesse moyenne sera différente dans ces deux chemins, mais les pressions seront approximativement les mêmes aux mêmes étages et il n'y aura pas ou peu de circulation dans les chemins transversaux 7, 8, 9, surtout s'ils rencontrent des différences de section. Il s'établira des courants et des remous à peu près constants. S'il s'agit d'un gaz à refroidir, le gaz froid séjournera en 7, 8, 9, et ne laissera pas la place libre pour que le gaz chaud vienne au contact de la paroi.

Il en sera autrement si, périodiquement ou non, on produit d'une façon quelconque une différence de pression entre le haut et le bas de l'empilage.

Si par l'effet de l'augmentation de la différence de pression le chemin devient plus facile parce qu'il y a moins d'étranglements suivant 4, 5, 6, l'augmentation de pression sera plus vite transmise en 4, 5, 6 qu'en 1, 2, 3; il y aura aspiration de 1 vers 4 qui balayera les gaz refroidis; de même entre 5 et 2 et entre 6 et 3. D'autre part les tourbillons qui se forment dans les élargissements qui suivent les rétrécissements n'auront pas de stabilité si la pression change fréquemment de régime. L'augmentation de pression obligera les gaz à pénétrer dans les parties les plus serrées des empilages et quand, à la fin de la pulsation,

la pression tombera, les gaz refroidis devront sortir de ces parties denses de l'empilage; ce sont précisément ces parties qui sont naturellement le mieux arrosées et qui présentent la plus grande proportion de surfaces de contact.

Ces variations de pression ou pulsations doivent avoir une certaine durée. Des vibrations rapides ne se propageraient pas dans un empilage au delà d'une certaine hauteur en rapport avec la période. Comme les variations de pression se transmettent par les différents chemins avec des vitesses différentes, il se produirait des interférences et des amortissements. La durée de la pulsation doit être telle que la variation de la pression ait le temps de se produire dans toute la masse; elle doit être du même ordre de grandeur que le temps nécessaire aux gaz pour traverser l'empilage en marche continue.

La longueur de la pulsation dépend donc de la hauteur utile de l'empilage, de la dimension des corps empilés et du temps nécessaire à la réaction physique ou chimique.

E. L. Jorgensen (1) s'est particulièrement occupé de l'efficacité des garnissages. Le maximum d'efficacité des corps plans et parallèles serait obtenu lorsque l'espace vide actif et l'espace inerte occupé par le garnissage sont égaux. Les garnissages en coke et en quartz seraient les plus défectueux en raison de l'importance de l'espace inerte occupé, de l'irrégularité des passages et de la circulation des gaz et des liquides qui passent par des chemins différents; ceci est bien en accord avec la discussion de J. Deschamps qui précède.

La résistance d'un certain nombre de remplissages des tours d'absorption au passage des gaz a fait l'objet de mesures précises par Fred. C. Zeisberg (2). Le tableau ci-contre reproduit ses résultats ramenés aux unités du système métrique.

Remarques : Les indications de surface pour le coke et le quartz sont imprécises. Pour les corps de remplissage cannelés l'influence de la cannelure sur la grandeur de la surface a été négligée; ces corps sont mesurés comme s'ils avaient des surfaces unies; les valeurs indiquées sont donc inférieures à la réalité. L'espace libre % du volume total est celui qui reste libre pour le passage du gaz; il a été déterminé d'après le nombre de pièces

---

(1) *Chem. & Metall. Eng.*, 27 avril 1921.

(2) *Chem. & Metall. Eng. T.* 21, 24-12-1919, p. 765 et *Chem. Apparatur* 1921, N° 1, p. 1.



REMPLEISSAGE	fdv	fdw	fdc	fsy	fsw	fsc	fdy	fpw	fpv	Espace libre %	Surface m <sup>2</sup> m <sup>3</sup>	Poids kg / m	Nb. unités /m <sup>3</sup>
Quartz 15 c/m.....	52	54	54							44	21	1.440	
Quartz 7, 5 c/m.....	92	100	126							46	42.5	1.380	
Quartz 5 c/m.....	350	360	392							46	62.5	1.420	
Quartz 1,2-2,5.....	610	785	995							47	167	1.420	
Coke 7,5.....	69	74	85							58	42.5	470	
Coke 1,2-2,5.....	261	345 <sup>(*)</sup>											
Anneaux lisses 10 x 7,5.	46	51	57	22	32	34		29		64 (1)	67	810	975
Anneaux cannelés 7,5 x 7,5.	46	51	57	28	38	52	23	25		51 (2)	90	1.070	1.290
Spirales cannelées 7,5 x 7,5.	41	49	57	40	49	55				51 (3)	90	1.070	1.290
— — — 15 x 15.				34	42	45	22	2		65 (1)	80	780	1.900
Blocs d'Hechenbleikner cannelés 15 c/m.....	14	33	33	92	34	34	23			57 (2)	100	990	2.400
Anneaux Raschig 2,5 c/m.....	312	312	312							55 (3)	103	1.020	2.500
Briques de champ non en équil	»	»	»							72 (1)	75	650	1.710
Briques de champ en équil.....	»	»	»							64 (2)	90	860	2.260
— — — .....	»	»	»							58 (2)	50	860	287
— — — en rangées.....	»	»	»							58 (3)	50	860	287
	»	»	»							72 (1)	57	635	150
	»	»	»							62 (2)	47.5	840	200
	»	»	»							62 (3)	47.5	840	200
	»	»	»							73	190	650	48.500
	»	»	»							59	30	1.000	575
	»	»	»							75	20	567	349
	»	»	»							55	38	1.100	625
	»	»	»							45	47	1.310	750
	»	»	»							49	44	1.250	716

(1) Jeté. (2) Rangé en couches régulières, les axes des pièces des différentes couches en coincidence. (3) Mouillé avec de l'acide sulfurique à 92 % au lieu d'eau.

nécessaires pour le garnissage d'un volume déterminé, leur poids et le poids spécifique du matériau.

Les 9 premières colonnes donnent les coefficients qui se rapportent à la résistance offerte au passage du gaz déterminée expérimentalement.

Si  $S$  = la vitesse de passage en unité de longueur par minute,  
 $p$  = la pression en hauteur d'eau en m.,  
 $k$  = une constante,  
 $a$  = la surface de la section du remplissage de la tour en unités de surface,  
 $h$  = la hauteur de la tour en unités de longueur,  
 $v$  = le volume du gaz (air) en unités de volume passant par minute,

$$\text{on a } p = k s^2 \quad (1)$$

$$s = \frac{v}{a} \quad (2)$$

$$p = \frac{k v^2}{a^2} \quad (3)$$

$$p = \frac{k h v^2}{a^2} \quad (4)$$

$k$  est une constante générale qui varie dans de larges limites avec la nature du remplissage;  $f$  le coefficient de frottement par unité de surface du remplissage pour l'unité de longueur, introduit dans l'équation (4), celle-ci devient :

$$p = \frac{f h v^2}{a^2} \quad (5)$$

Ce coefficient  $f$  varie non seulement avec la nature du remplissage mais aussi avec la façon dont il est disposé et arrosé. On a donc exprimé  $f$  pour différents cas :

- fd Matériel de remplissage versé en vrac.
- fs Matériel de remplissage disposé en couches sans se préoccuper de la position des différentes pièces dans une couche par rapport à la couche voisine.
- fp Matériel de remplissage disposé régulièrement de telle façon que la position des différentes pièces soit la même dans chaque couche.
- fy Matériel de remplissage sec.
- fw Matériel de remplissage mouillé mais non arrosé.
- fe Matériel de remplissage arrosé de 53 k. 5 d'eau par m<sup>2</sup>/minute.

Les coefficients se rapportent à 1 m<sup>2</sup> de surface et 1 m. de hauteur.

On pourra rapprocher de ces résultats les renseignements donnés par la Société Alsacienne des Anneaux Raschig (depuis « Le Gaz Industriel ») sur les pertes de charge occasionnées par les remplissages et anneaux de divers modules et de matériaux différents, que nous reproduisons ci-après :

Perte de charge occasionnée par le passage d'un gaz, ayant un poids spécifique de 1,2 kg/mc à travers une couche d'anneaux Raschig de 1 mètre d'épaisseur, aspergée avec de l'eau à raison de 6 mc par heure et par mq de section horizontale de la couche.

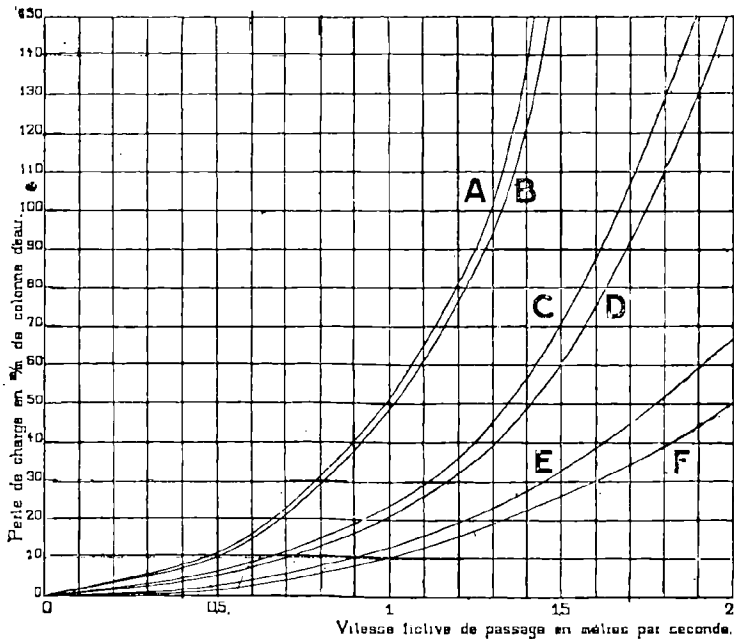


Fig. 62. — Perte de charge des remplissages en anneaux Raschig.

A : est la courbe se rapportant à des anneaux de 15 m/m en porcelaine ou grès ;

B : est la courbe se rapportant à des anneaux de 15 m/m en fer ;

C : est la courbe se rapportant à des anneaux de 25 m/m en porcelaine, grès ou fonte ;

D : est la courbe se rapportant à des anneaux de 25 m/m en fer ;

E : est la courbe se rapportant à des anneaux de 35 m/m en fer ;

F : est la courbe se rapportant à des anneaux de 50 m/m en grès.

Remarque : La vitesse fictive est la vitesse qu'aurait le fluide à travers la section de l'appareil *vide d'anneaux*.

Calcul de la perte de charge pour un appareil donné. En se servant des courbes (fig. 62) on détermine facilement la perte de charge d'un appareil quelconque par les considérations suivantes :

1° La perte de charge est directement proportionnelle à l'épaisseur de la couche d'anneaux.

2° Pour un gaz ou une vapeur d'un poids spécifique de  $S$  kg par mc, la perte de charge indiquée par la fig. 62 est à multiplier par le rapport  $\frac{S}{1,2}$  environ.

3° La perte de charge est légèrement inférieure lorsque l'aspersion est moindre que 6 mc par heure par mq de section. Elle va en croissant lorsque l'aspersion dépasse 6 mc, jusqu'à la limite de 12 mc.

Cette influence de l'aspersion va en augmentant lorsque la vitesse du fluide augmente.

Ce qui précède suffira, pensons-nous, pour que l'on puisse se faire une idée de l'état d'avancement de la théorie du fonctionnement des tours. Nous donnons en note (1) une série de références bibliographiques complémentaires.

Nous croyons qu'il faut en retenir que cette théorie n'est pas encore suffisamment étayée par des données expérimentales pour que les formules proposées puissent être utilisées pratiquement sans restriction. C'est encore un autre point de similitude avec la question des échanges thermiques dont on sait la complexité et les difficultés. Ici aussi il est indispensable, pour chaque cas particulier de posséder des chiffres et des relevés pratiques pour établir un projet; c'est seulement sur la base de ces données que l'on pourra faire un usage raisonné des diverses formules que nous avons reproduites.

---

(1) Baker. Absorption des gaz dans les tours et systèmes d'absorption. *Chem. & Metall. Eng.*, 1920, T. 22, p. 122.

Miller. *Chem. & Metall. Eng.*, 1920, T. 23, p. 1155.

Mc. Cavack et Patrick. Le phénomène de capillarité dans l'absorption. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1920, T. 42, p. 946.

R. T. Haslam. Projets de tours d'absorption et de scrublage. *Amer. Inst. Chem. Eng. Richmond. Meeting de décembre 1922.*

Donald et Tyson. Etudes des tours d'absorption. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, novembre 1923; ref. in *Chemistry & Industry 1923*, N° 51, p. 1209 a.

Lewis et Whitman. Principes de l'absorption des gaz. *J. of Ind. & Eng. Chem.* Décembre 1924.

W. H. Muttall. L'Humectation (mouillage des corps, et sa signification dans l'industrie). *Journ. of Soc. of Chem. Ind.* 1920, T. 39, N° 6, p. 67.

Les renseignements relatifs aux différents garnissages sont d'une valeur pratique plus immédiate.

**Réalisations pratiques.** — Le mode de construction d'une tour est subordonné à ses conditions de fonctionnement et au type de garnissage adopté. Une tour fonctionnant par pulvérisation de liquide ou suivant le principe de Kubierschky par exemple, ne peut être construite comme une colonne ordinaire avec garnissage. Dans le cas où la colonne est garnie, la surface offerte par le garnissage, sa perméabilité, contrôlent les dimensions et le profil de l'appareil.

On a vu comment les études théoriques faites jusqu'ici peuvent aider dans la détermination de ces caractères.

Les dimensions de l'appareil sont, comme nous venons de le dire, surtout en relation étroite avec le genre de garnissage adopté. Le choix de celui-ci peut être à son tour influencé par des considérations secondaires, telles que les possibilités de colmatage, l'attaque des matériaux qui le constituent et le prix.

**Matériaux de remplissage des tours.** — L'importance de l'activité du garnissage sur les frais d'établissement, pour une tour devant assurer un travail déterminé a depuis longtemps retenu l'attention des techniciens et Lunge en a déjà décrit un grand nombre mais sans donner de renseignements chiffrés sur leurs caractéristiques. Il mentionne les anneaux de Raschig connus d'abord par le brevet anglais 6288/14 du 31 juillet 1914. Bien avant les premières publications de Raschig on avait expérimenté en France les garnissages d'absorbants et de condenseurs par des petits éléments offrant un faible volume mort, des passages aux gaz très sinueux et une grande surface de contact. Le capitaine Lelarge avait réalisé en 1911 pour la réfrigération du gaz hydrogène produit dans les appareils pour l'aérostation militaire et pour la récupération de l'ammoniaque dans les usines à gaz, des colonnes garnies de rubans spiralés de 20 m/m de diamètre disposés par lits horizontaux et réguliers, croisés dans l'empilage; ces spirales étaient en plomb ou en tôle et on envisageait leur réalisation en poterie. Des applications en avaient été faites dans l'industrie de l'acide sulfurique. Les résultats donnés par ce genre de remplissage par rapport aux anciens (claires, coke, briques) avaient été une révélation et c'est bien cette invention qui a donné l'impulsion aux transformations réalisées depuis dans le mode de garnissage des appareils où l'on doit mettre en contact intime du gaz et un liquide.

Nous avons déjà donné dans le tableau de Zeisberg quelques chiffres caractéristiques de divers matériaux de remplissage; nous allons les compléter en décrivant les nouveautés qui nous paraissent mériter de retenir l'attention.

Des essais faits sur la faculté d'absorption du coke pour l'eau (1) ont montré que la saturation complète est réalisée

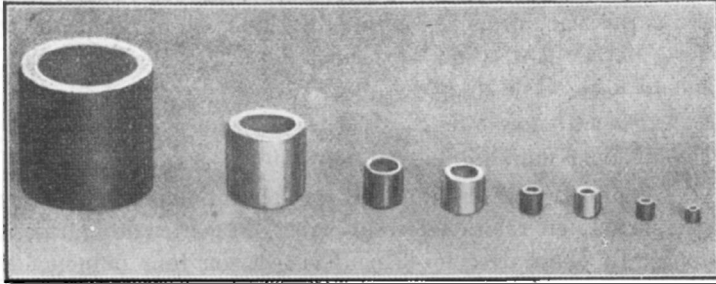


Fig. 63. — Types divers d'anneaux Raschig

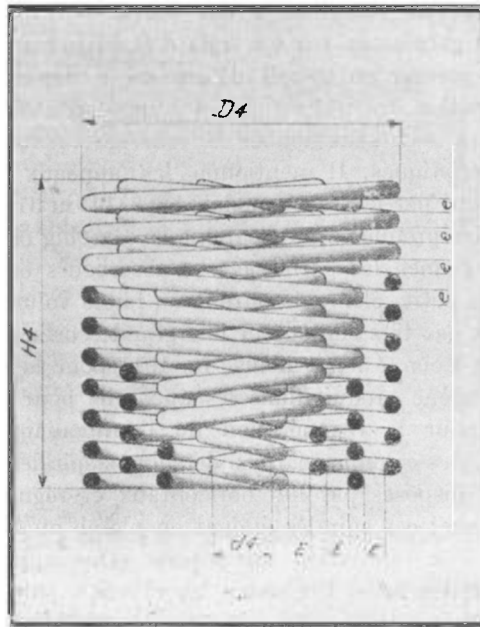


Fig. 64. — Élément de remplissage Brégeat

(1) *Stahl und Eisen*, T. 32, p. 995.

après 3 jours d'immersion; le coke fixe alors 13 à 17 % d'eau. L'absorption d'eau du coke dans une atmosphère saturée, à température ordinaire est terminée au bout de cinq jours; le coke absorbe ainsi de 0,09 à 0,22 % d'eau.

Nous ne distinguerons pas les remplissages au point de vue de leurs possibilités d'application; les matières que l'on peut utiliser à leur confection sont très diverses et tel modèle qui aujourd'hui voit ses emplois limités parce que sa fabrication ne peut être réalisée en tous matériaux, pourra l'être demain par les progrès de la technique.

Rappelons les caractéristiques de quelques types d'anneaux Raschig (fig. 63).

MATIERE	Hauteur et Diamètre m/m	Epaisseur des parois m/m	Surface		Nombre d'anneaux par mc
			Poids de 1 mc env. kg	de contact par mc mq	
Laiton, cuivre ou fer	10 × 10	0,25 à 0,3	700	600	880.000
Laiton, cuivre ou fer	12 × 12	0,25 à 0,3	635	495	500.000
Tôle noire ou galva- nisée .....	15 × 15	0,5	750	380	230.000
Tôle noire ou galva- nisée .....	25 × 25	0,8	725	242	55.000
Fonte .....	25 × 25	2,0	1.600	220	52.000
Fonte .....	50 × 50	3,0	1.300	121	6.700
Porcelaine ou grès, lisse ou vernissée.	15 × 15	2,0	750	369	210.000
—	25 × 25	2,0	650	220	52.000
—	35 × 35	3,0	600	178	19.000
—	50 × 50	4,0	625	121	7.000
Grès lisse ou vernissé	50 × 50	5,0	700	115	6.800
—	80 × 80	8,0	650	70	1.600

Bregat a établi des éléments de remplissage constitués par un fil enroulé en spires multiples et pouvant comporter quatre enroulements (fig. 64). Un remplissage en vrac en éléments de 30 m/m en fil de fer de 1,5 m/m, pèse environ 900 k. au m<sup>3</sup> qui en contient de 25 à 30.000. La surface offerte par m<sup>3</sup> est en moyenne de 310 m<sup>2</sup>; le volume mort est de 12 %, le volume libre de 88 %.

Prym (*D.E.P.* 317.166 et 317.167) a proposé d'augmenter l'efficacité des anneaux en créant un enroulement interne qui peut être réalisé de deux façons différentes, C et D (fig. 65), dont

voici les caractéristiques pour l'exécution en tôle de 0,32 m/m, en éléments de 30 m, m :

	C	D
Poids au m <sup>3</sup> .....	256 k.	378 k.
Nombre au m <sup>3</sup> .....	27.000	27.000
Surface au m <sup>2</sup> .....	200 m <sup>2</sup>	294 m <sup>2</sup>

La forme C est l'anneau de Lessing (1).

Il est évident que la forme de ces anneaux ne permet plus la pénétration partielle des éléments les uns dans les autres que peut donner la forme de l'anneau simple.

H. Frischer (D.R.P. 324.441 du 22-12-1918) veut augmenter le nombre des anneaux admissibles dans un espace déterminé et

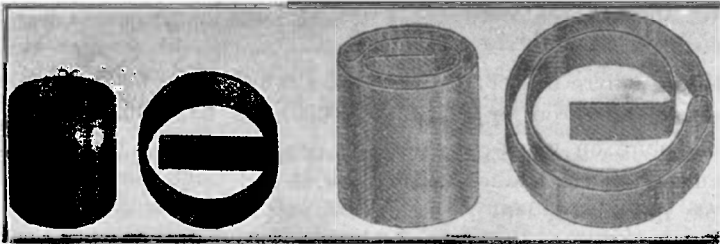


Fig. 65. — Anneaux Pryne (à gauche C, à droite D).

par suite la surface offerte au ruissellement du liquide et au contact avec le gaz en établissant des corps tubulaires fendus, étirés et courbés de certaine façon, de manière à pouvoir pénétrer les uns dans les autres.

V. Zieren (D.R.P. 316.497 du 19-12-1918) revendique un remplissage en anneaux de formes différentes alternativement superposés et emboîtés de façon à former un ensemble cohérent constitué par des éléments disposés parallèlement. Ces anneaux sont confectionnés au moyen de tubes que l'on découpe ou recourbe de façon à leur donner la forme voulue.

La Stollwerk A.G. (D.R.P. 324.442 du 14-11-1917) préconise des pièces annulaires ayant la forme de deux troncs de cône opposés dont les surfaces peuvent être cannelées parallèlement aux bases.

G. Wunderlich et C<sup>o</sup> (D.R.P. 335.471 du 15-7-1919) propose une pièce de forme assez particulière dérivée du cube, percée de

(1) Manning *Chem. & Metall. Eng.* du 10.9.1923.



trous et dont la fig. 66 donne l'idée mieux que toute description.

P. Kestner (Brev. norv. 34.667 du 30-6-1920) présente des anneaux dont la hauteur est beaucoup plus petite que le dia-

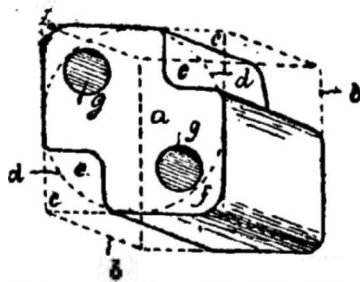


Fig. 66. — Élément de remplissage  
G. Wunderlich.

mètre; celui-ci étant de 1 à 2 cm, la hauteur ne serait que de 2 à 6 m/m.

Shager (E. P. 200.956 du 3-5-1922) munit les anneaux Raschig de parois internes ou de ramifications dont la disposition est irrégulière et qui ne se prolongent pas sur toute la hauteur pour ne pas gêner la pénétration des anneaux les uns dans les autres.

Il est évident que l'on peut faire varier presque à l'infini les formes de ces petites pièces de remplissage; la figure 67 qui représente différents types des anneaux et étoiles « Reform » de Letschert et la figure 68 qui correspond à l'anneau en croix de W. et W. Günther, en donnent une idée.

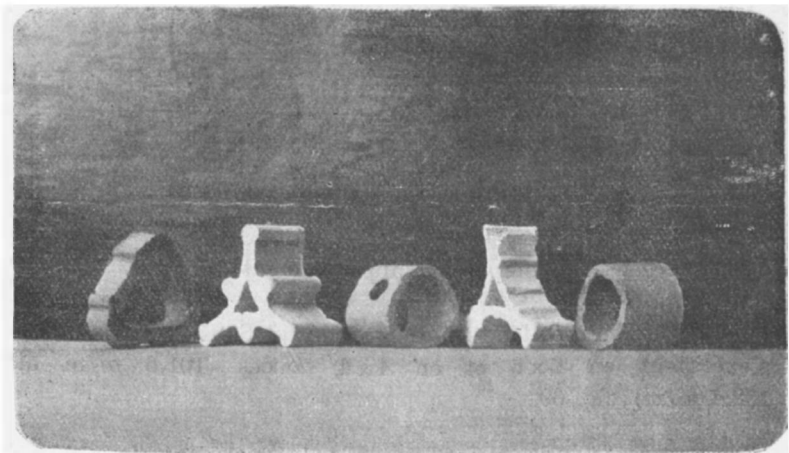


Fig. 67. — Anneaux et étoiles « Reform »

La Compagnie Du Pont de Nemours fabrique industriellement des anneaux en verre dont la dimension descend jusqu'à 4 m/m (1).

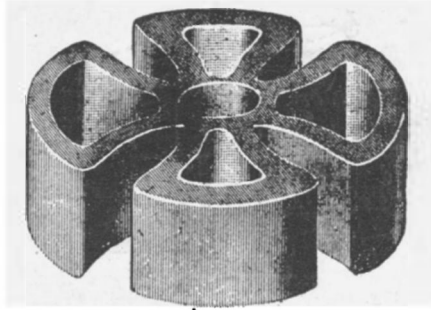


Fig. 68. — Anneaux en croix  
de W. et W. Günther.

Toutefois il est évident que ces petits éléments ont un prix de revient relativement élevé et grèvent fortement les dépenses d'établissement des colonnes; on perd ainsi une partie du bénéfice que l'on devait réaliser par la réduction de leur importance. Il peut être, dans certains cas, plus intéressant de s'en tenir à des éléments plus volumineux offrant cependant une surface active assez grande et un volume mort réduit.

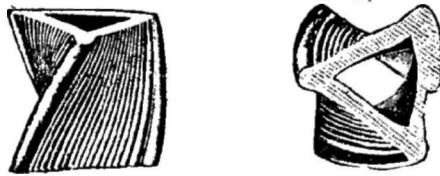


Fig. 69. — Eléments de remplissage « Propeller »

A ce genre de remplissage appartiennent :

1° Les « Propeller » de J. Statham et Sons ou Nielsen qui s'exécutent en 6×6 et en 4×4 pouces (101,6 m/m et 152,4 m/m); fig. 69.

---

(1) Zeisberg. *Chem. & Metall. Eng.* du 3 janvier 1923.

Ces éléments ont les caractéristiques suivantes:

	6'' x 6''	4'' x 4''
Surface scrubbante par m <sup>3</sup> .....	57,4 m <sup>2</sup>	73,8 m <sup>2</sup>
Espace libre.....	80 %	80 %
Nombre au m <sup>3</sup> .....	423	1.270
Poids au m <sup>3</sup> .....	897 k.	464 k.

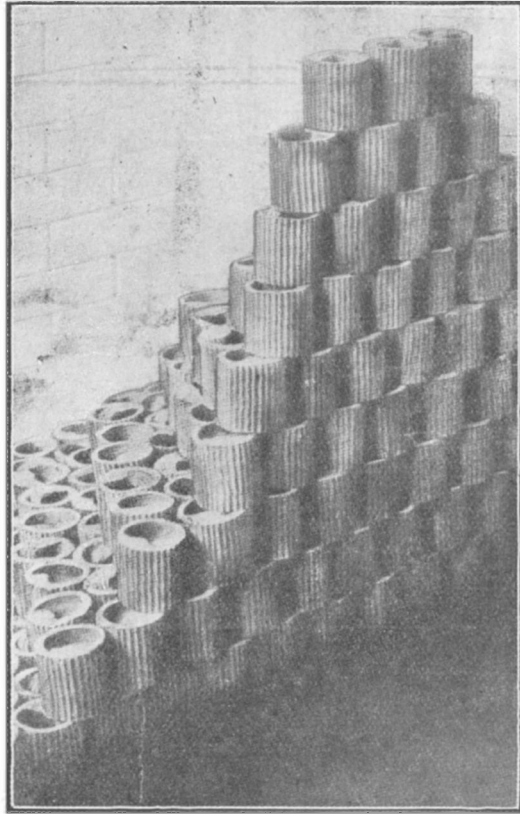


Fig. 70. — Eléments de remplissage « Spiral Riesler ».

2° Les « Spiral Riesler » de la Lurgi Ges. (fig. 70) qui ont pour caractéristiques: hauteur 75 m/m, largeur 75 m/m, longueur 63 m/m.

Surface active au m <sup>3</sup> .....	105 m <sup>2</sup>
Espace libre.....	62,3 %
Nombre au m <sup>3</sup> .....	2.400
Poids au m <sup>3</sup> .....	880 k.
Poids par m <sup>2</sup> de surface active.....	8,4 k.

3° Des briques de formes variées destinées à être empilées régulièrement : Mackenzie et Gibson, Obsidianite de C. Davison et C<sup>o</sup>, etc. (1).

4° Les anneaux concentriques de Baumbach et Rausbach (2).

**Dispositions des tours.** — *Colonnes Kubierschky* (3). — Nous avons déjà fait allusion à ces appareils dans la partie théorique. Ils sont constitués par une succession de chambres

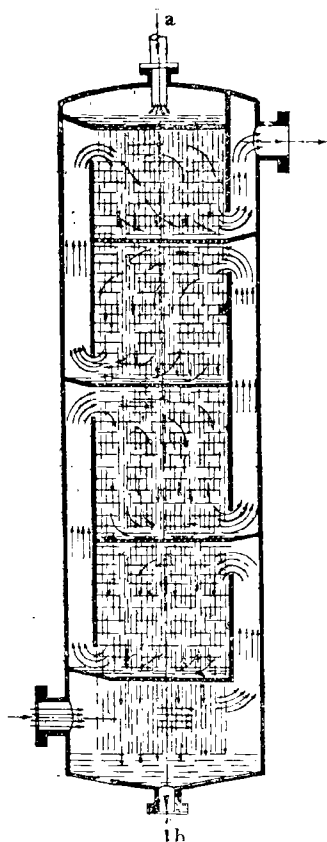


fig. 71. — Schéma d'une tour fonctionnant suivant le principe de la superposition des densités, système Kubierschky

(1) Voir Edition anglaise du *Manuel de fabrication de l'acide sulfurique* de Lunge, par W. Wyld, 1924, p. 247 et suiv.

(2) *Chemiker Zeit.* du 27-10-1921.

(3) Ch. Borrmann, *Chem. Zeitung*, 1911, numéros 39 et 40. M. Kaltenbach, *Industrie Chimique*, août et septembre 1915 ; *Chimie et Industrie*, 1918, septembre, p. 389.

superposées, séparées par des parois perforées dont les trous permettent le passage du liquide de lavage mais s'opposent à un passage direct des gaz. Ceux-ci peuvent circuler d'une chambre à l'autre par des communications spéciales ménagées soit dans la colonne elle-même, soit latéralement et de telle façon que, suivant les cas, on prélève, soit la partie la plus chaude, soit la partie la plus lourde.

La fig. 71 donne une représentation schématique d'un des nombreux modes de réalisation du principe de la superposition des densités.

On a fait des applications de ce genre d'appareils dans de nombreuses industries et en particulier pour l'extraction de l'acide sulfureux des gaz de grillage et pour les Gay-Lussac.

*Appareils I. Moscicki* (1) (*B. F.* 444.027 1911, *E. P.* 17.355 1911. *Br. suisse* 58.406 1911). — Ils ont été étudiés pour l'oxydation et l'absorption des oxydes de l'azote résultant de l'oxydation de l'azote de l'air par l'arc électrique, c'est-à-dire pour le travail de volumes énormes de gaz très dilués. Le remplissage est constitué par des fragments de quartz de 4,6 à 5,8 m/m. Pour réaliser les sections de passage que nécessite un matériau aussi petit, la circulation des gaz se fait dans le sens horizontal, le garnissage étant placé entre deux parois verticales pourvues d'ouvertures convenables; celles-ci doivent suffire au passage du gaz et être assez réduite pour ne pas laisser couler les fragments de quartz. Les fig. 72 et 73 donnent la réalisation de ce dispositif. Les compartiments sont arrangés en gradins pour faciliter le cheminement en sens contraire des gaz et du liquide. Des appareils de relèvement remontent celui-ci dans des jarres (14) à vidange périodique; l'arrosage n'est pas continu. La cuve principale est en briques pour acides liés par un ciment convenable; les cloisons perforées sont en grès.

L'arrosage périodique a pour but d'inonder successivement toutes les parties du remplissage; c'est par ce moyen que l'on arrive à une surface d'absorption aussi grande que possible lavée périodiquement par le liquide d'irrigation. Nous avons donné précédemment d'après Deschamps la justification de l'arrosage par chasses.

Dans ces appareils la perte de charge des gaz en traversant une couche de remplissage de 30 cm. à une vitesse normale de 2 m<sup>3</sup> par dm<sup>2</sup> est de 1,6 m/m d'eau.

---

(1) *Chimie et Industrie*, novembre-décembre 1919, p. 1303.

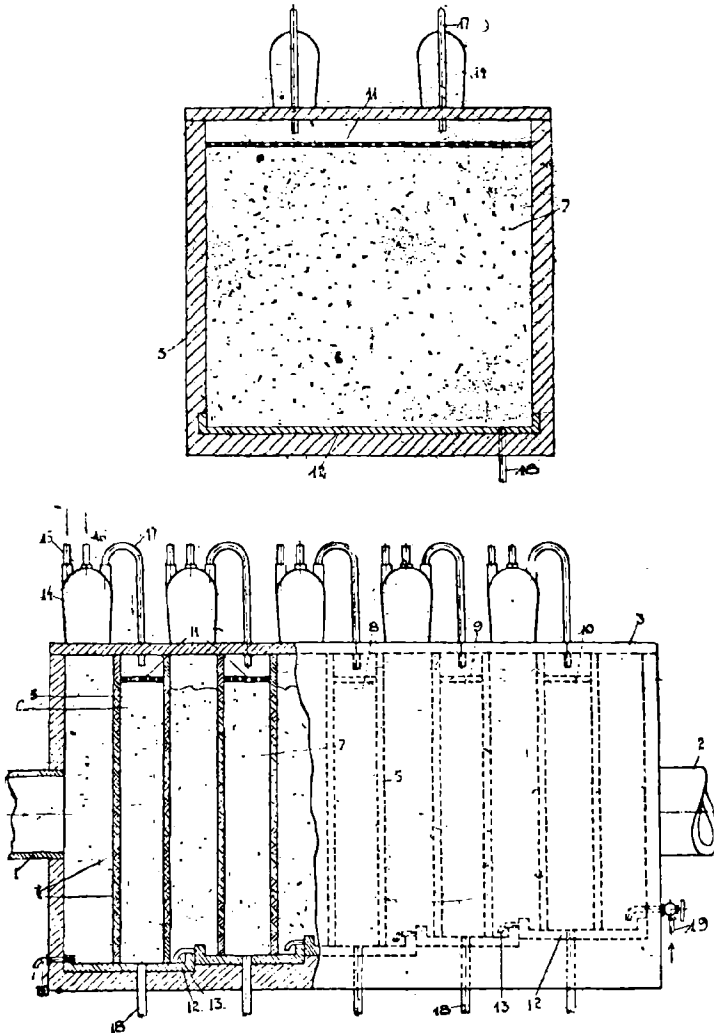


Fig. 72 et 73. — Appareils d'absorption Moscicki.

*Tours à refroidissement Fairlie* (E. P. 257.589 du 25-8-1922).  
— Les parois de ces tours sont inclinées pour permettre un ruissellement d'eau sur leur surface extérieure. La tour peut par exemple avoir son sommet en forme d'arche ou affecter une forme parabolique ou conique, ou pyramidale. L'eau est distribuée sur toute la surface; une gouttière placée à la base assure son écoulement. Le garnissage consiste en blocs polygonaux en matériaux résistant aux acides et empilés de manière à épouser

autant que possible la forme générale de la tour et à ne pas exercer de pression sur les parois. Des moyens sont prévus pour la circulation des gaz soit de bas en haut soit de haut en bas et pour la distribution du liquide de lavage ou d'absorption.

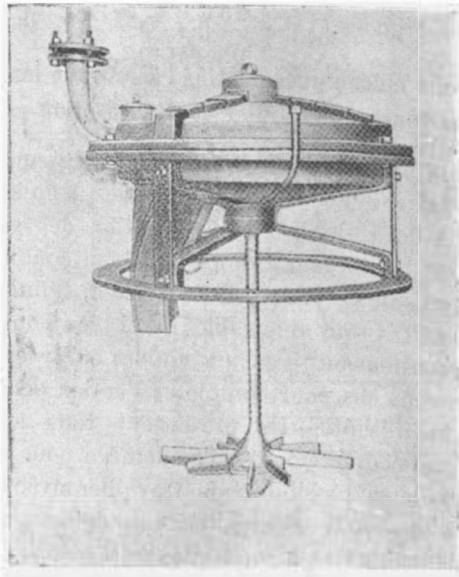


Fig. 74. — Distributeur de liquide Ozag-Petersen.

Dans les tours d'absorption, lavage ou réaction de H. Frischer (D. R. P. 324.921 du 30 septembre 1919) le fond est divisé en plusieurs parties de telle sorte que l'on peut observer la quantité de liquide de ruissellement s'écoulant de chacune des sections ainsi formées. Cela permet de surveiller si l'arrosage est régulier sur toute la surface de la tour et sur toute sa hauteur.

*Distributeur Ozag-Petersen* (fig. 74). Nous avons déjà mentionné cet appareil à propos du Glover du même inventeur. Il est destiné à assurer une répartition régulière du liquide sur le remplissage. Il fonctionne avec une charge de 1 à 2 m. d'eau sans aide mécanique extérieure. Le liquide actionne d'abord une turbine sur l'arbre de laquelle est calé le répartiteur à ailettes; celui-ci reçoit le liquide sortant de la turbine et le disperse sur le remplissage. La turbine est à l'extérieur, le répartiteur à l'intérieur de la tour.

F. C. Still (D. R. P. n° 329.118 du 3.8.1919) pulvérise le

liquide d'arrosage en utilisant sa vitesse d'écoulement dans le tuyau d'amenée pour faire fonctionner une sorte de trompe; celle-ci aspire dans la chambre de gaz du laveur et ce gaz est utilisé pour pulvériser le liquide.

H. Rabe (1) a rappelé les principes qui doivent présider à l'établissement d'une distribution de liquide sur des surfaces plus ou moins grandes.

### 5° Appareils mécaniques destinés à remplir les fonctions des tours de réaction et d'absorption

Ce genre d'appareils a trouvé depuis longtemps dans d'autres branches de l'industrie chimique des applications nombreuses pour l'absorption ou la purification des gaz. L'un des plus anciens est l'absorbeur Boulevard bien connu.

Les appareils de O. Wentzki, Schmiedel, Quinau (2), Métropolitain, Erzsøest G., sont applicables aussi bien pour l'absorption que pour les réactions entre gaz et liquides et on les utilise d'ailleurs dans certains cas pour compléter l'action de Glover ou de Gay-Lussac insuffisants. Ils présentent tous sur les tours l'avantage d'un encombrement bien moindre pour une efficacité équivalente et de la possibilité de travailler avec des volumes d'acide plus faibles qu'il est plus facile de détourner de la circulation pour les soumettre à un traitement spécial, clarification, réchauffage, réfrigération, etc.

Il y a actuellement tendance à en étendre l'utilisation dans la fabrication de l'acide sulfurique aussi bien par le procédé des chambres que par le procédé de contact.

Nous signalerons encore quelques nouveautés.

Les appareils Theisen pour le traitement des gaz, dits désintégrateurs, ressemblent extérieurement à des ventilateurs (fig. 75).

Le gaz est amené par un ou deux canaux A au centre de l'appareil. Le liquide est injecté en B dans des siphons C, au nombre de un à quatre, qui l'amènent au centre dans un ou deux cônes de répartition perforés D, munis d'ailettes circulaires répartissant le liquide en lames minces sous l'action de la force centrifuge.

Le liquide poursuivant son chemin et le gaz aspiré par le ventilateur, viennent heurter avec violence le premier tambour mobile, E<sub>1</sub>, d'où pulvérisation du liquide et mélange. Ce tambour

(1) *Chemiker Zeitung* du 23 février 1922.

(2) *Chemical Age* du 1<sup>er</sup> juillet 1922.



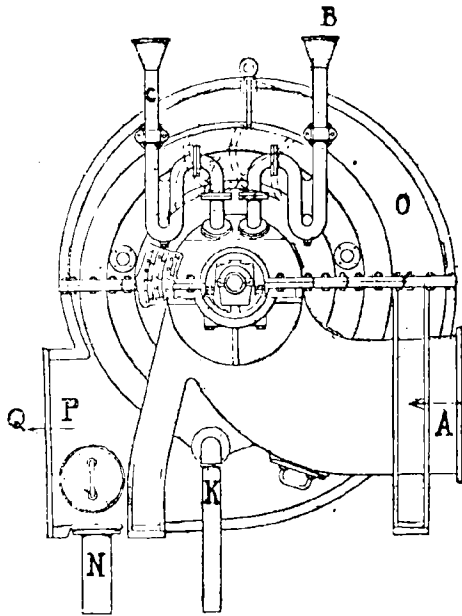
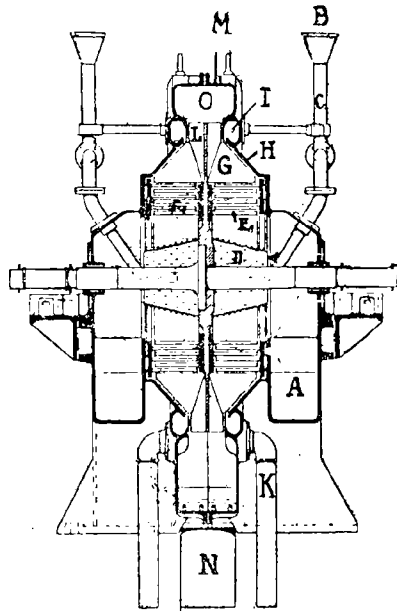


Fig. 75. -- Désintégrateur Theisen.

lance le liquide et le gaz contre le premier tambour fixe,  $F_1$ , d'où choc et lavage. Les mêmes opérations se répètent avec les autres tambours mobiles,  $E_2$ ,  $E_3$ , etc. et les tambours fixes,  $F_2$ ,  $F_3$ , qui alternent avec eux. Le nombre de ces tambours et leur nature dépend du traitement à faire subir au gaz. C'est entre ces tambours désintégrateurs que le brassage est effectué.

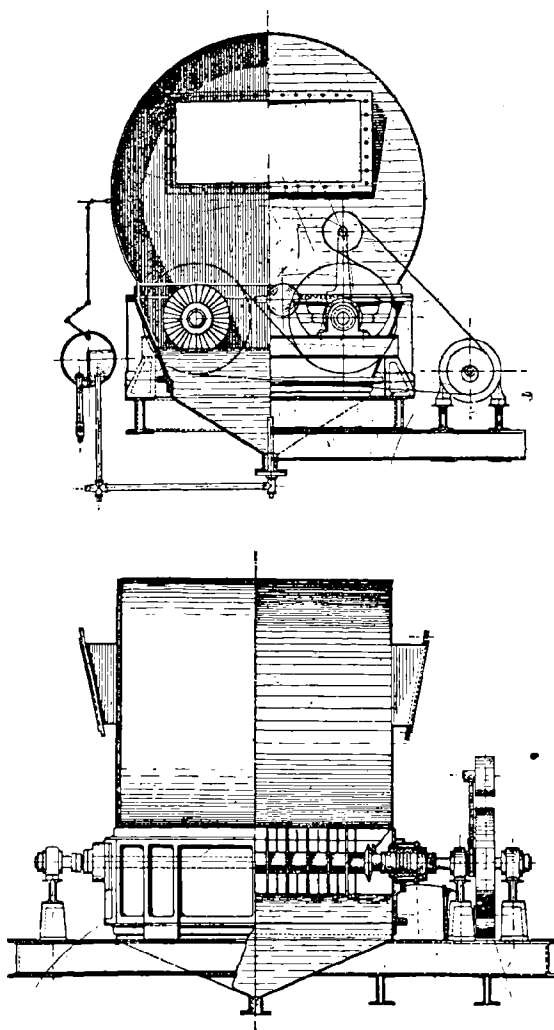


Fig. 76. — Laveur de gaz Strøder.

Les aubes,  $G$ , de forme appropriée pressent le liquide plus dense vers les parois externes et le projettent contre la paroi inclinée de forme spéciale  $H$ . Cette paroi canalise le liquide qui

certains éléments (solides, liquides ou gazeux) gaz, vers la rigole extérieure, I, aboutissant à la et effectue une première séparation. Les aubes L du ir produisent l'aspiration et la mise sous pression du s de projettent contre la paroi M où s'effectue une séparation, le liquide s'écoulant en N. Le canal O en spirale recueille le gaz et l'évacue en P.

re d'appareil est utilisé à la séparation des poussières humide, au refroidissement et à l'humidification, au nage, à l'absorption des gaz nitreux et à réaliser des ou des échanges entre gaz et liquides.

pareil Bayer et C° et E. Strøder (*D. R. P.* 409.844 du ) fig. 76 est constitué par une chambre pouvant conte- quide dans sa partie inférieure et laissant au-dessus un de que traverse le gaz. Deux arbres portant des disques pent dans le liquide sont animés d'un mouvement de Le liquide est pulvérisé dans la chambre de gaz de ormer sur le passage du gaz une série de rideaux humi- e mettent en contact parfait avec le liquide. La forme reil en permet la construction dans les matériaux les rs et en facilite l'application à de très nombreux cas; teurs indiquent de plus que la consommation de force st très réduite.

rouvera dans *l'Echo des Mines et de la Métallurgie* du la description d'une série d'appareils rotatifs plus rement destinés au traitement et à l'épuisement des gaz

tionnons encore l'appareil de B. Jaeckel (demande de J. 23.096) qui repose sur le fait qu'il est possible d'ob- s grande dépense d'énergie un mélange très intime des liquide et gazeux en formant des tourbillons de gaz de gulière et de grande longueur à l'intérieur d'un cylindre ssi pour mission de répartir le liquide sous une forme divisé. Les gaz sous pression doivent entrer tangentiel- ans la chambre de réaction et l'orifice d'entrée doit être o dimensions plus grandes pour que le tourbillon formé tout l'intérieur du cylindre. Le gaz doit traverser un lard du liquide pulvérisé produit par exemple en intro- e liquide dans un ajutage à la sortie duquel il s'écrase i écran.

## SIXIEME PARTIE

### Purification de l'acide sulfurique

---

L'acide sulfurique produit par le procédé des chambres est plus ou moins chargé d'impuretés provenant des matières premières (sulfurées et azotées) et des appareils dans lesquels il a été fabriqué.

La charge d'impuretés varie suivant le point où l'acide est prélevé dans la fabrication; l'acide du Glover est généralement le plus impur au point de vue des corps étrangers provenant des matières sulfurées brûlées; il doit être le moins riche en produits nitreux. L'acide des chambres est dans des conditions inverses et cela d'autant plus que l'on s'éloigne du Glover.

Ces impuretés gênent certains emplois et nous avons vu dans la quatrième partie que l'on s'efforce de purifier les gaz de grillage avant de les soumettre au processus d'oxydation. Cette purification préalable reste généralement incomplète; un traitement radical appliqué à cet endroit serait, comme nous l'avons indiqué, susceptible de gêner les opérations ultérieures.

D'autre part, les emplois d'acide purifié sont assez limités et l'on n'a généralement besoin de soumettre à la purification qu'une partie de la production.

Rappelons avec Lunge que les impuretés essentielles de l'acide du procédé des chambres sont: l'arsenic à l'état d'acides arsénieux et arsénique, l'antimoine, le sélénium, le thallium, le fer, le plomb, le zinc, le cuivre, le mercure, le calcium, l'aluminium, les alcalis, l'acide sulfureux, les acides nitrique et nitreux et les matières organiques. On peut y ajouter, la silice provenant de la gangue des minerais et qui n'existe que dans les matières en suspension qui troublent l'acide alors que les précédentes peuvent exister soit en dissolution, soit en suspension; enfin, avec certains minerais, des composés du fluor et du chlore.

On peut procéder à la purification par des moyens physiques et chimiques.

Le fabricant d'acide est parfois obligé d'envisager en outre l'épuration d'acides résiduaux d'industries consommatrices, les ventes d'acide neuf pouvant se trouver liées à la reprise d'acide usagé et la régénération de celui-ci étant plus logiquement effectuée dans les usines de production.

Enfin, la consommation d'acide sulfurique pur a pris à l'heure actuelle une assez grande extension; les exigences de pureté sont telles que la purification complète de l'acide industriel courant est pratiquement impossible. On a donc dû mettre au point la préparation directe d'acide sulfurique pur.

Nous examinerons successivement :

La purification de l'acide du procédé des chambres par des moyens physiques.

La purification par des moyens chimiques.

La fabrication de l'acide sulfurique pur.

### PURIFICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE PAR DES MOYENS PHYSIQUES

**Décantation.** — C'est le moyen le plus simple mais son efficacité est très précaire; appliquée aux acides tels quels elle exige généralement des temps de dépôt tellement prolongés qu'ils sont pour ainsi dire prohibitifs. On a proposé de l'accélérer en ajoutant à l'acide des matières étrangères insolubles lourdes qui entraînent les produits fins en suspension.

L'élévation de la température en diminuant la viscosité augmente notablement la vitesse de la décantation si l'on a soin d'éviter qu'il se forme en même temps des courants de convection remettant les dépôts en suspension.

Rhodes et Barbour (1) ont étudié à nouveau la viscosité des mélanges  $\text{SO}^4\text{H}^2 + n \text{H}^2\text{O}$  en fonction de la concentration et de la température. Le diagramme de la figure 76 *bis* représente les variations de la viscosité en fonction de la température. La viscosité est maximum pour le mélange à 84.5 % et pour l'acide 100 %  $\text{SO}^4\text{H}^2$ ; le premier correspond à l'hydrate  $\text{SO}^4\text{H}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$ . Les maxima et le minimum sont moins prononcés à 75° C qu'aux températures inférieures ce que l'on attribue à la décomposition de l'hydrate responsable en grande partie du degré de viscosité des solutions plus concentrées. Le taux de la diminution de la viscosité est beaucoup plus grand pour les solutions concentrées par suite de la double influence exercée par :

- a) L'augmentation normale de la fluidité,
- b) L'augmentation de la décomposition des hydrates complexes.

---

(1) *Journ. of. Ind. et Eng. Chem.*, août 1923, p. 850.

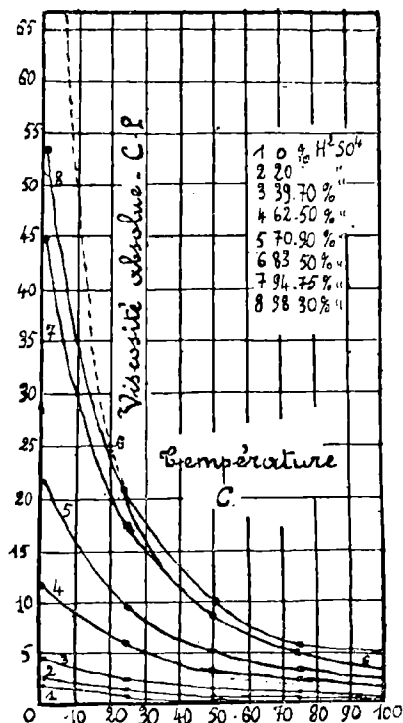


Fig. 76 bis. — Variation de la viscosité de l'acide sulfurique en fonction de sa concentration et de la température.

**Coagulation.** — La Chemische Fabrik Rhénania a fait connaître (D. R. P. 348.668) un procédé de purification qui consiste à chauffer l'acide sulfurique à température élevée. La purification s'effectue en trois phases distinctes et à des températures différentes. Aux environs de 125° il se produit une première clarification mais la couleur subsiste pour disparaître à 200° et faire place à une teinte plus claire qui disparaît elle-même à des températures plus élevées. En chauffant suffisamment on obtient un produit clair, limpide, facile à vendre. La teneur en fer, en particulier, est si faible que seuls les réactifs sensibles (sulfo-cyanure) sont capables de la déceler.

**Filtration.** — Dans son édition de 1916, Lunge (1) indique qu'il n'y avait pas à cette époque de dispositif de filtration réellement bon pour séparer de l'acide sulfurique, sur une échelle industrielle, les troubles très fins; cela était tellement reconnu

(1) *Handbuch der Schwefelsäurefabrikation*, T. 2, p. 1030.

qu'en pratique on acceptait la livraison des acides un peu louches. En fait, certaines industries exigent à l'heure actuelle des acides absolument limpides, première garantie d'une pureté relative.

Raimbert (1) indique que pour la filtration *per ascensum* de l'acide à 60° B. on ne peut employer le sable dont la densité 1,5 est inférieure à celle de l'acide (1.750); le sable est soulevé par l'acide et mis en mouvement. (Il s'agit sans doute de la densité apparente du sable car la densité absolue est en réalité supérieure à 2). Pour obvier à cet inconvénient il remplace le sable par des perles de verre d'un diamètre égal à celui des grains de sable mais d'une densité de 2,5 environ. Dans ces conditions ces billes ne subissent aucun entraînement pendant la filtration de l'acide qui s'effectue ainsi normalement.

La Compagnie générale de filtrage des eaux qui exploite les brevets Buhring construit des filtres à acide sulfurique dont le médium filtrant est un quartz spécialement préparé et spécialement adapté au traitement d'acides chauds (45-60° C) et dilués (200 grs  $\text{SO}^4\text{H}^2$  par litre) obtenus au cours de la fabrication de la soie artificielle viscosée.

La filtration sur plaques ou pièces moulées poreuses a été préconisée depuis longtemps (Schuler, S. Bornett, Schumacher, General Filtration Co, Norton Co, etc.); les renseignements publiés sur l'usage de ce médium filtrant (2) ne permettent pas de se faire une idée précise de leur valeur pratique pour un usage industriel *continu*.

**Centrifugation.** — La maison Hignette construit pour la clarification de l'acide sulfurique des appareils en métal monel ou en acier inoxydable.

A. Marx et J. Rozières (3) proposent de rendre plus efficace la centrifugation en ajoutant à l'action de la force centrifuge celle de la précipitation électrique; il s'agit d'une action en tout semblable à celle de l'action du courant à haute tension dans la purification électrique des gaz que nous avons exposée dans la quatrième partie de cette étude.

La Société anonyme des Appareils Centrifuges (brevets Sharples), construit spécialement pour la clarification des acides, des appareils avec des bols en bronze au manganèse, en

---

(1) *Revue des produits chimiques* du 31 octobre 1923.

(2) *Chemical Age*, 30 août 1924. *Chem. Met. Eng.*, 29 septembre 1924.

(3) *Chimie et Industrie*, 1923, août, p. 218.

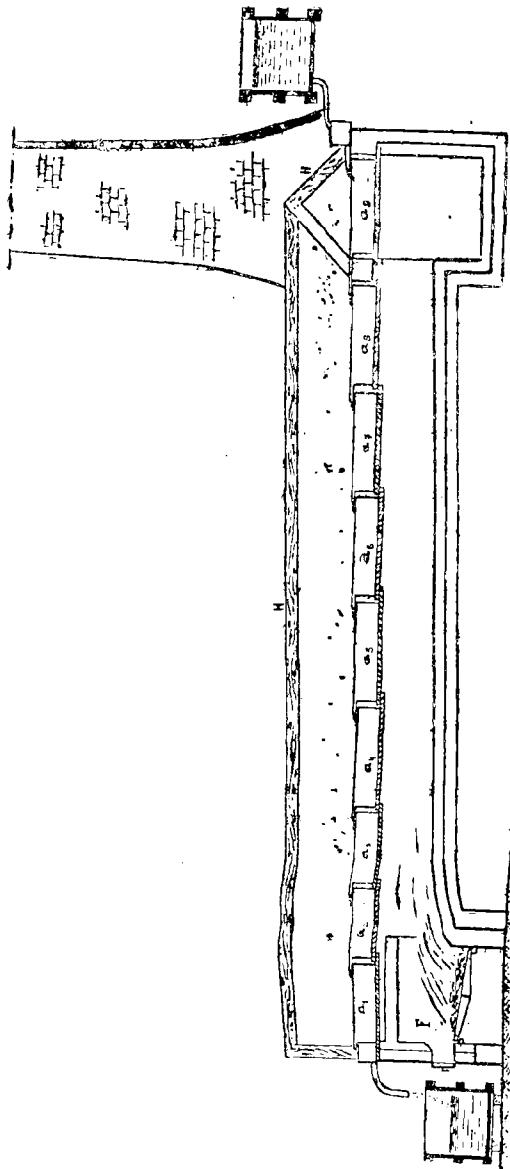


Fig. 77. — Schéma d'un appareil ancien à cascades en plomb pour la reconcentration des acides sulfuriques résiduaux dilués.



métal monel ou en acier et indique qu'elle a réalisé en Amérique des applications industrielles de ce procédé.

**Reconcentration.** — L'acide des chambres est mis normalement dans le commerce soit tel quel, c'est-à-dire, à 60° B. en provenance du Glover ou à 53° B. en provenance des chambres, soit après concentration à 65°5 B. Cette dernière opération est bien la concentration proprement dite de l'acide des chambres qui doit faire l'objet de la septième partie de notre travail. Cependant dans certaines opérations industrielles on obtient comme résidus des acides à une dilution bien inférieure à 53 ou 60° B. dont la reconcentration à ces degrés commerciaux peut présenter un grand intérêt. Il s'agit là d'une régénération bien plus que d'une concentration et c'est pourquoi nous la traiterons ici. Les appareils dont nous allons parler sont d'ailleurs d'une application générale à tous les liquides, salins ou non, ayant une acidité sulfurique notable.

Nous donnerons dans la septième partie toutes les indications théoriques relatives à la séparation de l'eau de l'acide sulfurique par évaporation. Cette séparation n'offre d'ailleurs rien de particulier pour la concentration à 56-57° Bé que nous envisageons pour le moment.

Anciennement cette reconcentration se faisait dans des cuvettes en plomb disposées en cascade et dont la fig. 77 donne une représentation schématique. Ce système primitif avait un mauvais rendement thermique; la faible vitesse de circulation de l'acide permettait les dépôts des sels précipités du fait de la concentration avec tous les inconvénients qui en résultent pour la transmission de la chaleur, les coups de feu, les dépenses d'entretien et l'irrégularité de la marche. Lunge (1) décrit aussi des dispositifs de reconcentration du même genre utilisés pour les acides dilués provenant du raffinage du pétrole et dont nous parlerons plus loin.

La Société des Evaporateurs Kestner (2) est parvenue à moderniser cette concentration et à y appliquer les méthodes qui se sont montrées si efficaces dans d'autres domaines, grâce à l'emploi de métaux spéciaux résistant aux acides et permettant par leurs qualités physiques une construction normale.

---

(1) Edition de 1916, t. 2, p. 1160 et suivantes.

(2) Conférence de M. Serve-Briquet, *Congrès de la Papeterie de Grenoble* 1924.

L'appareil comprend essentiellement (fig. 78) une série d'évaporateurs composés chacun d'une chambre de vapeur en acier E contenant un tube central en métal spécial T dans lequel circule l'acide à reconcentrer.

Ces évaporateurs sont disposés verticalement autour de séparateurs S dont on verra le rôle tout à l'heure.

Ces différents séparateurs sont réunis à un condenseur C et à une pompe à vide.

Tous les tubes des évaporateurs plongent dans une série de

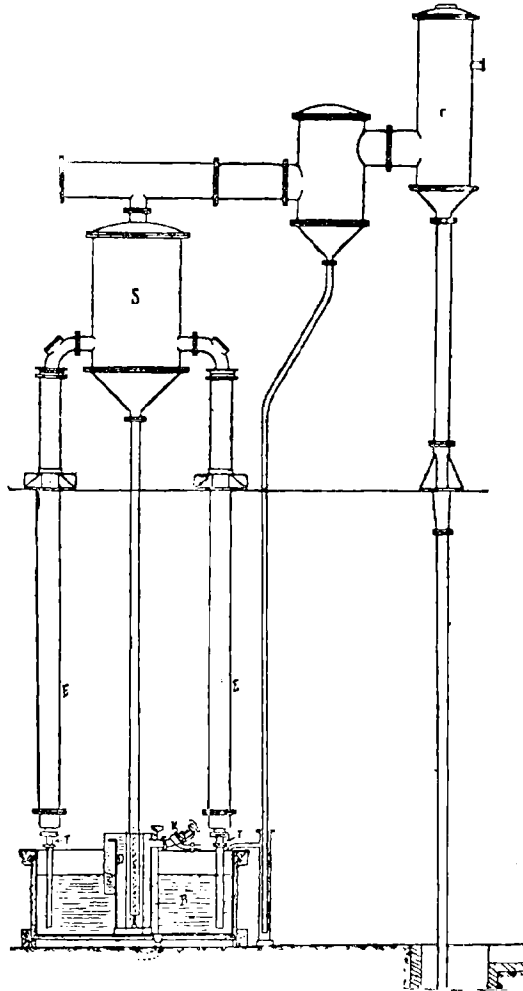


Fig. 78. — Appareil Kestner de reconcentration des acides sulfuriques dilués.

bacs tels que B, disposés à la partie inférieure de l'atelier. L'appareil fonctionne de la manière suivante :

Le liquide faible étant amené d'une façon continue dans les bacs de circulation B, est aspiré dans les tubes d'évaporation T. Pendant son élévation il est chauffé par la vapeur, amené dans la chambre de chauffage E et entre en ébullition. La vapeur produite par cette ébullition augmente rapidement de volume et de vitesse et entraîne le liquide le long des parois, en réalisant le phénomène du grimpage en couche mince.

La séparation presque complète du liquide et de sa vapeur s'achève dans le séparateur S. Le liquide en partie concentré retombe dans un barillet D se trouvant dans le bac de circulation tandis que la vapeur d'évaporation est dirigée vers le condenseur.

Tant que la concentration est insuffisante le liquide passe du barillet dans le bac; dans le cas contraire une valve de réglage K disposée près du barillet permet de l'envoyer au bac de réserve. En marche normale la valve d'amenée d'acide faible et la valve K de sortie d'acide reconcentré sont réglées une fois pour toutes.

Ce procédé présente les avantages suivants: Rendement thermique élevé; suppression des incrustations; encombrement restreint; main-d'œuvre réduite; suppression des pertes d'acide et des émanations de vapeurs acides nuisibles au voisinage.

W. Miersch, la Chem. Fab: G. de Lohmen et H. von Wenck (D. R. P. 359.300 du 4.4.1918) s'adressant plutôt aux acides résiduaux des industries des explosifs et des colorants les font couler dans une tour disposée en déflegmateur, garnie de matériaux réfractaires aux acides. On injecte pendant la concentration de la vapeur surchauffée et la tour reçoit également les gaz provenant d'une chaudière de concentration proprement dite. Cette tour donne de l'acide à 60° B. On peut placer tout le système sous vide.

Brooke (E. P. 120.951 du 18.11.1917) reconcentre les liquides acides résiduaux de la fabrication des explosifs par chauffage dans des vases en poterie ou en fonte émaillée, par serpentins ou enveloppes de vapeur, ces récipients étant placés en série.

J. W. Parkes (1) décrit aussi une concentration en cascades employée pour la reconcentration des acides résiduaux des opérations de nitration à la British Dyes Ltd.

---

(1) Edition anglaise de Lunge 1924, t. III. *The Concentration of Sulphuric Acid*, p. 307.

## PURIFICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE PAR DES MOYENS CHIMIQUES

La nature des impuretés dissoutes et qu'il convient d'éliminer, varie avec l'origine et la destination de l'acide.

D'après Feigensohn (1) l'acide pour accumulateurs doit remplir les conditions suivantes:

1° Etre limpide et incolore et ne sentir ni l'acide sulfureux ni l'hydrogène sulfuré.

2° Ne renfermer aucun métal lourd; ne donner aucun précipité avec une solution diluée de ferrocyanure ou de ferricyanure de potassium, mais au plus, une légère coloration; ne donner aucun précipité sous l'action de l'hydrogène sulfuré, ni, après saturation par l'ammoniaque, par addition de sulfhydrate d'ammonium.

3° Etre exempt des combinaisons du chlore.

4° Etre exempt d'oxydes supérieurs de l'azote.

5° Etre exempt d'ammoniaque.

Molinari (2) indique que les substances suivantes sont nuisibles dans l'acide pour accumulateurs: Fer, chlore, azote, arsenic, antimoine, bismuth, cadmium, cuivre étain et matières organiques. La tolérance pour le fer serait de 0,1 % de  $\text{SO}_4\text{H}^2$ ; pour le chlore 0,02; pour l'azote 0,1 %.

Les acides destinés à la fabrication des produits alimentaires et pharmaceutiques doivent être exempts de produits nitreux, d'arsenic, de plomb, d'antimoine et en général de tous métaux pouvant être décelés par la suite dans les produits fabriqués. Certaines réglementations légales, particulièrement aux Etats-Unis, sont très sévères sur ce point.

Certaines fabrications de produits organiques exigent de l'acide sulfurique techniquement pur.

Les acides destinés à la fabrication de certains explosifs doivent être exempts de plomb.

Certains décapages nécessitent de l'acide ne contenant que de très faibles doses d'arsenic (0,002 % maximum) et dans tous les cas exempts de mercure.

---

(1) *Moniteur scientifique Quesneville*, 1908, février.

(2) *Chimie générale et industrielle*, T. I, p. 449.

Dans certains procédés de fabrication de soie artificielle on emploie l'acide sulfurique comme coagulant; l'arsenic est gênant pour cet emploi.

Pour l'épauillage de la laine et l'épuration des pétroles et des carbures, l'acide sulfurique ne doit pas contenir de produits nitreux.

L'arsenic et le fer existant dans l'acide sulfurique employé pour la fabrication du sulfate d'ammoniaque récupéré des gaz de distillation de houille ou d'os, produisent dans le produit fini des colorations qui le déprécient pour la vente.

Les doses d'impuretés qui peuvent être en solution dans l'acide sulfurique varient non seulement avec la qualité des matières premières et les soins apportés à la fabrication mais aussi avec sa concentration. Les variations de la *solubilité du sulfate de plomb dans l'acide sulfurique* suivant la concentration sont bien connues. A. Ditz et Kanhauser (1) ont apporté quelques précisions sur ce point pour les acides concentrés:

Teneur en  $\text{SO}_4\text{H}^2$  % Solubilité % Teneur en  $\text{SO}_4\text{H}^2$  % Solubilité %

%	—	(oléums)	—
91.27	0.047	100.01	4.21
93.78	0.063	100.20	3.97
96.04	0.147	100.50	3.62
97.01	0.210	101.13	3.54
98.11	0.540	101.45	3.78
98.37	0.700	102.50	6.00
98.63	1.290	103.40	7.22
98,94	1.340	105.05	7.23
99.52	2.510		

La courbe de solubilité présente donc deux points intéressants, l'un correspondant à un acide de teneur voisine de 98 % de  $\text{SO}_4\text{H}^2$  (accroissement de la solubilité) et l'autre à une teneur de 100 % (maximum de solubilité).

La solubilité de l'anhydride sulfureux dans l'acide sulfurique a été étudiée par F. D. Miles et J. Fentou (2) qui ont complété sur ce point les études antérieures de Kolb et Dunn. Voici

(1) *Zeits. Anorg. Chemie*, 1916, T. 98, p. 128.

(2) *Tr. chem. Soc.*, T. 417, 1920, p. 59.

les résultats qui se rapportent à la température de 20° et ramenés à la pression de 760 m/m.

SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> %	SO <sup>2</sup> dissous dans 100 gr d'ac. sulfur.	SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> %	SO <sup>2</sup> dissous dans 100 gr. d'ac. sulfur.
55.1	5.13	88.1	2.9
59.6	4.90	90.8	3.10
61.6	4.82	92.8	3.21
68.9	4.12	93.7	3.27
74.1	3.63	94.0	3.31
78.3	3.23	94.6	3.50
80.2	3.12	95.5	3.69
82.5	2.99	95.6	3.77
84.2	2.88	96.5	3.83
85.3	2.83	98.0	3.98
85.8	2.80	98.5	4.03
86.5	2.82		

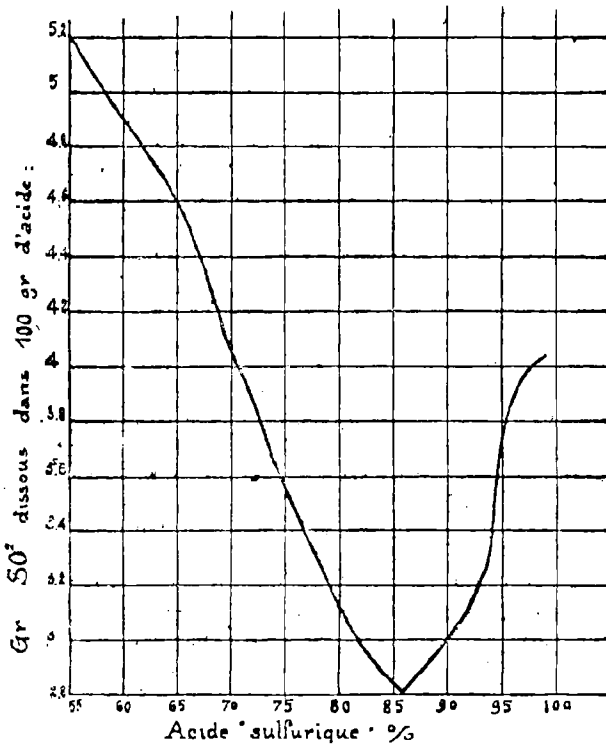


Fig. 79. — Variation de la solubilité de SO<sup>2</sup> dans l'acide sulfurique en fonction de la concentration à la température de 20°C. et à la pression de 760 m/m.

Traduits dans le graphique de la figure 79 ces chiffres montrent que la solubilité est minimum dans l'acide à 86 ° et les auteurs rappellent que l'hydrate  $\text{SO}^4\text{H}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$  contient 84.5 % de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  et que c'est aussi dans le voisinage de ce point que la température de fusion et d'autres propriétés physiques de l'acide sulfurique passent par des valeurs critiques.

Dans l'acide à 95.6 % de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  la solubilité est la suivante en fonction de la température :

T.	$\text{SO}^2$ %
—	—
11.1	5.18
17.2	4.45
26.9	3.05
42.0	3.02
50.9	1.50
62.3	1.14
84.3	0.72

M. Matthes et P. Schütz (1) à propos de l'influence de la présence de l'acide sulfureux dans les bains de filature de la viscose donnent les renseignements suivants sur la solubilité de l'anhydride sulfureux dans l'acide sulfurique :

Acide sulfurique à 10 % : 28,2 gr.  $\text{SO}^2$  par kg. d'acide.  
 — 20 % : 24,3 — — —

L'acide sulfureux est retenu pendant un temps assez prolongé par les différentes solutions. En ce qui concerne l'acide sulfurique à 10 % il fut trouvé qu'un barbotage de 75 minutes ne réussit pas à éliminer  $\text{SO}^2$  dissous. Voici des résultats s'appliquant à l'acide sulfurique à 10 % saturé de  $\text{SO}^2$ , chauffé à 50° C.

Durée du chauffage	Teneur en $\text{SO}^2$	
	sans agitation	avec agitation
Origine	2.82 %	2.82 %
15 minutes	2.21	1.25
30 —	1.51	0.61
45 —	1.12	0.32
60 —	0.73	0.16
75 —	0.45	0.08
90 —	0.32	
105 —	0.24	
120 —	0.16	

(1) *Die Kunstseide*, 1925, mai, p. 102.

Les mêmes auteurs ont aussi étudié le processus de l'oxydation de l'acide sulfureux dissous; ils concluent que les pertes résultant de cette oxydation dans les bains de coagulation sont d'une importance tout à fait secondaire.

A. W. Dawidson (1) a repris l'étude de l'acide sulfurique 100 % comme dissolvant. Il a déterminé la solubilité dans l'acide sulfurique des sulfates d'aluminium, de plomb et de zinc en présence de sulfate de sodium et la solubilité relative de sels variés dans le même acide. Ce travail a un but d'investigation purement physico-chimique et nous renvoyons à l'original pour les détails.

D'après P. Parrisch (2), 30 % de l'arsenic du minerai se retrouvent dans l'acide des chambres, 50 % dans l'acide du Glover et 20 % dans les résidus du grillage.

L'arsenic existe dans l'acide des chambres à l'état de  $As^2O^3$  et  $As^2O^5$ .

Bien qu'intéressant plus particulièrement le procédé de contact nous croyons utile de mentionner ici les études de Schwers (3) et P. Smellie (4) sur la tension de vapeur de l'anhydride arsénieux en solution dans l'acide sulfurique. D'après Schwers, à 59°4 C et 760 m/m de pression la tension de vapeur de l'anhydride arsénieux en solution dans l'acide sulfurique de  $D=1,84$ , à raison de 0,015 % est légèrement supérieure à 0,00001 m/m. de mercure. La quantité d'acide arsénieux qu'entraîne un courant de gaz qui peut se mettre en équilibre avec l'acide est proportionnelle à la teneur en anhydride arsénieux de l'acide sulfurique toutes choses égales d'ailleurs.

P. Smellie a refait les essais de Schwers et trouvé que la méthode employée par celui-ci donne des chiffres trop faibles, les dosages étant faussés par la présence d'anhydride sulfureux.

En se mettant à l'abri de cette cause d'erreur P. Smellie a trouvé les valeurs suivantes :

Concentration en $As^2O^3$ .....	0,015 %	0,015 %	0,015 %
Température moyenne.....	59°8	59°8	64°
Températures extrêmes .....	59°1-60°4	59°1-60°4	62-68°
Tension de vapeur en m/m. de mercure .....	$2,7 \times 10^{-7}$	$4,0 \times 10^{-7}$	$9,0 \times 10^{-7}$

(1) *The Journ. of the Amer. Chem. Soc.*, T. 47, 1925, N° 4, p. 968.

(2) *J. of Gas Lighting*, 1916, p. 535 et Edition anglaise de Lunge, par W. Wyld, T. II, p. 337.

(3) *J. of the Soc. Chem. Ind.*, du 16-2-1920, p. 33 T.

(4) *Chemistry & Industry*, du 7-12-1923.



L'acide provenant du grillage des blends peut dans certaines circonstances contenir des quantités anormales de zinc. A. Hoffmann (1) a signalé un cas où l'acide de première chambre concentré à 97,1-97,5 % de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , clair à la sortie de l'appareil, laissait précipiter par le refroidissement lent des flocons blancs cristallins rendant l'acide invendable. Ces cristallisations étaient constituées par un sulfate acide de zinc répondant à la formule  $\text{SO}^4\text{Zn} \cdot 3 \text{SO}^4\text{H}^2$ .

**Séparation de l'arsenic.** — L'exposé de l'édition de 1916 de Lunge a été sommairement complété dans l'édition anglaise publiée par W. Wyld en 1924.

La séparation de l'arsenic de l'acide sulfurique s'effectue soit par précipitation du métal à l'état de sulfure d'arsenic par l'hydrogène sulfuré ou les sulfures solubles, soit par entraînement à l'état de chlorure.

La préparation de l'hydrogène sulfuré se faisait autrefois exclusivement par l'action de l'acide sulfurique sur le mono-sulfure de fer, celui-ci pouvant être obtenu assez facilement comme produit résiduaire de la métallurgie de l'antimoine ou même par fusion de pyrite avec de la mitraille de fer. De nouveaux procédés de production de l'hydrogène sulfuré ont été utilisés industriellement ou signalés.

H. R. Heuley (2) envisage deux méthodes : 1° la distillation des huiles avec du soufre, procédé utilisé autrefois pour la fabrication de l'asphalte ; 2° la réaction de l'acide sulfurique sur la matte de cuivre à bas titre.

La distillation du soufre avec des huiles se fait très lentement et à une température de 150-200° C. Lorsque l'on fait l'opération pour hydrogène sulfuré, il faut utiliser des huiles ayant des propriétés physiques bien déterminées. Si l'on peut supporter la production d'un résidu cokéfié au lieu d'asphalte on peut pousser la quantité de soufre jusque 50 % du poids de l'huile, le rendement du soufre en hydrogène sulfuré n'excède pas 80 % du chiffre théorique.

Les mattes s'attaquent différemment suivant la façon dont elles ont été produites et en particulier suivant le fondant avec lequel elles ont été obtenues. L'attaque se fait dans un appareil cylindrique rotatif supporté par des pivots. Les tuyaux d'introduction d'acide et de sortie de gaz pénètrent axialement au tra-

(1) *Zeits. f. angew. Chem.*, 1910, N° 35, p. 1672.

(2) *Chem. & Metall Eng.*, 20 avril 1921.

vers des calfats. Les résidus sont évacués périodiquement par une ouverture placée sur la paroi cylindrique.

J. C. Mac Leod (D.R.P. 356.048 du 24.8.1919; E.P. 158.288 du 31.7.1919) réduit à l'état d'hydrogène sulfuré les anhydrides sulfureux et sulfurique contenus dans le gaz de grillage par un procédé dans lequel la zone charbonneuse incandescente où se produit la réduction est maintenue à la température voulue uniquement par la combustion de la matière carbonée avec l'oxygène contenu dans les gaz ou ajouté à ceux-ci en proportion convenablement réglée. Le procédé est continu et l'hydrogène nécessaire est produit à partir de l'humidité des gaz ou de celle qu'on y ajoute ou à partir des matières carbonées.

A. Vila (1) a fait connaître que la vapeur d'acide sulfurique mélangée d'hydrogène passée sur de la silice chauffée à 700-900° est réduite quantitativement en hydrogène sulfuré.

*Traitement de l'acide.* — F. Schmidt (2) a établi que l'action décomposante de l'eau, de l'alcool et de l'acide chlorhydrique dilué sur le sulfure d'arsenic est prévenue par la présence de petites quantités d'hydrogène sulfuré.

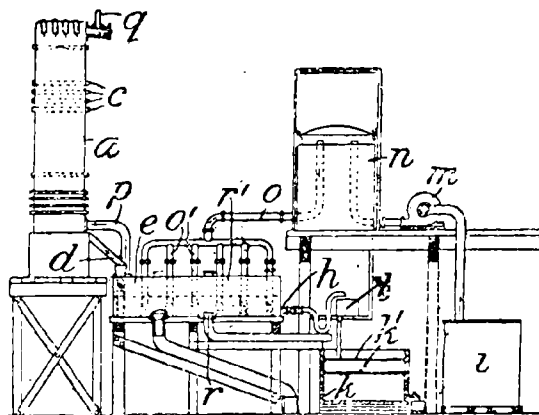


Fig. 80. — Appareil G.-E. Clark pour la purification de l'acide sulfurique par l'hydrogène sulfuré.

The United Alkali Co et A. E. Wareing (E. P. 126.714 du 22.2.1917) chauffent l'acide sulfurique vers 70°, le traitent par l'hydrogène sulfuré et agitent ensuite avec un hydrocarbure liquide, huile de paraffine par exemple. On en emploie de 2 à 11 litres par tonne d'acide. La séparation se fait ensuite

(1) *Comptes rendus*, 1924, T. 179, p. 1163.

(2) *Archiv. Pharm.*, 1917, p. 255.

dans un bassin dans lequel remonte une écume contenant le sulfure d'arsenic que l'on sépare mécaniquement. Cette écume est lavée et ensuite traitée pour la récupération de l'arsenic.

G. E. Clark (E. P. n° 144.869 du 29.5.1919) décrit un appareillage pour la séparation de l'arsenic par l'hydrogène sulfuré. L'acide ruisselle en zig-zag dans une tour *a* (fig. 80) contenant des plateaux *c* puis se rend par *d* dans un réservoir clos *e* où arrive l'hydrogène sulfuré et s'écoule une fois purifié dans les récipients *h* et *h*<sub>1</sub>. Le gaz du générateur *l* est envoyé sous pression (*m*, *n*) par le tuyau *o* dans l'acide du réservoir *e* où il barbotte et de là se rend par *p* dans la tour *a* où il effectue un traitement préliminaire de l'acide frais.

D'après G. K. Davis (E. P. 146.598 de 1919) l'acide sulfurique jusqu'au poids spécifique 1.750 est désarsénifié par traitement avec l'hydrogène sulfuré dans des conditions telles que l'acide même n'est pas attaqué, c'est-à-dire que l'acide est simplement imprégné par le gaz; l'opération s'effectue dans un appareil spécial à une température ne dépassant pas 18° C. Le précipité est rapidement séparé par un filtre à vide ou à pression. On évite ainsi la décomposition de l'acide par l'hydrogène sulfuré et la dissolution du sulfure d'arsenic par l'anhydride sulfureux.

D'après T. S. Moore (1) on peut désarsénifier l'acide sulfurique à 80 % et même à 95 % à condition d'avoir un excès d'hydrogène sulfuré en fin d'opération. Tant que l'acide sulfurique est saturé d'hydrogène sulfuré il ne réagit pas avec le sulfure d'arsenic, mais dès que l'hydrogène sulfuré est détruit l'acide s'enrichit d'arsenic en une proportion qui dépend de sa concentration.

W. Wyld (*loc. cit.* p. 360) décrit un appareil de traitement de l'acide sulfurique par l'hydrogène sulfuré constitué par un cylindre en plusieurs éléments placé horizontalement, analogue aux laveurs des usines à gaz et dans l'intérieur duquel tourne un arbre muni de bras agitateurs qui trempent dans l'acide sulfurique. Celui-ci coule en sens inverse de la direction de l'hydrogène sulfuré et passe d'un élément à l'autre par trop plein.

D'après la Rhenania Verein Chem. Fab. A.G. et F. Prohahn (D.R.P. 404.928 du 4.2.1923) l'acide impur contenant de l'arsenic et du mercure est traité par l'hydrogène sulfuré et les sulfures précipités sont débarrassés du soufre libre et de l'acide arsénieux par des réactifs convenables. On peut utiliser dans ce

---

(1) *J. Soc. Chem. Ind.*, 1919, p. 399 T.

but le sulfhydrate de calcium et la solution obtenue peut être acidifiée pour former de l'hydrogène sulfuré pour le traitement de nouvelles doses d'acide. Le sulfure précipité est mélangé à de l'hydroxyde de calcium ou de l'oxyde ferrique et soumis à la distillation pour la récupération de l'arsenic.

Le précipité de sulfure d'arsenic retient une grande quantité d'acide sulfurique; il ne contient après égouttage que 10 à 15 %  $As^2S^3$ , le reste étant de l'acide. Gordon (E.P. 209.350 du 16.4.1923) facilite la séparation du sulfure arsénieux de l'acide en ajoutant une quantité relativement petite (3 %) d'une substance organique, benzine, pétrole, paraffine ou autre huile minérale, toluène, sulfure de carbone, crésol, goudron, huile, chloroforme ou térébenthine par exemple. Le choix du liquide organique dépend de la substance à traiter et se fait après un essai préliminaire. La boue traitée est alors passée sur filtre à vide et on récupère ainsi 90 % de l'acide non dilué. On peut pousser plus loin la récupération en faisant un nouveau traitement à l'eau. Le précipité de sulfure d'arsenic peut servir à produire l'acide arsénieux par grillage.

L'appareil de la Société de Représentations Industrielles est un filtre à cylindres de pierres poreuses Schuler et à sable de quartz pour faciliter la séparation de l'acide purifié; il existe une ouverture latérale par laquelle on fait sortir de temps en temps le limon d'arsenic; un tuyau de plomb est introduit dans le fond de l'appareil et il est fermé par un bouchon en caoutchouc qu'un dispositif spécial empêche de tomber. Lorsqu'on veut changer le sable ou nettoyer le fond des cylindres on ouvre ce tuyau et au moyen d'une chasse d'eau on déplace le sable et lave les cylindres.

W. Wyld (*loc. cit.* p. 355) donne la composition suivante pour le sulfure d'arsenic :

Humidité .....	10.3 %
Acide libre .....	8.0 —
$As^2S^3$ .....	48.0 à 56.0 —
Soufre libre .....	30.0 à 38.0 —
Insoluble .....	1.5 —

Le procédé de séparation de l'arsenic à l'état de trichlorure qui a fait l'objet de très nombreux brevets, en particulier en Allemagne et en Angleterre, ne paraît pas avoir pris de développement.

On a fait connaître différents procédés qui permettent d'employer sans purification préalable l'acide sulfurique arsenical à la fabrication du sulfate d'ammoniaque.

P. Barberousse (1) emploie pour cela la « créosote de houille » qui a la propriété de surnager le bain de saturation, d'agglomérer les écumes de sulfure d'arsenic formées et d'en faciliter l'enlèvement. Toutes les « créosotes de houille » qu'elles soient à naphthaline ou à anthracène conviennent; il est cependant intéressant qu'elles ne distillent pas au-dessous de 150° pour éviter leur volatilisation et le danger d'incendie.

Parrish (2) travaille aussi avec une couche d'huile ou d'anthracène à la surface de l'acide dans le saturateur. Il emploie aussi un saturateur clos avec dispositif d'écumage automatique; le sulfure d'arsenic est alors éliminé continuellement avec la matière goudronneuse sans employer d'huile. Enfin il propose encore de précipiter l'arsenic de l'acide par le gaz résiduaire du saturateur qui contient de l'hydrogène sulfuré; il décrit pour cela un appareil continu.

**Séparation du sélénium.** — Il n'y a à signaler pour ce corps qu'une étude de E. B. Bengel (3) sur la réduction de l'acide sélénique. Cet acide considéré jusqu'à présent comme n'étant pas décomposé par l'hydrogène sulfuré est en réalité réduit; la vitesse de réduction augmente avec la température et avec la concentration en acide sélénique. La réaction est assez complexe; la réduction donne d'abord  $H^2O$ , Se et S, ces deux derniers pouvant à leur tour réduire l'acide sélénique. Le sélénium réduit l'acide sélénique à toutes températures et à toutes concentrations, d'autant plus rapidement que la température est plus élevée; 68° pour une solution à 94.2 % et 190° pour une solution à 40 %.  $SO^2$  peut également réduire l'acide sélénique complètement si la solution est suffisamment diluée; en solution concentrée la réduction s'arrête à partir d'une certaine teneur en  $SO^4H^2$ . La réduction de l'acide sélénique par l'hydrogène sulfuré commence déjà à — 10°.

**Séparation du fer.** — Molinari (*loc. cit.* T. I, page 448) indique le procédé suivant: On dilue l'acide à 65.5° B. avec le

---

(1) *Bulletin des anciens élèves de l'I. D. N.*, décembre 1912, p. 1.

(2) *J. gas Lighting*, 1916, p. 134. *J. Soc. Chem. Ind.*, 1916, p. 535, W. Wylid (*loc. cit.*), p. 339.

(3) *Amer. Chem. Soc.*, 1917, T. 39, p. 2171.

double de son poids d'eau puis on y ajoute une solution aqueuse concentrée de ferrocyanure de potassium (environ 4 kg de ferrocyanure pour 1.000 k. d'acide concentré); on laisse reposer et décante ou filtre sur tissu d'amiante.

**Elimination des produits nitreux.** — La dénitrification de l'acide sulfurique et sa décoloration consécutive peut s'imposer non seulement pour l'acide provenant directement des chambres mais aussi pour l'acide résiduaire de certaines opérations, nitrations organiques par exemple.

Les *Farbentfabriken Fr. Bayer et C<sup>o</sup>* (D.R.P. 297.902 du 11.7.1916) font d'abord un soufflage à l'air puis un traitement par du gaz contenant de l'acide sulfureux. Par exemple, dans une chaudière plombée ou briquetée de 15 m<sup>3</sup> on coule 15.000 k. d'acide résiduaire à 60° B. et en faisant barbotter de l'air on dilue à 54° B. soit avec de l'eau, soit avec des acides résiduaire plus faibles. On chauffe lentement par serpentins à vapeur et en faisant passer de l'air on déplace les produits nitreux qu'après séparation des corps organiques volatils, on peut condenser dans un système de tours sous forme d'acide nitrique à 36-40° B. L'acide sulfurique à 80° C. ainsi préalablement dénitré mais contenant encore de 0,2 à 0,3 % de sulfate de nitrosyle est coulé dans une tour en plomb garnie dans laquelle on introduit par le bas des gaz sulfureux de grillage ou d'autre origine. Les gaz nitreux sortant de la tour qui contiennent aussi de faibles quantités d'acide sulfureux, sont dirigés dans un système de chambres de plomb. On arrive ainsi à récupérer 90 % des produits nitreux contenus dans l'acide initial sous forme d'acide nitrique et 7 à 8 % à l'état d'oxydes d'azote utilisables dans une chambre de plomb.

K. Rosenstand-Wöldike (1) rappelle que l'acide sulfurique nitreux en présence de sels ferreux prend une coloration brune plus ou moins foncée. On peut décolorer cet acide dans les récipients d'expédition soit par les peroxydes de plomb ou de baryum qui donnent des sulfates insolubles déposant assez facilement, soit plus simplement par addition d'eau oxygénée à 30 %. Il est évident que ce traitement ne dénitrifie pas l'acide mais amène les produits nitreux à l'état d'acide nitrique qui ne colore pas l'acide en présence de sels ferriques; ce n'est donc qu'un tour de main pour rendre vendable un acide coloré du

---

(1) *Chemiker Zeitung*, 1920, N° 40, p. 225.

fait de la présence de produits nitreux. On peut aussi par ce moyen décolorer l'acide teinté par des matières organiques.

La B.A.S.F., W. Wild et Ch. Beck (D. R. P. 411.103 du 13.10.1923) proposent de dénitrifier l'acide sulfurique concentré en le chauffant avec des substances carbonées (bois, cellulose, lignite, résidu de distillation du goudron, coke, etc...).

**Blanchiment de l'acide sulfurique.** — W. C. Lewhard, J. R. Dufford et A. Hough (U.S.P. 1.534.226 du 21.4.1925) font passer un courant électrique dans l'acide contenant des matières organiques et font intervenir un faible pourcentage de composés de manganèse.

**Régénération de divers acides résiduaux.** — Nous avons déjà traité de la reconcentration des acides dilués et de la dénitrification des acides provenant des nitrations. Il nous reste à parler des acides résiduaux de la purification des pétroles, benzols et carburants divers. Le traitement de ces sous-produits est un problème particulièrement difficile de l'industrie des huiles minérales.

L'acide résiduaire est un mélange de matières asphaltiques, d'éthers sulfuriques, d'acides sulfoniques, de sulfones et d'autres dérivés sulfurés des hydrocarbures, d'acide sulfureux et d'un excès d'acide sulfurique. Avant d'aborder la description des nouveaux procédés proposés pour leur traitement nous rappellerons que celui-ci se fait en général suivant deux méthodes distinctes: 1° la dilution par l'eau qui sépare l'acide de la partie huileuse; après décantation on sépare l'huile que l'on transforme en briquettes ou que l'on brûle telle quelle; 2° le chauffage par la vapeur des acides résiduaux dans des récipients plombés. La plus grande partie du constituant organique se sépare sous forme de coke d'acide noir. Après refroidissement on évacue l'acide et on lave le coke; celui-ci est ensuite brûlé. L'acide peut être reconcentré ou employé à la fabrication de superphosphates, de sulfate de soude, de sulfate de fer. Les détails du traitement varient beaucoup avec la nature des produits que l'acide a purifié.

Coster van Voorhnt (E.P. 122.363, 1915; D.R.P. 292.728) introduit les acides résiduaux du raffinage du pétrole après dilution avec de l'eau à environ 54° B. dans un autoclave plombé à enveloppe de vapeur; il y comprime de l'acide carbo-vapeur pour faire monter la pression à 10 atm. que l'on maintient jusqu'à 7 atm. Il chauffe ensuite par l'enveloppe de

tient deux heures. A ce moment l'acide s'est séparé des substances goudroneuses sans formation d'anhydride sulfureux; on décante. L'acide carbonique est lavé pour être réutilisé.

Bühler (D.R.P. 287.555) chauffe l'acide résiduaire à 273° et plus par des gaz exempts d'oxygène. Un tambour tournant en plongeant dans l'acide ramasse le coke formé qui est décollé ensuite par un racloir pour être utilisé.

Still (D.R.P. 291.775) rend l'acide plus fluide en le chauffant par de la vapeur à haute pression ou en soufflant un gaz chaud également à haute pression. Il y a séparation de l'acide sulfurique et d'un résidu en grains et dégagement de substances volatiles qui sont entraînées avec l'excès de vapeur ou de gaz.

Blowski (U.S.P. 1.186.573 de 1916) dilue l'acide avec de l'eau pour séparer la matière goudroneuse et distille ensuite rapidement pour diminuer la réduction de l'acide sulfurique par les matières organiques.

Slater (U.S.P. 1.263.953 du 23.4.1918) dilue l'acide boueux avec de l'acide faible, sépare et fait couler en contre-courant du gaz chaud provenant d'une concentration d'acide. On oxyde ainsi les impuretés de l'acide dilué. Les gaz sont lavés pour fournir l'acide faible nécessaire à la dilution initiale.

Grayson (E.P. 132.387 du 31.10.1918) chauffe l'acide récupéré des résidus du raffinage des huiles carburées avec 5 à 10 % de brai de goudron de houille ou avec du gaz à 170-240° C.

Turner et Davidson (E.P. 131.512 du 1.11.1918) préconisent un procédé analogue.

On peut récupérer, par chauffage, sous forme d'anhydride sulfureux 90 % du soufre des acides résiduaires du raffinage des huiles de graissage; il faut une température moins élevée pour assurer la décomposition; il se forme moins de brai et l'anhydride sulfureux contient moins d'acide sulfurique que si on mélange à ces résidus ceux du raffinage des huiles comestibles (d'après Kolbe (1)).

Heckenbleikner et la Chemical Construction Co (U.S.P. 1.195.075, 1.264.509 et 1.264.182) décrivent un appareil pour concentrer l'acide boueux à 66° B. et séparer en même temps les boues. L'opération se fait en deux temps: 1° concentration à 57°-60° B., séparation de la majeure partie des boues; 2° concentration à 66° B. On commence par une dilution; l'acide boueux faible est coulé dans une tour en contre-courant d'air

---

(1) *Petrol Rev.*, 1919, p. 837.



chauffé à 600-650° C. L'acide ayant subi cette première concentration est refroidi, décanté et séparé des boues après un repos d'un ou deux jours. La seconde concentration se fait dans une tour analogue à la première.

Hechenbleikner, Gilchrist et la Chemical Construction Co° (U.S.P. 1.310.078 du 15.7.1919) décrivent un four continu pour la distillation fractionnée des acides boueux qui sont coulés dans une sorte de gazogène; les matières organiques seraient gazéifiées dans la zone supérieure moins chaude; les gaz en provenant sont aspirés dans un collecteur spécial; l'acide sulfurique distille dans la partie plus chaude et est aspiré également dans un collecteur particulier.

Baskerville (1) a indiqué un moyen de récupérer les constituants asphaltiques des acides résiduaires du raffinage des pétroles basé sur un chauffage avec de l'acide sulfurique concentré. Il se produit ensuite une séparation en trois couches: huile au-dessus, acide sulfurique au fond; la couche intermédiaire est une pâte liquide à la température réalisée, retenant 15 à 25 % de  $\text{SO}_3\text{H}^2$ . Après lavage à l'eau et mélange avec de la chaux cette pâte peut être utilisée comme succédané de l'asphalte.

Dans certaines usines on récupère l'acide résiduaire du raffinage des pétroles par dilution à 35° B., première concentration pour remonter à 40° B., séparation de la plus grande partie du goudron puis re-concentration définitive en passant d'abord dans des cascades en plomb puis dans des capsules en vitréosil.

La Phoenix A.G. (D.R.P. 289.162 et 289.524) prépare une solution concentrée de sulfate d'ammoniaque et un produit goudronneux exempt d'acide en mélangeant les acides résiduaires de la fabrication du benzol avec de l'eau ammoniacale, de l'huile de goudron ou du goudron de houille; ou bien elle ajoute l'eau ammoniacale contenant un peu de chlorure au mélange d'acide résiduaire et d'huile de goudron et y envoie un courant de vapeur. Il se produit un grand dégagement de vapeur qui entraîne du benzol, des homologues et de l'acide chlorhydrique que l'on récupère.

Stephenson (E.P. 152.054 du 2.5.1919) se contente de chauffer les acides boueux provenant de l'épuration du benzol par une injection directe de vapeur.

La British Dyes, S. Furner et H. Deau (E.P. 127.039) traitent les acides résiduaires de la fabrication des explosifs avec de

---

(1) *J. Ind. Eng. Chem.*, 1920, p. 30.

la mitraille de fer pour les neutraliser et réduire les composés nitrés.

La récupération (1) des acides résiduaire de la fabrication de l'acide picrique s'opère en deux temps : 1° concentration en cascades jusque 56-58° D. B.; refroidissement, séparation de l'acide picrique; 2° concentration jusqu'au degré convenable pour le remploi en fabrication.

Laube et Menges (D.R.P. 372.108 du 3.3.1921) traitent les acides résiduaire de la purification du benzol par l'eau et l'huile. Le mélange est chauffé au-dessus de la température qui correspond à celle réalisée au coulage simultané des différents liquides de lavage par la chaleur de réaction de l'huile surchauffée avec l'acide sulfurique.

E. Benesch (D.R.P. 388.467 du 29.4.1922) traite les acides de raffinage en vue de récupérer l'acide concentré et les résines qu'ils contiennent. Après mélange avec un corps neutre (sciures, silice, sable, etc.), on soumet à l'extraction avec un éther ou un mélange d'éthers ou avec des alcools, cétones ou esters, jusqu'à ce qu'il y ait stratification dans le produit extrait.

## FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE PUR

La pureté d'un produit industriel reste toujours relative. La vérification de cet état de pureté est naturellement limitée par la perfection des moyens d'investigation dont dispose le chimiste.

Il faut donc le définir par les doses d'impuretés tolérables suivant les emplois auxquels on destine le produit. Il faut en effet distinguer les produits purs destinés aux usages courants et normaux des laboratoires d'analyse, des produits destinés à des recherches particulièrement délicates (toxicologie par exemple); ces derniers sont généralement préparés au laboratoire même et en partant des produits purs tels que les fournit l'industrie.

En France les conditions auxquelles doivent satisfaire les produits purs ont été fixées par le Congrès de Chimie de 1922. Nous rappelons celles relatives à l'acide sulfurique pur.

---

(1) J. W. Parkes, *The Concentration of Sulphuric Acid*, 1924, p. 305.

*Matières fixes.* — Evaporer 180 gr. d'acide et calciner le résidu; il ne doit pas excéder 0.5 mgr.

*Acide nitrique.* — 5 gr. d'acide dilués dans 5 cc. d'eau sont versés sur 5 cc. de réactif à la diphénylamine; il ne doit pas se manifester de coloration bleue dans la zone de séparation des deux couches.

*Matières réductrices.*  $\text{NO}^2\text{H}.\text{SO}^2$ . — Mélanger 40 gr. d'acide et 60 cc. d'eau, ajouter 0.05 cc. de permanganate de potassium N/10. La coloration doit persister plusieurs minutes.

*Acide chlorhydrique.* — Etendre 40 gr. d'acide avec 25 cc. d'eau et ajouter 1 cc. de nitrate d'argent N/10. Aucun trouble ne doit se produire.

*Plomb.* — Mélanger 20 gr. d'acide et 80 gr. d'alcool à 95 %. Laisser reposer 2 heures. On ne doit observer aucun précipité de sulfate de plomb.

*Métaux lourds.* — Diluer 20 gr. d'acide avec 80 cc. d'eau. Saturer par l'hydrogène sulfuré. Aucune coloration ne doit se produire.

*Sels ammoniacaux.* — Diluer 4 gr. d'acide avec 30 cc. d'eau; alcaliniser par une solution de 5 gr. de soude dans 15 cc. d'eau et ajouter 1 cc. de réactif de Nessler. On peut observer une coloration jaune, mais non rouge brun et aucun précipité.

*Arsenic.* — Traiter 10 gr. d'acide dans l'appareil de Sanger. On ne doit observer aucune coloration du papier au chlorure mercurique.

*Titre.* — L'acide doit renfermer au moins 94 %  $\text{SO}^4\text{H}^2$ .

En Amérique (1) les limites maxima des impuretés pour l'acide sulfurique sont fixées comme suit:

<i>Matière non volatile</i> .....	0.0005	%
<i>Acide nitrique</i> ( $\text{NO}^2\text{H}$ ).....	0.0010	—
<i>Selenium</i> (Se) .....	0.0020	—
<i>Substances oxydables par le permanganate</i> .....	0.0010	—
<i>Acide chlorhydrique</i> .....	0.0003	—
<i>Plomb</i> .....	0.0030	—
<i>Métaux lourds</i> .....	0.0000	—
<i>Sels d'ammonium</i> .....	0.0015	—
<i>Arsenic</i> .....	0.000003	—
<i>Poids spécifique</i> .....	1.84	

(1) B.-L. Murray, *Standards & Texts for Reagentchemicals.*

Collins (1) a proposé pour l'acide sulfurique pur les spécifications suivantes :

*Apparence* : Incolore et exempt de matières en suspension tel et après dilution à 2 N.

*Titre* : Pas moins de 98 %  $\text{SO}^4\text{H}^2$ .

<i>Matière non volatile</i> :	pas plus de 0.0005 %.
<i>Chlorure (Cl)</i> :	pas plus de 0.00006 %.
<i>Nitrate (<math>\text{NO}^3</math>)</i> :	pas plus de 0.0002 %.
<i>Ammonium (<math>\text{NH}^4</math>)</i> :	pas plus de 0.0005 %.
<i>Substances oxydables par <math>\text{MnO}^4\text{K}</math></i> :	pas plus de 0.00005 % sous forme de $\text{SO}^2$ .
<i>Arsenic (As)</i> :	pas plus de 0.000003 %.

En Allemagne on se réfère généralement aux spécifications de E. Merck (2) qui suivent :

*Poids spécifique*. — 1.84 soit 95 à 96 %  $\text{SO}^4\text{H}^2$ .

*Impuretés non volatiles*. — 10 cc. d'acide ne doivent pas donner après évaporation et calcination, de résidu pouvant être pesé.

*Acide nitrique*. — 1 cc. d'acide dilué avec 9 cc. d'eau puis 5 cc. de réactif à la diphénylamine; il ne doit pas se former de zone bleue à la surface de contact.

*Selenium*. — On dissout 0.01 gr. de phosphate de codéine dans 10 c. d'acide; il ne doit se produire aucune coloration verte dans l'espace de trois minutes.

*Impuretés oxydables au permanganate*. — ( $\text{NO}^2\text{H}$ ,  $\text{SO}^2$ ) 15 cc. d'acide dilués avec 60 cc. d'eau, 1 goutte  $\text{MnO}^4\text{K}$  N/10. La coloration rose ne doit pas disparaître dans l'espace de trois minutes.

*Acides halogénés*. — 2 cc. d'acide dilués dans 30 cc. d'eau; pas de modification par l'addition de quelques gouttes de solution de  $\text{NO}^3\text{Ag}$ .

*Plomb*. — 10 cc. d'acide dilué prudemment avec 50 cc. d'alcool (85 %); pas de trouble; pas de séparation de  $\text{SO}^4\text{Pb}$  après deux heures de repos.

(1) *The Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, août 1921.

(2) *Prüfung der Chemischen Reagenzien auf Reinheit*, Darmstadt, 1922.

*Métaux lourds et chaux.* — a) 1 cc. d'acide dilués avec 50 cc. d'eau, saturés d'ammoniaque en excès; quelques gouttes de sulfure d'ammonium et d'oxalate d'ammonium ne doivent produire ni trouble ni coloration verte. b) 20 cc. d'acide dilués dans 100 cc. d'eau; le barbottage de  $\text{SH}_2$  ne doit produire ni coloration ni séparation de précipité.

*Sels ammoniacaux.* — 2 cc. d'acide dilués avec 30 cc. d'eau alcalinisés par KOH pure (1:6) puis additionnés de 10 à 15 gouttes de réactif de Nessler; il peut se produire tout au plus une coloration jaune paille.

*Arsenic.* — Pas de dépôt à l'appareil de Marsh suivant indications de Lungo et Berl (1).

Peu de nouveaux procédés ont été proposés dans ces dernières années pour la fabrication industrielle de l'acide sulfurique chimiquement pur.

La Chemische Fabrik Weissenstein G. (D.R.P. 349.009 du 8.3.1921) produit l'acide sulfurique pur par distillation d'acide sulfurique technique et évaporation superficielle au moyen d'un chauffage interne électrique. On emploie comme éléments chauffants des conducteurs non réfractaires à l'acide disposés à une distance déterminée et constante du niveau du liquide. Pour concentrer le rayonnement calorifique sur la surface du liquide les corps chauffants sont surmontés de réflecteurs en quartz. Dans ce procédé les matières fixes se précipitent sous forme de flocons non compacts, non incrustants et faciles à éliminer en marche.

Le Verein für Chemische & Metallurg. Produktion (B. F. 564.930 du 31.10.1923. E. P. 195.960) fabrique l'acide sulfurique chimiquement pur directement par le procédé des chambres de plomb. Les gaz de grillage sont épurés et lancés dans un système de chambres. De l'une de celles-ci G (fig. 81) les gaz épurés sont conduits à travers un filtre F dans une chambre auxiliaire N. Le filtre F doit retenir les traces éventuelles de plomb, de fer, etc. que pourraient encore contenir les gaz même épurés. Dans la chambre auxiliaire se trouve un montage en forme de tour T exécuté en un matériau résistant à l'acide et garni à l'intérieur d'anneaux de verre. L'élément inférieur est conformé pour servir de vase collecteur de l'acide coulant des pièces superposées et est monté au-dessus du bain d'acide qui se forme

---

(1) *Chemische-technische Untersuchungsmethoden*, 7<sup>e</sup> édition, T. 1, p. 842 et 860.

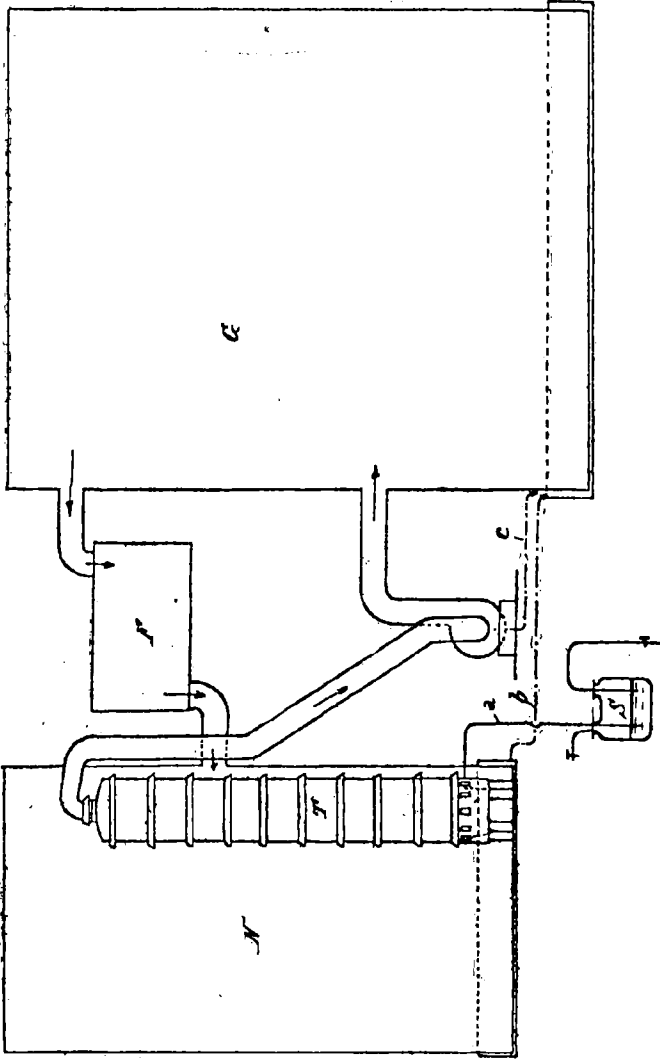


Fig. 81. — Appareillage du Verein für Chemische & Metallurg. Produktion für die Produktion d'acide sulfurique pur dans les chambres de plomb.

dans la cuvette de la chambre N. Le couvercle de la tour comporte une tubulure menant au ventilateur N qui refoule dans la chambre G. Les gaz passent dans le filtre F puis dans la chambre N et par les orifices de l'anneau de base à la tour T pénètrent dans celle-ci. Ils y réagissent en produisant de l'acide sulfurique en assez grande quantité grâce au contact plus actif que provoque le remplissage. L'effet condensateur de ces tours peut encore être accru par l'emploi d'un dispositif de condensation électrostatique. L'acide sulfurique formé s'accumule à la base de la tour et s'évacue par le siphon *a* dans un collecteur en verre S d'où on le soutire. Il ne peut contenir que des impuretés (SO<sup>2</sup> et produits nitreux) faciles à éliminer ultérieurement.

W. Busching (D.R.P. 406.453 du 6.1.1923) produit de l'acide pur en distillant de l'acide concentré qui peut contenir de l'acide arsénieux. Pour éviter l'entraînement de celui-ci dans le distillat on fait passer les vapeurs dans un appareil de rectification où un délegmateur les condense et où l'on rectifie le condensat. L'appareil de rectification doit être aménagé de façon telle que les fractions rectifiées, dont le point d'ébullition est inférieur à 200°, atteignent la partie inférieure de l'appareil mais soient recueillies à part. On arrive ainsi à obtenir que l'acide arsénieux recueilli sous forme de vapeurs à 218° ne pénètre pas dans le liquide de condensation ou de rectification à point d'ébullition plus élevé, mais précipite avec des fractions de rectification plus diluées.

La Société anonyme de produits chimiques de Droogenbosch (E.P. 227.839 du 19.1.1924, B.F. 589.100 du 19.1.1924 demande de D.R.P. 365.022) prépare l'acide sulfurique pur à un degré de concentration quelconque en absorbant dans de l'eau ou de l'acide dilué l'anhydride sulfurique produit par chauffage d'oléum. Cet anhydride ainsi dégagé est transporté aux absorbeurs par des conduits en verre. La condensation et l'absorption sont facilitées en excluant l'air. Les traces d'anhydride sulfureux susceptibles de se trouver dans l'acide sulfurique sont éliminées en créant une certaine agitation, au moyen d'air sec, par exemple.

## SEPTIEME PARTIE

### Concentration de l'acide sulfurique

---

Nous avons déjà examiné dans la sixième partie la reconcentration jusqu'à 55-60° B. des acides faibles résiduaire de diverses industries. Nous ne nous occuperons plus maintenant que de la concentration proprement dite de l'acide des chambres de 50 à 60° B. et de 50 à 66° B. ou plus exactement à 98 % de  $\text{SO}_4\text{H}^2$ , terme auquel doit pratiquement, pour des raisons connues, se limiter la concentration industrielle.

Les énormes besoins d'acide sulfurique concentré que la fabrication des explosifs a créés pendant la guerre ont imposé la construction d'un grand nombre de nouveaux appareils de concentration et aussi la recherche des conditions de leur exploitation plus économique et surtout beaucoup plus intensive que celles dont on se contentait précédemment. Les anciens types d'appareils ont été perfectionnés et de nouveaux ont été inventés. Le travail réalisé dans cette partie de la fabrication de l'acide sulfurique a été considérable.

La conception et l'exploitation rationnelles des appareils de concentration doivent naturellement découler d'un ensemble de données théoriques qui ont été exposées dans les ouvrages classiques mais que nous compléterons pour ce qui a été publié d'intéressant depuis 1916. Nous examinerons ensuite les perfectionnements apportés à l'appareillage et enfin les moyens de traiter les vapeurs acides qui s'échappent des concentrations.

#### CONSIDERATIONS THEORIQUES

L'appréciation d'un système de concentration, le calcul de ses organes (foyer, surface de chauffe ou de réfrigération, etc.) exigent la connaissance de certaines valeurs fondamentales qui ont fait dans ces dernières années, l'objet de travaux nouveaux très importants; quelques-uns de ceux-ci sont déjà signalés dans la dernière édition anglaise du Lunge (1).

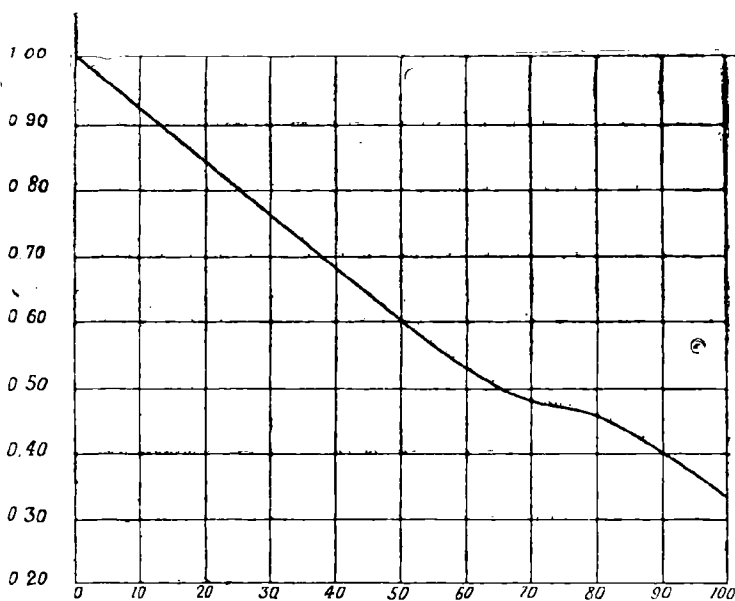
---

(1) J.-W. Parkers *The concentration of sulphuric acid*, Londres 1924.



**Chaleur spécifique de l'acide sulfurique.** — De nouvelles déterminations ont été faites par Pascal et Garnier (1); leurs résultats sont reproduits ci-dessous :

SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup>	H <sup>2</sup> O	Chaleur spécifique à 20° C.
—	—	—
10	90	0.916
14	86	0.903
25	75	0.801
35	65	0.725
42	58	0.670
64	36	0.507
78.44	21.56	0.448
85	15	0.428
93.25	6.75	0.375
96.0	4.0	0.360
100.0	0	0.335



Poids de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> dans 100 kg. de la solution

Fig. 82. — Chaleur spécifique de l'acide sulfurique (grandes calories par kgr. de solution) d'après C. de La Condamine.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, T. 27, 8-17, 1920.

De la Condamine (1) donne un diagramme de la variation de la chaleur spécifique en fonction de la concentration de l'acide sulfurique sans indiquer la source des valeurs qu'il a adoptées pour sa construction. Elles sont reproduites dans la figure 82. Il mentionne aussi sans indication de source la variation de la chaleur spécifique en fonction de la température; voici ses chiffres :

T. ....	16 à 20	22 à 80	22 à 90	22 à 100	22 à 110	22 à 120
C.S. ....	0.3315	0.355	0.356	0.358	0.359	0.360
T. ....	22 à 130	22 à 140	22 à 150	22 à 160	22 à 170	
C.S. ....	0.362	0.365	0.365	0.367	0.370	

Zeisberg (2) donne également en diagramme, les valeurs de nombreux auteurs; les chiffres de Pascal et Garnier lui paraissent les plus corrects et sont représentés en trait plein dans la fig. 83. La ligne en traits coupés donne la moyenne des déterminations publiées.

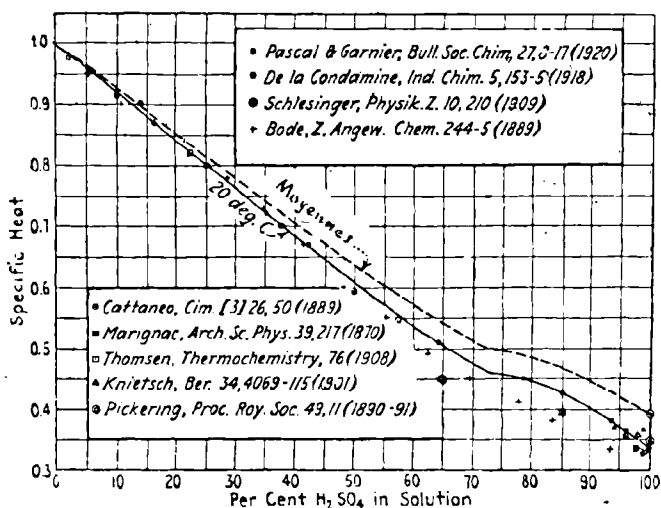


Fig. 83. — Chaleurs spécifiques de l'acide sulfurique en fonction de sa concentration

(1) *L'Industrie Chimique*, 1918 juillet, N° 54, p. 152.

(2) *Chem. & Metall. Eng.* 1922, T. 27, 5 juillet, N° 1, p. 22.

**Point d'ébullition.** — Le diagramme de la fig. 84 donne les points d'ébullition d'après les résultats de Burt et Ferguson que Lunge n'a pas mentionnés bien qu'ils soient antérieurs à la dernière édition allemande, Zeisberg (*loc. cit.*) les considère comme les plus dignes de confiance.

**Tensions de vapeur des solutions d'acide sulfurique.** — Les valeurs les plus connues sont celles de Regnault, de Sorel et de Knietsch. Ces dernières ont été comme on le verra plus loin, qualifiées d'inexactes par Porter qui les a examinées d'une façon critique à l'aide de considérations thermo-dynamiques. Il existe également des déterminations anciennes de Helmholtz (1)

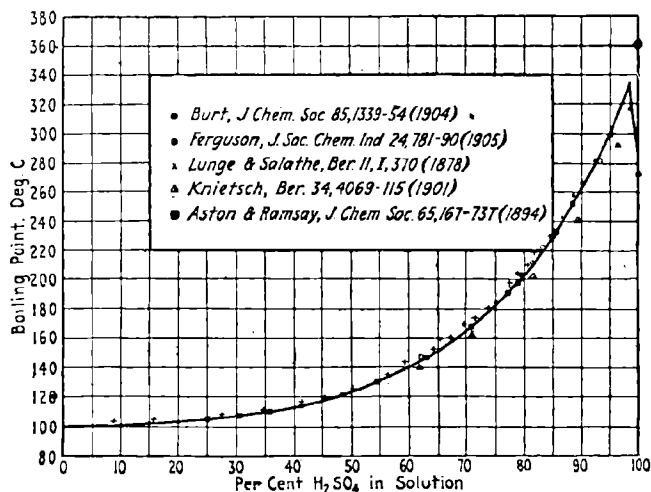


Fig. 84. — Points d'ébullition de l'acide sulfurique en fonction de sa concentration

Brönsted (2) Diesterici (3) et de Briggs (4). Les résultats de Burt (5) sont à l'heure actuelle considérés comme les plus dignes de confiance; nous les reproduisons dans la table ci-dessous car ils sont peu connus en France.

(1) *Wied. Ann.* 1886, p. 532.  
 (2) *Physik. Chem.* 1909, p. 693.  
 (3) *Wied. Ann.* 1893, p. 60 ; 1897, p. 618.  
 (4) *J. Soc. Chem. Ind.* 1903, p. 1275.  
 (5) *J. Chem. Soc.* 1904, p. 1339.

TENSIONS DE VAPEUR TOTALES DES SOLUTIONS D'ACIDE SULFURIQUE EN M/M DE MERCURE A 0° D'APRÈS BURT.

TEMPÉRATURE	POURCENTAGE D'ACIDE. 50° H <sup>2</sup>																
	24.92	30.46	35.54	41.01	48.37	54.24	62.81	70.78	74.36	77.26	78.50	81.15	85.14	86.61	88.4	91.01	95.94
55	95.5	86.8	78.2	84.2	59.8	44.1											
66	120.7	111.0	100.1	107.4	79.0	57.3											
65	153.7	140.6	126.8	136.5	100.4	74.0	35.4										
70	192.7	176.6	159.5	171.6	126.4	94.1	45.9										
75	240.2	219.8	199.0	211.8	157.8	118.1	58.0										
80	295.1	271.3	245.0	261.3	195.9	146.4	73.6										
85	363.3	332.8	301.5	317.2	241.2	182.9	92.3	35.5									
90	439.1	403.4	366.0	372.2	293.5	223.8	115.8	44.8									
95	532.6	488.2	445.4	465.8	355.6	287.4	140.0	57.0									
100	640.8	589.9	537.7	465.8	355.6	287.4	140.0	57.0									
105	759.6	762.7	646.2	560.2	429.8	325.5	171.5	71.0									
110	(104.8)	(107.11)	757.2	670.2	515.4	391.9	210.8	89.0	35.1								
115			(109.56)	749.4	621.9	470.9	255.3		44.8	37.7							
120				(113.21)	754.0	561.8	308.0	140.4	80.8	56.1	47.7						
125					(120.82)	662.6	368.5	171.3	99.5	69.3	58.2						
130						753.7	438.3	205.2	120.4	85.5	71.8						
135						(128.7)	517.6	246.3	146.9	105.1	87.4	52.8					
140							612.8	291.2	178.4	127.7	108.0	65.3	31.5				
145							745.0	355.4	221.0	156.4	133.2	82.6	39.6				
150							(145.86)	426.9	260.7	188.9	163.7	101.7	51.3	37.7			
155								501.5		229.7	196.3	124.6	63.4		31.8		
160								589.0		273.9	235.2	150.4	77.6	57.7	38.9		
165								740.5		326.6	276.8	180.9	94.1	71.2	48.5		
170								(166.47)		387.1	329.8	218.9	115.0	87.3	59.4		
175									260.7	454.3	385.7	137.9	105.6	72.4	72.4		
180										525.7	445.8	164.2	126.6	87.3	87.3		
185										610.8	520.2	194.1	164.2	102.3	45.5		
190										748.3	597.2	227.9	150.4	120.5	65.6		
195										(189.87)					67.9		
200											589.6	269.5		145.2	82.2		
											756.8	307.4		171.5	98.1		
											(196.35)						
205												361.3	205.3		115.9		34.1
210												424.6			138.2		40.8
215												495.2			163.2		50.1
220												577.8			190.3		60.8
225												670.3			223.6		72.2
230												752.9			263.5		85.9
235												(228.55)					
																	106.0

On voit d'après ces chiffres que jusqu'à la concentration de 90 % et 180°, la pression partielle de l'acide sulfurique est extrêmement faible et que la tension de vapeur totale est due entièrement à la pression partielle de la vapeur d'eau.

D'après Davis (1) les températures auxquelles les solutions d'acide sulfurique perdent de l'eau sont les suivantes :

Acide à 1.750 (p. du litre) commence à perdre de l'eau à 106° C.

1.700 .....	80
1.650 .....	65
1.600 .....	50
1.550 .....	46
1.500 .....	37
1.450 .....	26
1.400 .....	19
1.350 .....	17
1.300 .....	16

Ces indications ne sont pas précises car il est évident que l'acide se met en équilibre avec la phase gazeuse et par exemple, un acide 1.500 = 59.78 %  $\text{SO}_4\text{H}^2$  a à la température ordinaire une tension de vapeur suffisante pour perdre de l'eau à une température inférieure à 67° si on le met en contact avec un gaz sec constamment renouvelé.

Une compilation critique des valeurs des pressions de vapeur a été faite par R. Wilson (2) et les résultats connus ont été comparés avec les valeurs calculées par les méthodes thermodynamiques. Le tableau suivant reproduit les valeurs qu'il considère comme les meilleures pour les tensions de vapeur des solutions d'acide sulfurique. Elles sont exprimées en pour cent de la pression de vapeur de l'eau pure à la même température, de la même façon que l'on exprime la saturation de l'air. C'est en effet dans le but de donner le moyen de charger l'air à une humidité fixe et connue que ce travail a été effectué; on y trouvera toutes indications utiles à cet égard.

---

(1) *Handbook of Chemical Engineering*, T. 2, p. 234.

(2) *J. Ind. Eng. Chem.* 1921, p. 326.

**Pressions de vapeur relatives**

SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup>	0°	25°	50°	75°
%	%	%	%	%
—	—	—	—	—
0	100	100	100	100
5	98.4	98.5	98.5	98.6
10	95.9	96.1	96.3	96.5
15	92.4	92.9	93.4	93.8
20	87.8	88.5	89.3	90.0
25	81.7	82.9	84.0	85.0
30	73.8	75.6	77.2	78.6
35	64.6	66.8	68.9	70.8
40	54.2	56.8	59.3	61.6
45	44.0	46.8	49.5	52.0
50	33.6	36.8	39.9	42.8
55	23.5	26.8	30.0	33.0
60	14.6	17.2	20.0	22.8
65	7.8	9.8	12.0	14.2
70	3.9	5.2	6.7	8.3
75	1.8	2.3	3.2	4.4
80	0.5	0.8	1.2	1.8

La question des pressions partielles constituant la pression totale des vapeurs se dégageant des solutions d'acide sulfurique à l'ébullition a fait l'objet de nombreuses controverses. Lunge admet, qu'en grand, il n'y a réellement pas d'évaporation notable d'acide sulfurique à l'ébullition jusqu'à la concentration de 60-62° B. Cependant par une vive ébullition, il y aurait presque toujours, notamment lorsque l'on chauffe directement par les gaz chauds, un peu d'acide mécaniquement entraîné sous forme de vésicules ou de brouillard. Si l'évaporation est tranquille et le chauffage modéré, il n'y a aucune perte d'acide sulfurique. Rappelons que d'après Graham la présence de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> dans la phase vapeur n'apparaîtrait qu'à partir de 84 48 % SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> correspondant à l'acide SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>.H<sup>2</sup>O.

F. C. Zeisberg (*loc. cit.* p. 22) reproduit dans le diagramme de la fig. 85 les résultats approximatifs obtenus par la Compagnie du Pont de Nemours il y a quelques années (communication privée à Zeisberg).

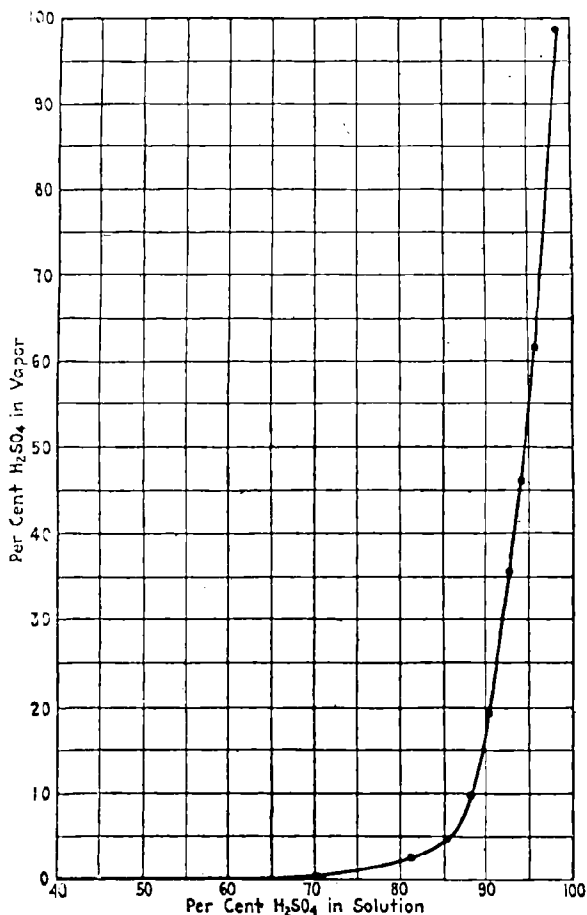


Fig. 85. — Composition des vapeurs en équilibre avec les solutions bouillantes d'acide sulfurique à 760 mm. de pression déterminées dans les laboratoires de la Du Pont de Nemours.

Parkes (*loc. cit.* p. 8) adopte sensiblement le même point de vue que Lunge mais ramène vers 82 % le point où  $\text{SO}^4\text{H}^2$  apparaîtrait dans la vapeur. Dans la même édition anglaise de Lunge mais dans un autre volume (1) Wyld rapporte qu'à la demande du Dr Cumming (directeur de l'édition en question) ce point a été étudié spécialement par Webster et Mac Donald au

(1) *Raw materials for the manufacture of sulphuric acid*, p. 212.

laboratoire technique de chimie de l'Université d'Edimbourg. On a trouvé que lorsqu'on prend des précautions pour empêcher l'acide d'être entraîné mécaniquement, on peut concentrer l'acide sulfurique de manière qu'il n'y ait pas d'acide dans le distillat même en partant d'acide 90 % ; ce n'est seulement que lorsque la concentration du liquide que l'on chauffe dépasse 96 % de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  que l'acidité du distillat excède 5 %.

L'étude des tensions de vapeur partielles de l'acide sulfurique dans ses solutions aqueuses a été reprise par Thomas et Ramsay (1) qui ont déterminé expérimentalement par une méthode qui paraît être très précise les tensions de vapeur des acides concentrés aux températures élevées. Ils sont d'un avis contraire à tous les auteurs précédents relativement à la nullité de la tension de vapeur partielle de l'acide sulfurique dans ses solutions concentrées à basse température. Ils s'appuient sur le fait qu'un papier filtre maintenu pendant deux mois au-dessus d'acide sulfurique concentré dans un exsiccateur se carbonise.

Les résultats de Thomas et Ramsay sont reproduits ci-dessous :

Acide à 86.76 % $\text{SO}^4\text{H}^2$		Acide à 91.43 % $\text{SO}^4\text{H}^2$		Acide à 97.58 % $\text{SO}^4\text{H}^2$		Acide à 99.6 % $\text{SO}^4\text{H}^2$	
T.	P. en m/m Hg	T.	P. en m/m Hg	T.	P. en m/m Hg	T.	P. en m/m Hg
192°	—	160°	—	140°	0.226	140°	0.325
202	—	182	0.130	160	0.402	160	0.444
210	0.178	215	0.331	178	0.480	180	0.912
216	0.314	232	1.37	190	1.505	190	2.49
218	0.325	245	3.02	200	2.668	200	3.57
225	5.553	252	6.38	214	4.120	218	6.65
				220	5.608	231	9.69
				232	6.789	250	19.80
				252	14.95	259	29.12
				261	22.38	—	—

Le diagramme de la fig. 86 donne l'allure des courbes correspondantes mais à différentes échelles.

Les résultats de Thomas et Ramsay ont pu être mis sous la forme de l'équation de Perman mais la variation de la tension de vapeur en fonction de la température ne suit pas la formule de Rankine pour les températures élevées ; Thomas et Ramsay attribuent cette discordance à la tension de dissociation de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  déjà sensible à 240°. On n'a pas pu rattacher la variation de la tension partielle en fonction de la concentration, aux formules proposées.

(1) *J. of Chem. Soc.*, T. 123, 1923, p. 3256.



La chaleur latente de vaporisation de l'acide sulfurique calculée au moyen de l'équation de Clausius et Clapeyron d'après les variations de la tension de vapeur en fonction de la température, semble augmenter lentement lorsque la température s'élève; les auteurs expliquent encore les valeurs élevées anormales obtenues aux températures supérieures à 230° par l'intermédiaire de la chaleur dégagée par la dissociation de l'acide.

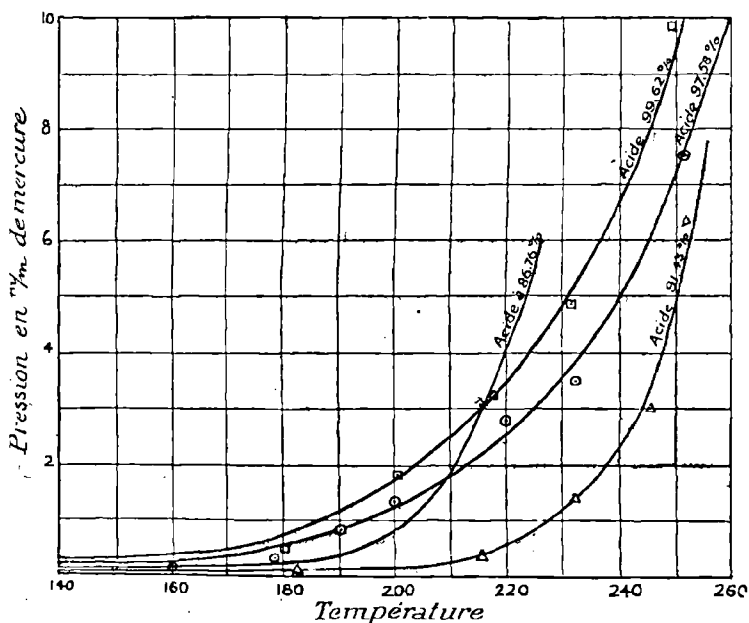


Fig. 86. — Tensions de vapeur des solutions d'acide sulfurique d'après Thomas et Ramsay. Les chiffres de l'échelle des pressions ne s'appliquent qu'à l'acide à 91.43 %. Pour les acides 97.58 et 99.62 % chaque division représente 2 mm. de pression et pour l'acide 86.76 % 0,1 mm.

A. Grollmann et J. C. W. Fraser (1) ont étudié l'abaissement des tensions de vapeur des solutions d'acide sulfurique diluées à 25° C. Leurs résultats expérimentaux sont reproduits dans le tableau ci-après dans lequel la première ligne (Molarité  $M$ ) correspond au nombre de molécules grammes d'acide sulfurique dissous dans 1.000 gr. d'eau; la seconde ligne (Abaissement observé  $dp$ ) indique l'abaissement exprimé en mm/m de mercure corrigé à 0°; la troisième ligne l'abaissement moléculaire  $dp M$ .

(1) Journ. of Amer. Chem. Soc. T. 47, 1925, mars, p. 712.

Molarité M .....	0.073	0.241	0.315	0.549	0.636	0.892
Abaissement observé $dp$ .....	0.060	0.201	0.264	0.469	0.547	0.731
Abaissement moléculaires $dp$ M.	0.822	0.834	0.838	0.854	0.860	0.887
Molarité M .....	1.097	1.282	1.671	1.772	2.009	2.468
Abaissement observé $dp$ .....	0.995	1.193	1.664	1.786	2.086	2.698
Abaissement moléculaire $dp$ M..	0.907	0.931	0.996	1.008	1.038	1.162

Comparés aux valeurs de Brönsted après interpolation entre 20 et 30° les chiffres ci-dessus sembleraient indiquer que ceux de Brönsted ne sont exacts que jusqu'à la 1<sup>re</sup> décimale.

Ch. Greenewalt (1) du laboratoire expérimental de la Compagnie du Pont de Nemours a examiné tous les travaux faits sur les tensions partielles de l'eau des solutions d'acide sulfurique. Il constate que toutes les valeurs publiées pour les tensions de vapeur des solutions faibles concordent pour toutes les températures et concentrations. Au-dessus de 50 % les données dont on dispose sont très éparées et leur concordance est plutôt précaire. Les chiffres de Sorel sont appréciés assez sévèrement. Les données de Burt et de Daudt (2) concordent assez bien et l'auteur s'en autorise pour justifier l'extrapolation des valeurs de Burt aux températures inférieures. Pour établir un diagramme définitif il prend pour base les valeurs de Burt pour les concentrations élevées et la moyenne des valeurs des autres auteurs pour les concentrations inférieures.

Le tableau ci-dessous groupe les paramètres de l'équation de la courbe, T étant la température absolue.

Log. $p = A - \frac{B}{T}$					
% $SO_3H^2$	A	B	% $SO_3H^2$	A	B
0	8.946	2260	60	8.841	2458
10	8.925	2259	65	8.853	2533
20	8.922	2268	70	9.032	2688
30	8.864	2271	75	9.034	2810
35	8.873	2286	80	9.293	3040
40	8.844	2299	85	9.239	3175
45	8.809	2322	90	9.255	3390
50	8.832	2357	95	9.790	3.888
55	8.827	2400			

Les valeurs tirées de ces équations sont exactes à plus ou moins 2 % de 0° C. au point d'ébullition.

(1) *Ind. Eng. Chem.*, T. 17, 1925, p. 522.

(2) *Zeits. Physik. Chem.*, T. 106, 1923, p. 225.

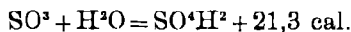
Les chaleurs de vaporisation calculées d'après l'allure de la courbe, comparées à celles établies par Porter (voir plus loin) concordent remarquablement. Les points d'ébullition obtenus par extrapolation à 760 m/m comparés aux valeurs de Ferguson concordent également.

**Chaleur de dilution.** — Les résultats de Thomsen, Pfaundler, Brönsted et Knietzsch ont été examinés d'une façon critique par A. W. Porter (1). Les valeurs de ces auteurs ont été obtenues au voisinage de la température ordinaire et on ne savait pas quelle influence pouvait intervenir quand la réaction a lieu à haute température comme c'est le cas lorsque les hydrates sont dissociés pendant la concentration de l'acide sulfurique. S'appuyant sur des raisonnements thermodynamiques Porter a pu reconstituer ce renseignement et en même temps contrôler les résultats des précédents expérimentateurs au point de vue de la confiance que l'on peut leur accorder. Deux méthodes ont été appliquées et leur accord est dans les limites de ce que l'on peut exiger de ce genre de spéculations.

Les chaleurs de dilution de l'acide sulfurique à diverses teneurs déterminées par Thomsen à 20°C. sont tant soit peu inférieures à celles de Pfaundler et Brönsted établies entre 11 et 16°; celles-ci s'accordent très étroitement et doivent être préférées. Les chiffres ci-dessous sont les valeurs, en grandes calories, des chaleurs libérées quand une molécule gramme de  $\text{SO}^3\text{H}^2$  est diluée avec  $n$  molécule d'eau.

$n$	=	0,5	1	1,5	2	4	1599
Pfaundler ...		3,67	6,776	8,68	9,998	12,858	
Brönsted ...		3,75	6,71	8,79	10,02	12,83	19,04
Moyenne ...		3,71	6,74	8,73	10,01	12,84	19,04

Dans la pratique il est préférable de prendre la chaleur dégagée par la dilution de  $\text{SO}^3$  avec de l'eau; il est facile de l'obtenir en partant de la valeur déterminée par Thomsen pour la réaction



La chaleur de dilution (H) de  $\text{SO}^3$  avec  $n$  molécules d'eau est:

$n =$	1	1,5	2	2,5	3	5	1600
H =	21,30	25,01	28,04	30,03	31,31	34,14	40,34

(1) Mémoire présenté à la Société Faraday, le 12-12-1917, *Trans. Faraday Soc.* 1918, pag. 373-399.

La courbe établie avec ces résultats est une hyperbole de la

$$\text{forme } H = \frac{An}{n+B}$$

Pour  $n < 1$ , l'utilisation de cette équation est un peu incertaine car elle donne  $H=14,5$  alors que Thomsen a indiqué 11,95 pour la formation de  $S^2O^7H^2$ .

Les valeurs de  $H$  peuvent être transformées pour exprimer la quantité de chaleur dégagée par la dilution de 1 gr. de  $SO^3$  avec  $M$ gr d'eau. La formule devient

$$h_{15} (\text{chaleur de dissolution de } SO^3) = \frac{504,2 M}{M + 0.2013} \text{ d'après les}$$

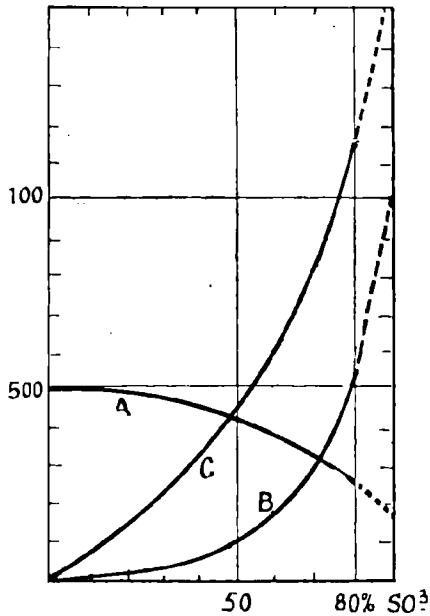


Fig. 87. — Chaleur de solution et de dilution de  $SO^3H^2$  dilué.

A en C.H.U. pour une quantité contenant 1 livre de  $SO^3$ .

B — par livre d'eau ajoutée.

C — pour une quantité contenant 1 livre d'eau.

valeurs de Pfaundler et Brönsted et

$$h_{15} = \frac{489,2 M}{M + 0.180} \text{ d'après les valeurs de Thomsen.}$$

La première est seule utilisée par Porter. On peut en calculer la chaleur vraie ou chaleur différentielle de dilution  $D$ , c'est-à-dire la chaleur dégagée lorsqu'on dilue une solution contenant 1 gr. de  $\text{SO}^3$  et Mgr. d'eau avec 1 gr. d'eau. Cette quantité est donnée par la différentielle de  $h$  par rapport à  $M$ :

$$D_{15} = \frac{101,5}{(M + 0.2013)^2}$$

Les valeurs calculées de cette formule sont reproduites dans la table ci-après (page 232) et figurées dans le diagramme de la fig. 87.

Toutes les données calorifiques sont en calories et les masses en grammes ou livres-degrés C.H.U. (1) et livres et s'appliquent à la température de 15° C.

Exemples d'emploi de cette table : 1° soit à trouver la quantité de chaleur libérée quand une solution à 80 % de  $\text{SO}^3$  contenant 100 gr.  $\text{SO}^3$  est diluée à 60 % à 15° C. De la ligne V nous tirons : dilution d'un acide à 80 % avec une quantité d'eau infinie, chaleur libérée, 100 (504-279). Dilution d'une solution à 60 % dans les mêmes conditions, chaleur libérée 100 (504-387). Donc la quantité de chaleur cherchée est 100 (387-279) soit 10.800 calories.

2° On dissout  $\text{SO}^3$  dans un acide à 58 % de  $\text{SO}^3$  contenant 1.000 gr. d'eau; la concentration finale est 75 %  $\text{SO}^3$ . Quantité de chaleur libérée, d'après la ligne VI : 1.000 (942-495) = 447.300 calories.

Les valeurs de cette table peuvent être comparées avec les valeurs brutes données par Knietsch mais il faut remarquer que les valeurs arrondies de Knietsch diffèrent notablement dans certains cas de ses propres valeurs expérimentales.

**Chaleur latente d'évaporation.** — La chaleur latente d'évaporation du dissolvant d'une solution peut être obtenue en ajoutant la chaleur vraie ou différentielle de dilution  $D$  à la chaleur latente d'évaporation du dissolvant pur :

$$L = L_{\text{solvant}} + D$$

---

(1) Nous rappelons que l'abréviation anglaise C. H. U. correspond à la quantité de chaleur pouvant élever une livre d'eau de 1 degré centigrade. 1 C.H.U. correspond donc à 0.45359 calorie et 1 calorie à 2.204 C.H.U.

Eau et acide sulfurique

I	% SO <sub>3</sub> ..... % SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> .....	0 0	20 24.5	50 61.2	55 67.4	60 73.5	70 85.7	75 91.9	80 98.0	90 Océan	100 Océan	I
II	Solution contenant M gr. H <sub>2</sub> O pour 1 gr. SO <sub>3</sub> M = .....	infini	4.00	1.00	0.818	0.667	0.429	0.333	0.250	0.111	0.000	II
III	Quantité de solution contenant 1 gr. SO <sub>3</sub> .....	infini	5.00	2.00	1.818	1.667	1.429	1.333	1.250	1.111	1.00	III
IV	Solution contenant m gr. SO <sub>3</sub> pour 1 gr. H <sub>2</sub> O m = .....	0.0	0.25	1.00	1.212	1.500	2.333	3.000	4.000	9.000	Infini	IV
V	Quantités de chaleur libérées quand 1 gr. SO <sub>3</sub> est dilué avec M gr. H <sub>2</sub> O : h.....	504.2	480	420	405	387	343	314	279	179	0	V
VI	Chaleur libérée quand SO <sub>3</sub> est dissous à une tem- pérature déterminée dans 1 gr. H <sub>2</sub> O..	0	120	420	495	580	800	942	1.116	1.614	2.505	VI
VII	Quantité de solution contenant 1 gr. H <sub>2</sub> O .....	1.00	1.25	2.00	2.222	2.500	3.333	4.000	5.000	10.000	Infini	VII
VIII	Chaleur différentielle de dissolution : D.....	0.00	5.75	70.1	97.6	135.7	255	356	499	1.040	2.505	VIII

Les valeurs de D qui sont données se rapportent au voisinage de 15° C. La valeur de L pour l'eau à 15° C. est d'environ 589 calories par gr. Les valeurs de L à 15° sont par conséquent :

% SO <sup>3</sup>	20	50	55	60	70	75	80
L	595	659	687	724	844	945	1088

*Variation des chaleurs de dissolution et de dilution avec la température.* — Les deux quantités, L eau et D varient avec la température. Les valeurs de L eau sont connues pour différentes températures. Elles ont été déterminées expérimentalement par Regnault, Hennings, etc... On n'a pas de données expérimentales pour la variation de D avec la température et il faut s'en référer à des méthodes de détermination indirectes.

a) La première méthode est basée sur les valeurs de pression de saturation de la vapeur d'eau au-dessus des solutions à différentes températures. Partant de la formule de Clapeyron on arrive à l'équation

$$L = \frac{50 R B}{P \frac{1}{n}}$$

en admettant que la vapeur suit la loi des gaz parfaits et R étant la constante des gaz (0.1103 par gr. en unités thermiques).

Les chiffres de pression de vapeur de Sorel donnent pour D des valeurs impossibles appliquées à la formule ci-dessus. Ils doivent être écartés comme erronés.

Les résultats de Burt donnent des chiffres très réguliers avec la même formule et sont considérés comme corrects; mais les observations des tensions de vapeur ne descendent pas au-dessous de 60° C. et imposent des extrapolations considérables qui les ont fait écarter par Porter au profit d'une seconde méthode.

b) Cette seconde méthode implique la connaissance des chaleurs spécifiques de la solution à différentes concentrations et est basée sur la différence entre les capacités thermiques des matières réagissantes avant et après leur mélange. On aboutit aux formules suivantes :

$$ht = \frac{504.2 M}{M + 0.02013} + \frac{0.714 M (t-15)}{M + 0.062}$$

$$Dt = \frac{101.5}{(M + 0.2013)^2} + \frac{0.0443 (t-15)}{(M + 0.062)^2}$$

Quelques valeurs de *ht* pour des températures choisies sont données dans le tableau ci-dessous :

*Chaleurs de dissolution à différentes températures*

SO <sup>3</sup> %	15	100	150	200° C.
—	—	—	—	—
20	480	540	575	611
50	420	477	511	544
55	405	461	495	528
60	387	442	475	508
70	343	396	427	458
75	314	365	395	426
80	279	328	356	385
90	179	218	241	264

Valeurs de *Dt* pour différentes températures :

*Chaleur différentielle de dilution à différentes températures*

SO <sup>3</sup> %	15	100	150	200° C.
—	—	—	—	—
50	70.1	73.4	75.4	77.3
20	5.75	5.97	6.11	6.25
55	97.6	102.4	105.3	108.1
60	135	142	146	150.3
70	255	271	280	289
75	356	380	394	408
80	499	538	560	583
90	1.040	1.166	1.240	1.314

Les valeurs des deux tableaux sont exprimées en calories et en grammes.

Pour pouvoir calculer la chaleur latente de dissolution on a en outre besoin des valeurs de *L* eau à différentes températures. Celles de Henning sont considérées par Porter comme méritant plus de confiance que celles de Regnault; celles-ci seraient trop faibles dans le voisinage de 100° et trop élevées aux basses températures.

Porter aboutit ainsi pour *L* à différentes températures aux valeurs suivantes :



*Chaleur latente d'évaporation de la dissolution en calories  
par gr. d'eau évaporée*

SO <sup>3</sup>	15	100	150	200° C.
20	595	545	510	467
50	659	612	579	538
55	687	641	609	569
60	724	681	650	611
70	844	810	784	750
75	945	919	898	869
80	1.088	1.077	1.064	1.044

Le graphique de la fig. 88 donne la comparaison entre ces valeurs et celles déduites des tensions de Burt pour la tempéra-

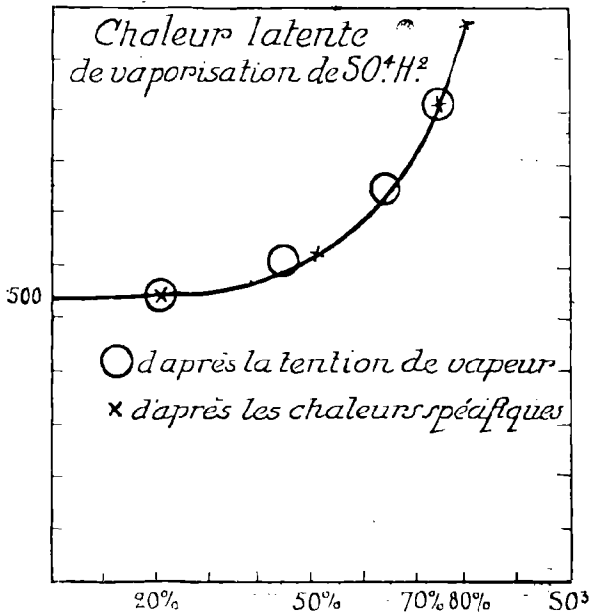


Fig. 88. — Chaleurs latentes de vaporisation de SO<sup>3</sup>.H<sup>2</sup> calculées par A. W. Porter.

ture de 100°. La concordance est tout à fait satisfaisante et permet d'accorder confiance aux valeurs de la table précédente.

Zeisberg (*loc. cit.*) donne comme chaleur de vaporisation de

$\text{SO}^4\text{H}^2$ , 210 B.T.U. par livre d'acide 100 % soit 122.21 calories par kgr.

**Chaleur de concentration de l'acide par évaporation.** (Telle qu'elle se produit dans les tours Gaillard).

La chaleur nécessaire pour élever l'acide sulfurique d'un degré quelconque à une concentration donnée se compose de trois parties :

1° La chaleur nécessaire pour rompre l'affinité chimique entre l'acide sulfurique et l'eau.

2° La chaleur nécessaire pour la vaporisation de l'eau à chasser.

3° La quantité nécessaire de chaleur sensible, c'est-à-dire pour atteindre la température du mélange au point où l'eau est évaporée.

Porter a montré que l'on peut obtenir les deux premières valeurs comme suit :

Prenant comme type un acide contenant 1 gr.  $\text{SO}^3$  et  $M_1$  gr. d'eau, la chaleur totale nécessaire pour évaporer celle-ci à température constante jusqu'à ce que l'acide ne contienne plus que  $M_2$  gr. d'eau est donnée par l'équation :

$$\text{Chaleur nécessaire} = h m_1 + L \text{ eau } (M_1 - M_2) - h m_2$$

dans laquelle  $h m_1$  est la chaleur nécessaire (théoriquement) pour dissocier complètement l'acide en  $\text{SO}^3$  et  $\text{H}^2\text{O}$ ;  $L(M_1 - M_2)$  la chaleur nécessaire pour évaporer la quantité donnée d'eau pour aboutir dans l'acide fini à  $M_2$  gr d'eau; et  $h m_2$  la chaleur dégagée (théoriquement) quand on mélange  $M_2$  gr. d'eau avec  $\text{SO}^3$  de l'acide fini. La valeur que prend l'expression ci-dessus quand  $M_2=0$  est appelée par Porter: *Chaleur totale d'évaporation*. L'utilité de cette valeur n'est pas conditionnée par le fait que cette évaporation totale ne se produira pas. Si l'on porte cette quantité sur un graphique pour différentes concentrations, il suffit de prendre la différence des nombres correspondant à deux concentrations, au début et à la fin du processus, chacun à la température correspondante, pour obtenir la chaleur de concentration cherchée.

Porter a donné deux tableaux des valeurs calculées d'après sa formule; l'un pour quelques points calculés, l'autre d'après le relevé graphique.

*Chaleur sensible.* — Si pendant la concentration il y a variation de température, il faut connaître aussi les capacités thermiques des solutions d'acide sulfurique. Celle-ci multipliée par la

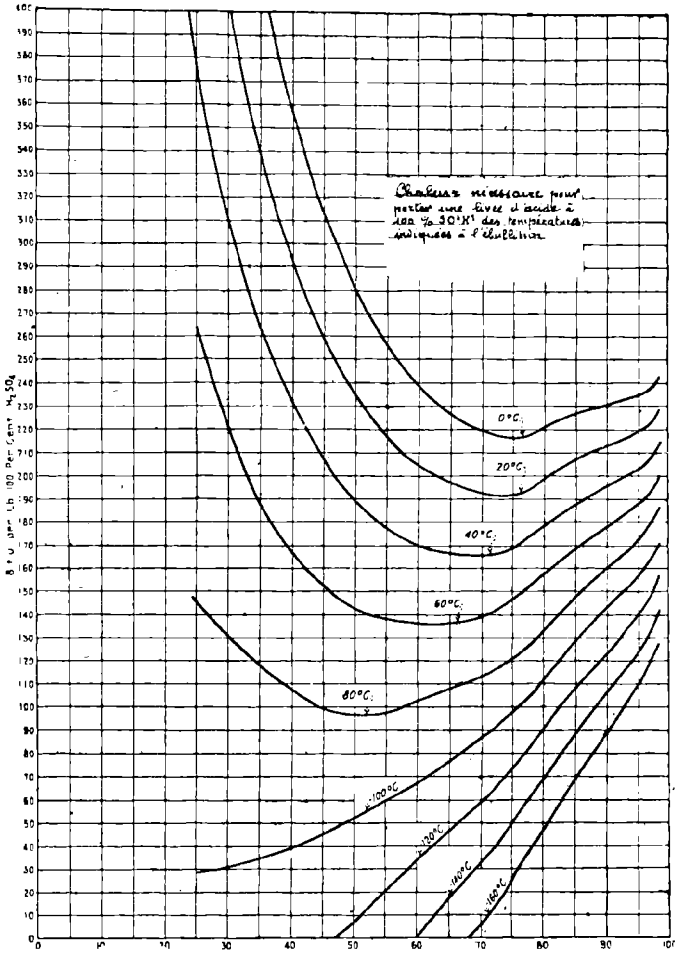


Fig. 89. — Chaleur nécessaire pour porter les solutions d'acide sulfurique à l'ébullition, d'après F. C. Zeisberg.

variation de température donne la chaleur sensible cherchée. Porter donne également un tableau de ces valeurs. Le chiffre correspondant à la chaleur sensible additionné à celui de la cha-

leur totale d'évaporation obtenu précédemment donne la chaleur totale exigée par le processus de la concentration avec une approximation qui est mesurée par la variation du travail exté-

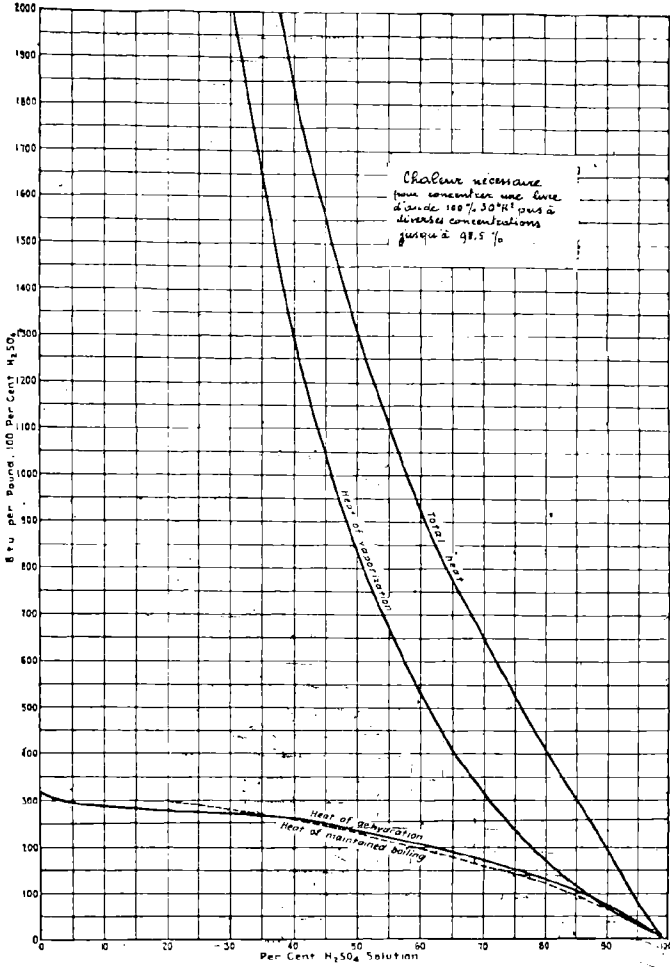


Fig. 90. — Chaleur nécessaire pour la concentration de l'acide sulfurique, d'après F. C. Zeisberg.

rieur lequel dépend de la méthode d'évaporation. Il est intéressant et en même temps avantageux que la chaleur totale d'évaporation varie relativement peu avec la température.

On trouvera aussi dans le travail de Porter des exemples d'application.

Colin Stutton (1) a donné un résumé de cet exposé complété de tableaux sur la viscosité, la capillarité, la capacité d'attaque des acides à différentes concentrations.

F. C. Zeisberg (*loc. cit.*) a calculé et représenté graphiquement la chaleur sensible (HS) nécessaire pour amener une livre d'acide sulfurique 100 % ( $\text{SO}^4\text{H}^2$ ) de n'importe quelle concentration et de n'importe quelle température jusqu'au point d'ébullition (fig. 89) en se servant des chaleurs spécifiques moyennes du diagramme de la fig. 83 et des points d'ébullition figurés sur le diagramme de la fig. 84.

La fig. 90 donne la chaleur de vaporisation  $H_v$ , la chaleur de déshydratation  $H_d$ , la chaleur nécessaire pour maintenir l'ébullition  $H_b$  et la chaleur totale  $H_t$ , somme des trois précédentes, nécessaire pour concentrer 100 livres de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  d'un acide quelconque à 98.5 %. Cette dernière teneur est choisie parce que c'est la plus élevée que l'on puisse atteindre par simple ébullition à la pression atmosphérique. Lorsqu'on atteint cette concentration  $\text{SO}^4\text{H}^2$  et  $\text{H}^2\text{O}$  sont éliminés dans un rapport constant qui la maintient.

$H_t$  peut être obtenu pour une livre de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  concentré d'un degré quelconque à un autre degré inférieur à 98.5 % par simple soustraction. La valeur  $H_t$  ainsi obtenue ajoutée à la valeur de  $H_s$  lue directement sur la fig. 89 donne la chaleur totale nécessaire théoriquement pour concentrer 1 livre de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  d'un degré donné et d'une température d'origine à un autre degré et au point d'ébullition pour cette dernière concentration. Ce chiffre théorique rapproché de la chaleur réellement dépensée donne l'expression du rendement thermique de l'opération. Si la quantité d'acide perdu par évaporation est notable on doit majorer les chiffres théoriques fournis par les diagrammes.

Zeisberg donne des exemples d'application.

Les chaleurs sont exprimées en unités anglaises : B.T.U par livre; nous rappelons que 1 B.T.U. par livre correspond à 0.5555 calories par kgr.

---

(1) *Chemical Age*, p. 178.

## L'APPAREILLAGE INDUSTRIEL DE CONCENTRATION

**Concentration à 60° B.** — L'appareil de concentration par la vapeur de la Société Kestner décrit dans la sixième partie est applicable à la concentration de l'acide sulfurique jusque 60° B.

Les anciennes concentrations en cuvettes chauffées soit par réverbération, soit par le dessous, soit par la périphérie, par des gaz de foyers spéciaux ou par des chaleurs perdues ont fait l'objet de perfectionnements de détails ou ont reçu de nouvelles dispositions mais en somme cet appareillage s'est assez peu développé.

Parkes (*loc. cit.*) décrit une concentration à chauffage supérieur utilisé par la United Alkali Company Ltd. Cette concentration a pour la cuvette en plomb 15 m. de longueur, 5 m. de

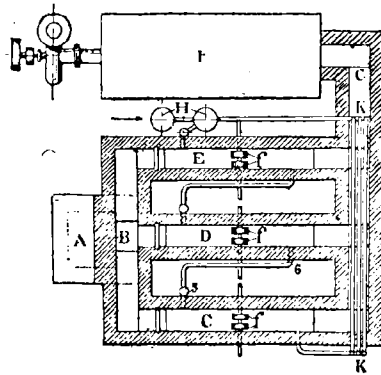


Fig. 91. — Appareil de concentration à 60° B. Trepex

largeur et 0,67 m. de profondeur. Le plomb a 9,5 m/m d'épaisseur. Il est protégé par un revêtement intérieur en briques de 22 cm. sur les côtés, porté à 30 cm. dans la région du foyer et 7,5 cm. sur le fond; le briquetage latéral est cimenté par un mastic au plomb, celui du fond ne l'est pas. Près du foyer l'intrados de la voûte est à 1,50 m. du fond de la cuve; il s'abaisse progressivement pour se rapprocher, à 4 mètres, à 0.90 m., écartement qu'il conserve jusqu'à la sortie du carneau. Quatre trous de nettoyage sont ménagés au-dessus. La grille a 1.50 x 1.00 m. Elle est placée en contrebas d'environ 2.10 m. du fond de la concentration. La circulation est méthodique: acide

faible en queue. La productivité est de 250 tonnes d'acide à D. 1,7 par semaine en partant d'acide à 1.525 en consommant environ 1 de charbon pour 3 d'eau évaporée. Perte d'acide par la vaporisation environ 2.5 % sur  $\text{SO}^4\text{H}^2$ . Les barrages placés dans la voûte pour rabattre le gaz sur l'acide et augmenter le rendement ont donné de mauvais résultats.

La concentration G. K. Davis dite « Trepex » (fig. 91) (E. P. 128.396 du 19.6.1918) est constituée par un foyer A à coke ou autre combustible sans fumée; d'une chambre d'évaporation C, D, E dans laquelle l'acide à concentrer est mis en contact direct avec les gaz chauds.

Les dimensions de cette chambre pour porter de l'acide désarsénifié de 1.525 à 1.725, à l'allure de 20 tonnes par vingt-quatre heures correspondent à un volume de 3,250 m<sup>3</sup>. L'acide coule d'une façon continue au fond de la chambre, en contre-courant du gaz de chauffage dans des canaux de faible profondeur. Il est pulvérisé dans le gaz chaud au moyen de batteurs *f* constitués en matériau convenable. On réalise ainsi un excellent contact entre le gaz chaud et l'acide qui assure un bon rendement thermique: 5 kg. d'eau évaporée pour 1 kg. de coke. Si l'on arrête la concentration à 1.725 (environ 60° B.) il se produit très peu de fumées acides et on peut se passer de filtration; si l'on dépasse ce degré on utilise un condenseur F. Le tirage est assuré par une cheminée ou un ventilateur. La différence de niveau entre l'entrée et la sortie de l'acide n'est que de 0,305 m.

Les *Alkali Inspector's Reports* de 1916-1917-1918 renseignent que les difficultés du début de cette concentration ont été rapidement résolues et qu'un certain nombre d'unités en marche donnaient satisfaction.

Nous examinerons dans la huitième partie la question de l'attaque du plomb par l'acide sulfurique, point très important pour ce genre de concentration.

**Concentration à 66° B.** — Elle s'effectue soit par chauffage direct c'est-à-dire contact immédiat des gaz chauds et de l'acide, soit par chauffage indirect.

**Concentration par chauffage direct.** — Parkes (*loc. cit.*) rapporte des renseignements provenant de The United Alkali Co Ltd sur l'exploitation de l'appareil *Kessler*. Les essais de marche continue au gazogène brûlant de l'antracite n'ont pas donné de résultat satisfaisant par suite de la coloration de l'acide. Pour produire de l'acide à haute concentration (D. 1.840

à 1.841), il faut éviter la production de gaz hydrogéné donnant de l'eau par sa combustion.

Le saturex à murettes transversales est aussi efficace que l'ancien type à murettes longitudinales et l'entretien serait moins onéreux. On emploie maintenant trois murettes au lieu de cinq, une à l'entrée des gaz chauds et deux sous le récupérateur. Ces barrages ne doivent pas plonger dans l'acide sous peine de rendre le travail impossible en raison de la violence des pulsations produites. Les meilleurs résultats sont obtenus avec une couche d'acide d'environ 32 m/m sur le fond du saturex. On a pu remplacer dans la construction du saturex, le volvic et la pierre ponce par des matériaux céramiques permettant la réduction du nombre des joints. On emploie le quartz fondu pour les pièces de sortie de l'acide chaud et pour les calottes à peignes des plateaux. Les consommations de combustibles indiquées sont de

125 k.	par	tonne	d'acide	à	1.8415
100 k.	—	—	—	—	1.8360
56 k.	—	—	—	—	1.720

Les productions journalières, de 10.972 k. en acide à 1.8415, 15.240 k. en acide à 1.836 et 20.220 k. en acide à 1.720.

Les gaz entrent au saturex à 710-750° C.

Température au dôme de sortie 125° C.

Force motrice consommée par le ventilateur placé après les filtres et avant la cheminée 5,5 C.V.

Acide condensé au filtre:  $D=1.400$ ; 226 k. par tonne d'acide à 1.8415.

Acidité des gaz évacués 1.8 gr.  $SO_3$  par  $m^3$  avec l'acide 1.8415 et 1,4 gr. avec l'acide 1.720.

F. Perrin et Dun (B. F. 493, 467 du 24.V.1917) font pénétrer le gaz chaud dans le saturex par un carneau central; deux carneaux latéraux à celui-ci constituent les carneaux de barbotage. Les plateaux sont du type cuvette sans calottes de barbotage du brevet français Viallex et Perrin 420.563 de 1911 déjà décrit par Lunge.

Perrin (E. P. 118.095 du 4.7.1919 et U. S. P. 1.301.598) a apporté de nouveaux perfectionnements au saturex de l'appareil Kessler. Des dispositions de barrages obligent le gaz à changer trois fois de direction. Le gaz de chauffage aspiré en A (fig. 92) progresse d'abord vers l'arrière mais est arrêté par le barrage



plongeant B qui l'oblige à passer dans les conduits latéraux. Dans ceux-ci de nouveaux barrages C et D le renvoient vers le conduit central, d'où il ressort encore pour atteindre le récupérateur par les ouvertures d'appel latérales. Les barrages B, C, D plongent de quelques centimètres dans l'acide. Des regards sont ménagés pour un nettoyage commode. Les plateaux du récupérateur portent un déversoir cannelé et des traverses qui empê-

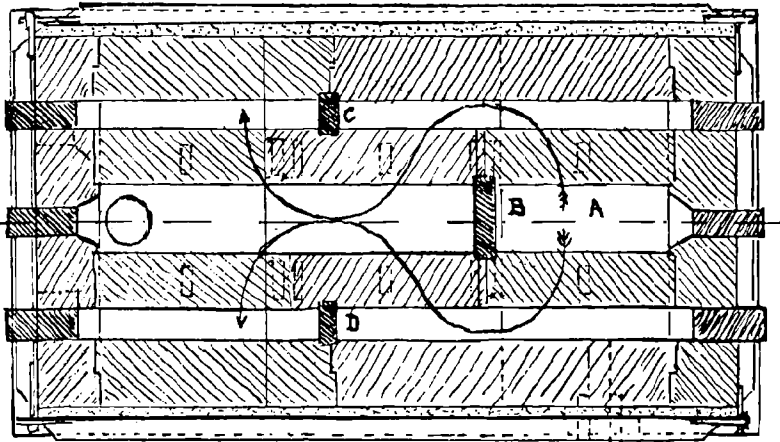


Fig. 92. — Disposition du saturer F. Perrin.

chent le gaz de circuler sans avoir un contact suffisant avec l'acide. On indique que cet appareil peut produire de l'acide 97-98 %.

Parkes cite une installation de Liverpool produisant par 24 heures, 6 tonnes d'acide 97 % en partant d'acide de chambres D. 1,58 en consommant 14 k. de coke pour cent d'acide concentré. Une autre usine produit avec ce système (appareil format médium) environ 8 tonnes par jour d'acide 93 %; on estime dans cette fabrique que l'appareil Perrin produit moins que le Kessler original dans la proportion de 1/5 environ. Mais le Perrin est de construction plus simple, plus facile à nettoyer et il est plus apte à la concentration d'acides sales.

Moss (1) décrit un Kessler modifié avec plateaux ouverts. Saturer et plateaux sont établis en blocs céramiques; la consommation de coke serait de 19 %.

(1) *Journ. of the Soc. of Chem. Ind.*, 1918, p. 72.

Duron indique dans le *E. P.* 104.034 du 24.2.1916 une modification de son système, perfectionnement du Kessler, et de ses brevets antérieurs. Le *B. F.* 487.410 du 17.2.16 est relatif au même objet, c'est-à-dire la possibilité d'employer des gaz plus chauds sans avoir à craindre la dissociation de l'acide et de façon que la vapeur d'eau dégagée ne soit pas saturante. On y arrive en faisant passer les gaz dans des carneaux séparés des acides à concentrer par des plaques horizontales qui s'échauffent; ces plaques restituent ensuite de la chaleur aux gaz qui ont déjà l'éché de l'acide. Ce dernier circule dans des carneaux parallèles dont la largeur, la surface et la hauteur sont calculées pour être en harmonie avec la quantité d'eau à évaporer dans chacun d'eux. La fig. 93 donne une représentation de cet appareil.

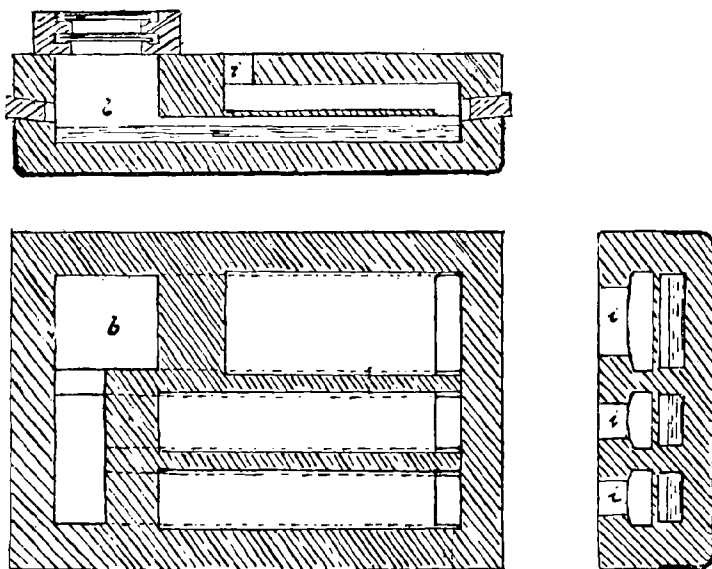


Fig. 93. — Disposition du saturex Duron.

Dans le *D. R. P.* 309.153 du 23.3.1918 la A.G. Duron préconise de garnir les parois de volvic de l'appareil de concentration de plaques de métal résistant aux acides ou de verre de quartz, l'adhérence étant assurée par des cannelures qui s'appliquent sur le volvic au moyen d'un mastic spécial.

Le récupérateur a été également modifié (A.G. Duron *D.R.P.* 360.929 du 10.9.1921). Il comprend plusieurs compartiments adjacents contenant chacun une série d'unités supportées par une charpente ou disposées en cascade. Chaque unité con-

siste en un bac de quartz, porcelaine, ou métal résistant aux acides. Ces bacs ont la forme d'un demi-cercle, sont plats et ont leurs angles arrondis; ils peuvent être inclinés suivant la section transversale et munis de rebords ou de prolongements extérieurs.

Le récupérateur a un certain nombre de registres convenablement disposés dans la paroi.

A propos des résultats donnés par la concentration Strozda dont nous parlerons plus loin; Duron (1) indique ceux qu'il obtient avec ses appareils: Concentration à 94 %  $\text{SO}^4\text{H}^2$ . Production de distillat 4 à 5 % de l'acide ( $\text{SO}^4\text{H}^2$ ) mis en concentration, le distillat ayant 30 à 40° B. Perte 0.04 % de l'acide ( $\text{SO}^4\text{H}^2$ ) introduit. Consommation de combustible maximum 12 %, l'appareil reconcentrant le distillat.

Notons de suite qu'en prenant pour bases du coke à 85 % de carbone et des gaz à 10 % de  $\text{CO}^2$  en volume, ramenés à 15° C., la perte de 0,04 % correspond à une acidité des gaz résiduaire de 0.018 g. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  par  $\text{m}^3$  ce qui est extrêmement peu.

L'appareil Oliver (*U.S.P.* 1.195.075) est construit d'une façon analogue au Kessler. De l'air chaud ou du gaz de grillage lèchent la surface de l'acide puis passent dans une tour garnie de fragments de quartz dans laquelle ruisselle l'acide à concentrer.

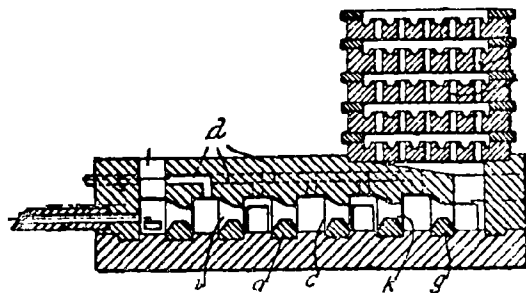


Fig. 94. — Saturex d'appareil Kessler modifié par S. Barth.

S. Barth (*D.R.P.* 304.343 du 14.7.1915) a modifié le saturex du Kessler en le constituant (fig. 94) par une série de cloisons portant des créneaux *k* disposés en zig-zag les uns par rapport aux autres; le ciel du saturex porte des barreaux pendants pour rabattre les gaz. De plus ceux-ci sont distribués tout le long du saturex par les canaux *d* communiquant avec le carneau d'amenée.

(1) *Chemiker Zeit.* 1920, N° 111, p. 683 et *Chimie et Industrie* 1921, avril, p. 429.

A. Bermutat (*D.R.P.* 346.064 du 12.3.1921) a perfectionné les calottes des récupérateurs en en munissant la bordure d'une série de canaux qui obligent les gaz à se diviser en éventail et à former sur l'acide des rayons comme s'ils étaient propulsés par une turbine; ils restent ainsi en meilleur contact avec l'acide.

P. L. Pfannenschmidt (1) a présenté avec la firme Zeiss d'Iéna à la réunion des chimistes allemands de 1924 un appareil de concentration d'acide sulfurique type Kessler établi en plaques de quartz de  $1.000 \times 500 \times 25$  m/m de façon que toutes les parties baignées par l'acide ne viennent en contact qu'avec ce matériau.

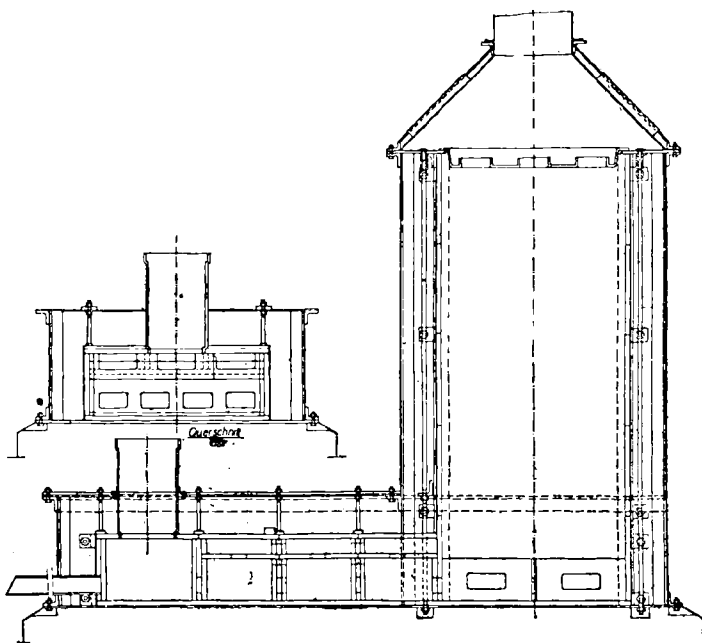


Fig. 95. — Appareil Kessler construction P.L. Pfannenschmidt et Zeiss.

L'assemblage des plaques est fait avec le mastic spécial pour acide de la Stellawerk et le tout est maintenu par des tirants. L'appareil ainsi construit peut se passer de l'enveloppe en plomb et les parois ne sont entourées que d'un léger manteau en fer à une distance de 200 m/m pour réduire le rayonnement thermique. L'espace entre la caisse en fer et le quartz est bourrée d'un isolant. Cette construction serait plus économique que l'ancienne en lave de volvic ou en grès; elle peut s'établir en trois jours. L'appareil est représenté dans la fig. 95.

(1) *Zeits. f. Angew. Chemie*, 1924, N° 5, p. 61.

J. W. Parker et E. G. Coleman (1) ont publié une étude sur l'évolution de l'appareil Gaillard, étude reproduite à peu près intégralement dans l'ouvrage de Parker (*loc. cit.*) p. 201. Ils décrivent avec assez de détails des installations faites en Angleterre pendant la guerre. A signaler le gazogène à deux chambres de combustion.

Les tours ont au total 14.65 m. de hauteur pour un diamètre intérieur de 1.83 m. Le ciel porte six orifices de pulvérisation. Les récupérateurs ont 8.85 m. de hauteur et 1.40 m. de diamètre intérieur. Les tours de concentration et de récupération sont construites en blocs d'obsidianite ou de nori. Les ciels des récupérateurs portent deux ouvertures pour des pulvérisateurs et une sortie de gaz.

Les scrubbers qui font suite aux tours sont des caisses plombées de 5 x 5 m. de section et 4 m. de hauteur (côtés intérieurs garnies de coke; la partie principale du remplissage est constituée par du coke gradué uniformément en grains de 7.5 à 12.5 m/m et est recouverte d'une mince couche de très fin coke sans poussières; ces scrubbers sont arrosés par l'acide qui s'y condense et qui a une densité de 1.450 à 1.500. L'aspiration est produite par des ventilateurs Kestner accouplés directement à des moteurs de 10 C.V. à vitesse variable de 900 à 1.700 tours par minute. Les dépressions normales sont:

Entrée de la tour principale.....	— 25	m/m d'eau
Sortie de la tour principale.....	— 28	—
Haut du récupérateur.....	— 48	—
Entrée du scrubber.....	— 118	—
Aspiration du ventilateur.....	— 177	—
Refolement .....	+ 2.5	—

Pulvérisateurs à vis en plomb antimonié à 12 %. Régime des températures:

Four .....	1.000-1.100° C.
Chambre de mélange.....	850- 900
Entrée de la tour.....	750- 800
Récupérateur .....	195- 205
Scrubber .....	100- 120
Ventilateur .....	60- 70

Production d'un appareil alimenté en acide sulfurique à 70 %  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , trente tonnes d'acide à 95,5 %  $\text{SO}^4\text{H}^2$  par 24 heures ou quarante tonnes en acide 92-93 %.

Le Ministère des Munitions et le Département des recher-

(1) *J. of the Soc. chem. Ind.*, 1921, T. 40, N° 22, p. 2577.

ches scientifiques et industrielles ont publié (1) une monographie de la concentration de l'acide sulfurique et spécialement du système Gaillard installé à Quenn's Ferry. L'atelier comprenait deux batteries de 8 tours avec station centrale de gazogènes. Les tours avaient 14.50 m. de hauteur et 2.60 à 2.75 m. de diamètre intérieur. Circulation des gaz dans les récupérateurs per descensum. Ceux-ci ont 9.40 m. de hauteur et 1.20 à 1.35 m. de diamètre intérieur. Scrubbers de 9.15 × 4.90 × 3.35 m. avec remplissage principal en coke de 37 à 11.5 m/m. Ventilateurs Kestner suivis de précipiteurs Cottrell.

Puissance d'un appareil: 40 à 45 tonnes par 24 heures d'acide à 92 %  $\text{SO}^4\text{H}^2$  en partant d'acide 65-66 %; portée à 60 tonnes par la modification du sens de la circulation dans le récupérateur.

Des tours de récupération ont été remplacées par des caisses plombées de 3.40 × 1.80 × 3.30 m. garnies de briques résistant à l'acide, puis de quartz et d'anneaux en poterie, le tout arrosé d'acide.

A Guetna la production du gaz était également centralisée; les tours avaient 15.25 m. de hauteur et 3.25 m. de diamètre intérieur. Récupérateurs en forme de chambres 2.00 × 1.50 m. intérieur garnies de briques et arrosées d'acide. Scrubbers de 4.60 × 9.50 × 3.65 m.; remplissage principal en coke de 37 à 11.5 m/m. Dépression au ventilateur 16.3 cm. Production 90 à 92 tonnes d'acide à 92 % par jour, en partant d'acide à 70-78 % et avec un rendement de récupération de 99.0 %.

Le « *Second report on Costs and Efficiency for H. M. Factories* » également publié par le Département des explosifs, ministère des munitions, a donné une sorte de guide très détaillé pour l'exploitation des appareils Gaillard. Nous en extrayons quelques indications.

Le gaz chaud entrant dans la tour doit contenir 7 à 9 % de  $\text{CO}^2$  et sa température doit être maintenue à 1.000° environ d'une façon régulière.

Les pulvérisateurs sont en nombre variable avec les dimensions de la tour, généralement 5 à 9. Les ciels des tours briquetées sont en forme de dôme avec départ de gaz central. Le roulement d'acide sur le récupérateur doit être réglé de façon que le gaz sorte à une température supérieure à son point de saturation pour la vapeur d'eau. Avec les récupérateurs en forme de chambre, le gaz sort à environ 140°. L'expérience a montré qu'il y a

---

(1) *Technical Records of Explosives Supplies*, N° 3.

avantage à rentrer l'acide recueilli du scrubber et du ventilateur sur le récupérateur avant de le passer sur la première tour.

La concentration de l'acide récupéré dans le scrubber varie directement avec la température à laquelle a lieu sa condensation; elle baisse en même temps que cette température mais sa quantité augmente. En pratique la capacité du scrubber est fixée de façon qu'il fournisse de l'acide à 50-60 % de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  qui est rentré dans la concentration.

Les ventilateurs Kestner employés ont généralement une aspiration de 400 m/m; ils tournent à 1.000-1.800 tours et peuvent aspirer 56,6 m<sup>3</sup> par minute. Pour les gros appareils produisant 100 t. d'acide 93 % par 24 heures, on utilise des ventilateurs de 525 m/m à l'aspiration tournant à 1.500 tours et aspirant 170 m<sup>3</sup> par minute de gaz à 100° en produisant une dépression de 18 à 19 cm. d'eau. Les paliers sont à refroidissement par l'eau.

L'acidité du gaz évacué dépend de l'efficacité du scrubber et ne doit pas excéder 4,5 gr. en  $\text{SO}^3$  par m<sup>3</sup>. Les vésicules d'acide que contient ce gaz ne seraient justiciables que de la précipitation électrique.

Une partie de l'eau mise en liberté dans la première tour est réabsorbée dans le récupérateur et le scrubber; des essais cités par Parker (*loc. cit.* p. 234) renseignent que cette quantité est de 11.5 à 15.4 % de la quantité totale vaporisée dans la première tour.

On a en outre constaté que l'acide injecté dans la tour à une concentration d'environ 75 % dans une atmosphère à 215-220° C. est instantanément porté à une concentration de 90 %.

Kaltenbach (1) décrit l'installation d'appareils Gaillards de la Poudrerie de Toulouse mais en se plaçant plus spécialement au point de vue de la résolution du brouillard d'acide véhiculé par les gaz résiduaires; nous reviendrons dans la suite sur la théorie qu'il émet à ce sujet. La température des gaz chauds en bas de la première tour était de 850° et on a reconnu qu'il fallait maintenir 200 à 220° à la sortie pour être suffisamment éloigné du point de saturation. Dans le récupérateur le point de saturation peut être atteint suivant le mode d'arrosage qui y est pratiqué, mais celui-ci est en somme imposé par les nécessités de l'alimentation de la tour principale. En général on envoie sur le récupérateur de l'acide des chambres à 66 % mélangé aux petites eaux recueillies dans une première caisse à coke et on

(1) *Chimie et Industrie*, 1921, février, p. 143.

remonte toute la production sur la tour principale en complétant avec de l'acide de Glover de façon que le mélange ait environ 70 %.

Dans ces conditions avec des tours de 3 m. de diamètre intérieur et 15.40 m. de hauteur, on produit jusqu'à 52 tonnes d'acide 93 % en 24 heures en consommant 10 kg de coke par 100 k. d'acide concentré.

A la sortie du récupérateur on a 120-130°.

Dans ces conditions l'utilisation de la chaleur disponible est maximum. Immédiatement après, la condensation des vapeurs commence à se produire et le fonctionnement de l'appareil se retourne.

D'après Duron (1) le phénomène de concentration dans le Gaillard a lieu surtout par surface et non par extrême division. Les pulvérisateurs alimentant les tours de concentration et de récupération répartissent simplement le liquide qu'ils projettent sur les parois de ces tours d'où il ruisselle ensuite jusqu'au bas. Tous les essais faits avec une pulvérisation parfaite sur toute la section des tours aboutiraient à l'aggravation de la production déjà considérable de fumées acides. Dans les degrés élevés de concentration ce mode d'introduction de l'acide conduit même dans la partie basse de la tour de concentration à une dissociation de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ .

Duron indique que nombre d'usines consomment moins de 8 % de coke ordinaire.

Le prof. Pascal (2) donne des renseignements sur le fonctionnement des Gaillards de la Poudrerie d'Angoulême. Ces appareils de 3.50 m. de diamètre extérieur et 15.70 m. de hauteur produisaient environ 60 tonnes d'acide concentré à 92.5 % par jour; leurs récupérateurs avaient 1 m. de diamètre extérieur et 12 m. de hauteur. Les gaz quittant le récupérateur peuvent être refroidis par un réfrigérant tubulaire avant d'entrer aux caisses à coke. Les pulvérisateurs multiples ont été remplacés par un unique pulvérisateur Ullern en platine plus délicat à manier, s'obstruant plus facilement mais qui étale remarquablement le jet d'acide et arrose aussi bien le centre de la tour que les parois. Il se compose (fig. 96) d'un ajutage convergent en platine A qui débite un jet nettement défini sur un tube en platine de diamètre plus petit B muni d'une collerette à angle droit et relié à l'ajutage A par trois griffes. Une partie du liquide

---

(1) *Chimie et Industrie*, 1921, mai, p. 550.

(2) *Synthèses et catalyses industrielles*, 1925, Paris, p. 378.



rejaillit sur la collerette tandis que la partie centrale continue sa route pour aller frapper la collerette du tube plus petit C centré sur le précédent et finalement sur une demi-sphère ou un cône de platine S comme l'indique la figure. Les diamètres intérieurs successifs sont 9,2 — 4,2 — 2,4 m m. Les trois quarts de l'acide

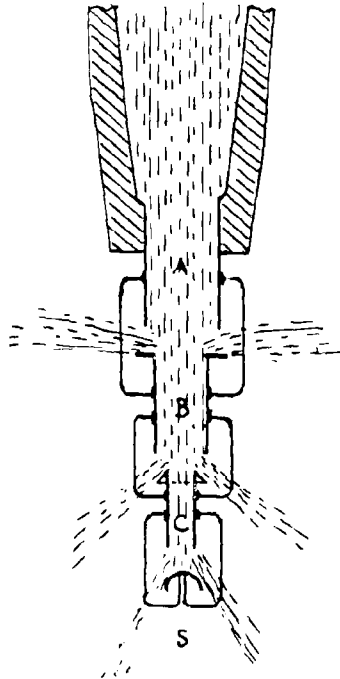


Fig. 96. — Pulvérisateur à acide Ullern pour appareil Gaillard.

sont projetés latéralement, le reste au centre. M. Pascal ne mentionne pas l'augmentation de l'acidité des gaz que donnerait d'après Duron la pulvérisation centrale dans la tour

Les dépressions sont de 110 m/m au ventilateur, 70 m m au récupérateur, 40 m/m à l'entrée de la première tour.

Les températures sont de 1.000-1.200° à l'entrée de la première tour, 220-240° au moins à la sortie, 140-165° après le récupérateur, 60-65° après le ventilateur. Le rendement de  $\text{SO}_3\text{H}^2$  mis en œuvre serait de 94 à 97 %, non compris l'acide récupéré aux caisses à coke. Consommation de charbon 10-12 % d'acide à 92.5 %.

En marchant pour acide à 97.5 % la production tombe à 30 tonnes.

D'après Nielsen (1) les tours de Gaillard garnies d'anneaux « Propeller » travaillent avec plus de régularité; l'effet est plus sensible avec les gazogènes à coke intermittents qu'avec les gazogènes continus.

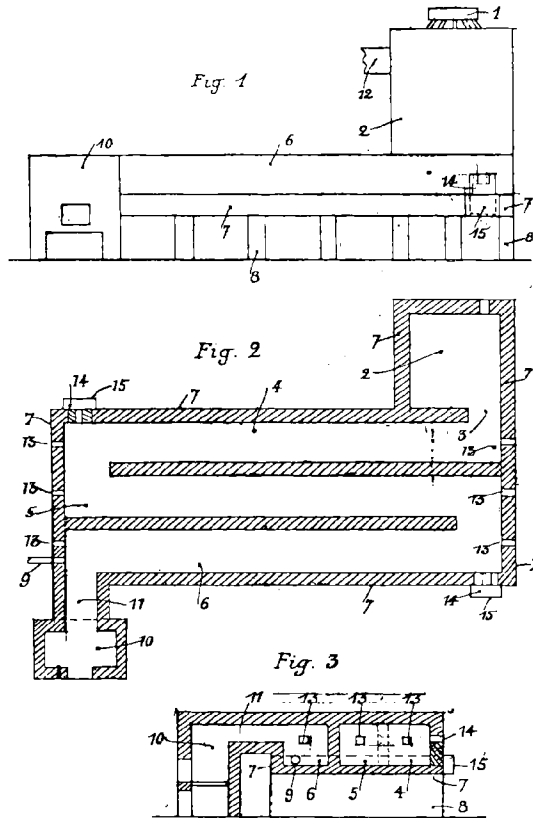


Fig. 97. — Concentration de la Chemische Fabrick Schöningen et Dr R. Wetterlein.

Durant la guerre les usines allemandes ont employé beaucoup d'appareils de la *Chemische Fabrik de Schöningen et du Dr R. Wetterlein* (D.R.P. 307.564 du 27.8.1916) dont la construction très simple est schématisée dans la fig. 97. L'acide sulfurique à concentrer est distribué en 1 sur une tour 2 vide ou garnie, en sort en 3 et circule dans un four plat à 3 canaux 4, 5, 6. Celui-ci est constitué par une cuvette en tôle 7 reposant sur des piliers 8 et briquetée en matériaux résistant à l'acide.

(1) *Chem. Eng.*, t. 5, p. 346.

L'acide sort en 9. Un foyer à grille ou à gaz 10 est relié au four par le conduit 11. Des regards 13 permettent le nettoyage et une sortie spéciale 14 l'évacuation des boues; à cet endroit la cuve en tôle est aménagée en conséquence. On remarquera que dans cet appareil le four est entièrement libre et accessible pour les travaux de nettoyage et d'entretien. La production et les frais d'exploitation seraient comparables à ceux des appareils Kessler.

*L'appareil de la Chemical Construction C° & P. Gilchrist* (U.S.P. 1.195.075 de 1916; E.P. 105.993 de 1917) est une combinaison du saturex Kessler, d'une tour Gaillard avec garnissage comme récupérateur et d'un filtre. Un appareil est capable de produire par 24 heures 63,5 tonnes d'acide 93.5 % en partant d'acide à 65.6 % ou 75 tonnes d'acide 93.8 en partant d'acide à 70 %, ou 32 tonnes d'acide 97 % en consommant 40.824.000 calories ou approximativement 28.315 m<sup>3</sup> de gaz de gazogène. Le gaz est brûlé dans une chambre de combustion de 2.75 × 3.50 × 1.60 m. Le saturex est constitué par une cuve en plomb de 11.50 × 2.75 m. et 0.50 m. de profondeur garnie de trois couches de brique pour acide de 5 cm. posées au ciment de silicate; il est recouvert d'une voûte supportant quatre barrages transversaux qui rejettent les gaz chauds sur l'acide. L'acide concentré en sort à 250°.

La tour carrée a 3.35 × 3.35 m. de section intérieure et 14.40 m. de hauteur; elle est construite en briques pour acide. Le remplissage supporté par 7 arches comprend 4.25 m. de briques espacées de 7.5 cm.; 2.40 m. de briques écartées de 5 cm.; 3 m. de quartz de 10 cm. et 1.25 m. d'anneaux de poteries de 7.5 cm.

Le scrubber en plomb chemisé de briques mesure 9.60 m. de hauteur et 5 × 4 m. intérieurement; il est garni de quartz en grains de 5 cm.; le poids de ce remplissage est de 300 tonnes.

Le tirage est assuré par un ventilateur Kestner de 53 cm. d'aspiration.

On coule sur le scrubber environ 21 tonnes d'acide à 48 %; on en recueille 45 tonnes à 57 % soit une condensation d'environ 16 tonnes de SO<sup>3</sup>H<sup>2</sup> dans cet appareil.

Température à la sortie de la tour 117° C.; au ventilateur 100°.

D'après les résultats de Queen's Ferry rapportés par Parker (*loc cit.* p. 245) la perte d'acide dans cette concentration était très forte; on a dû y adjoindre une installation de précipitation électrique pour récupérer l'acidité des gaz résiduaux qui était très élevée (15 à 20 gr. par m<sup>3</sup>).

L'appareil Gilchrist est assez utilisé en Amérique pour la reconcentration des acides résiduaux de l'épuration des huiles minérales. Il est alors chauffé par des brûleurs à huile et pour éviter le dépôt des boues, l'acide en cours de concentration est maintenu en mouvement continu par un soufflage à l'air comprimé (D.R.P. 335.473). La consommation d'huile serait de 46 litres par tonne d'acide à D. 1.84 en partant d'acide à D. 1.598.

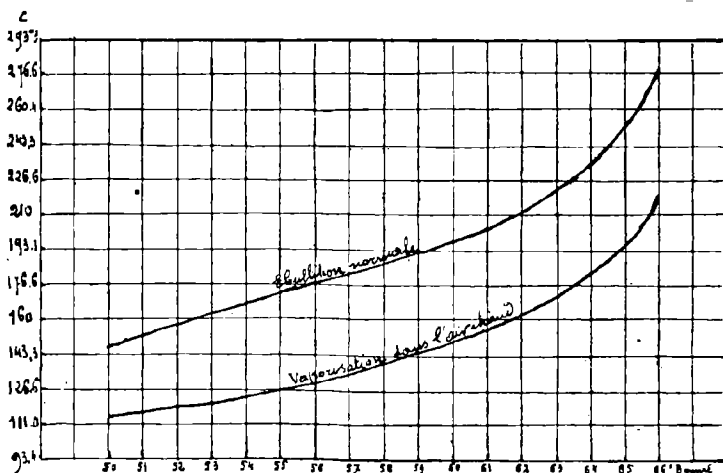


Fig. 98. — Abaissement de la température de concentration de l'acide sulfurique par le chauffage direct.

Pour les acides très boueux le gaz chaud à 650° C. est soufflé dans l'acide; cette température relativement basse est choisie pour éviter la réduction exagérée de  $\text{SO}_4\text{H}^2$  par les matières organiques. D'après la Chemical Construction Company on abaisserait ainsi le point d'ébullition de l'acide comme l'indique le diagramme de la figure 98.

L'expression abaissement du point d'ébullition est évidemment impropre. Il y a longtemps que Kessler a appliqué dans son appareil de concentration le fait que l'on peut au moyen de gaz chauds concentrer ou évaporer un liquide à une température notablement inférieure à celle de son point d'ébullition (1).

Pour la reconcentration des acides résiduaux on passe l'acide dans deux appareils identiques, l'opération étant faite en deux temps. Dans le premier on pousse la concentration à 50-55° B. ou juste au point où commencent à apparaître les

(1) Voir : Lunge, 1916, p. 1174.

mousses. Dans le second on monte à 66° B. et l'on sort l'acide à une température inférieure de 65-70° à son point d'ébullition.

Le projet de *concentration P. Pipereaut et Helbronner* (1) est basé sur la circulation non méthodique des gaz chauds et de l'acide à concentrer, sur une circulation calme de cet acide en évitant tout choc et toute pulvérisation et sur la séparation fractionnée de la vapeur dégagée.

Les auteurs espèrent ainsi éviter l'entraînement de grandes quantités d'acide à l'état de brouillard dans les gaz résiduaux; d'exposer l'acide concentré à des températures supérieures à celle à laquelle il est stable (200°); de rendre possible l'hydratation de l'acide en circulation par la vapeur d'eau dégagée en un point antérieur de l'appareil.

Celui-ci se compose (fig. 99) d'une suite de cellules en lave de volvic mesurant 1.50 m. de largeur en AB et 1 m. de hauteur en CD; la hauteur utile est de 0.50 m. Ces cellules sont au nombre de 12, disposées en escalier, étanches et enrobées par du plomb de 10 m/m. Chaque cellule possède un rebord avant limitant le niveau de l'acide. Les cellules paires sont munies d'un tuyau R de dégagement de vapeurs aboutissant à un tuyau de plomb relié aux condenseurs de vapeur d'eau. Des registres commandent ces sorties.

Une paroi d'air peut être ménagée pour réduire le rayonnement.

L'arrivée des gaz chauds se fait en G et celle de l'acide faible en G'. Leur cheminement se fait dans le même sens. Des tampons de nettoyage sont prévus sur les faces latérales des cellules. Les sorties R évacuent l'eau vaporisée sans perte sensible de gaz chauds. On règle la température en queue de l'appareil pour éviter qu'une température de sortie trop basse permette la condensation d'eau dans l'acide des dernières cellules.

L'acide au maximum de concentration est le plus froid et il emporte le minimum de calories.

On peut chauffer l'acide faible par des gaz à 1.200° sans aucune crainte par suite de l'énorme chaleur latente de vaporisation de l'eau.

Les auteurs présentent des calculs thermiques erronés car ils ont négligé de tenir compte de la chaleur de décomposition des hydrates de l'acide sulfurique. Nous n'avons trouvé aucun document indiquant que cet appareil ait été réalisé.

---

(1) *Monteur Scientifique Quesneville*, 1917, décembre, p. 265.

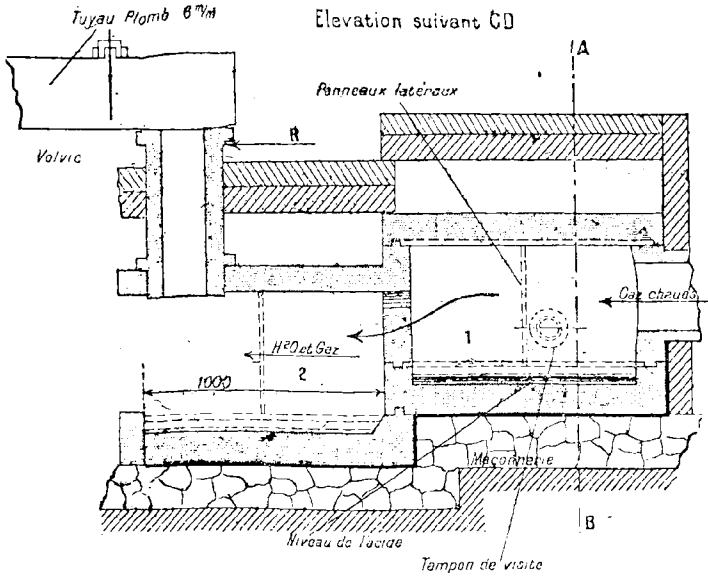


Fig. 99. — Concentration P. Pipereaut et Helbrunner. Coupe longitudinale.

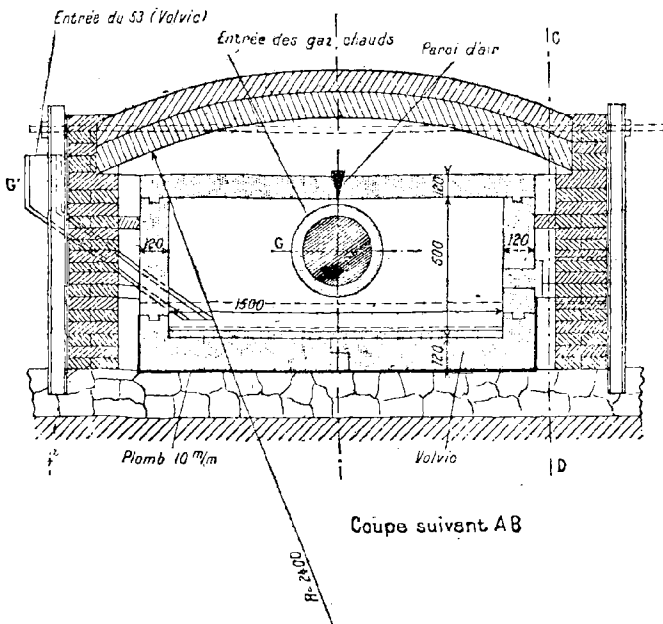


Fig. 99 bis. — Concentration P. Pipereaut et Helbrunner. Coupe transversale.

*L'appareil J. V. Skoglund* (U.S.P. 1.232.109 du 3.7.1917; E.P. 113.551 du 14.V.1917; D.R.P. 310.293 du 29.6.1817) applique la pulvérisation par injection de gaz sous pression dans un bain d'acide placé dans une chambre de vaporisation. Celle-ci (fig. 100) (10) longue et étroite est en plomb garnie de matériaux réfractaires. L'acide arrive en 11 et sort en 12. Une ou plusieurs ouvertures 13 permettent l'évacuation des boues. Dans le fond de la chambre et de préférence dans le milieu, se trouvent

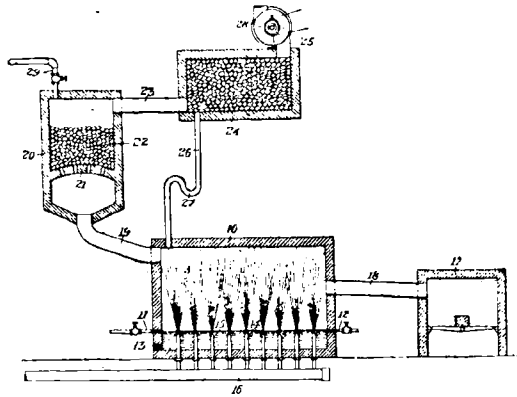


Fig. 100. — Concentration J.-V. Skoglund.

un certain nombre d'ajutages dont les orifices arrivent juste au-dessous de la surface normale 15 de l'acide. Le tuyau 16 amène de l'air comprimé ou de la vapeur sous pression et projette l'acide en pluie dans la chambre. Un foyer 17 et un carneau 18 alimentent la chambre en gaz chauds. L'autre extrémité de la chambre communique avec une tour 20 garnie de quartz puis avec un filtre 24 et un ventilateur 28. Les acides condensés dans ces derniers appareils font retour par gravité à la chambre de concentration. L'acide à concentrer peut être introduit sur la tour.

L'appareil consommerait 50 litres d'huile de chauffage par tonne d'acide concentré à 1.835 en partant d'acide à 1.525.

*L'appareil Morgan* (E.P. 127.652 du 14.5.1917) fig. 101 est constitué par une tour de 1.20 m. de diamètre dans laquelle sont disposées les unes au-dessus des autres des bassines plates de 0.90 m. de diamètre donnant leur écoulement alternativement à droite et à gauche. L'acide alimenté dans la bassine supérieure coule de l'une à l'autre et se concentre par le courant du gaz chaud produit par un foyer latéral. Les cuvettes supérieures sont de préférence en ferro-silicium; celles du bas où l'acide est déjà concentré peuvent être en fonte. Les gaz résiduaux aspirés pas-

sent par des scrubbers avant de rejoindre la cheminée. Une face de la tour est amovible pour les réparations et le nettoyage. Pas d'indications sur la puissance et les résultats d'exploitation.

La concentration proposée par la Société anonyme de la Soie artificielle de Tubize (E.P. 100.586 du 16.7.1915) est basée sur un principe analogue.

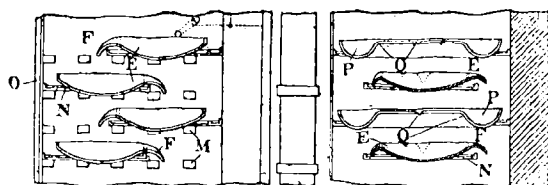


Fig. 101. — Concentration Morgan.

Kilroy (U.S.P. 1.211.594 de 1917) et Klink (U.S.P. 1.276.377 du 20.8.1918) revendiquent des tours de concentration par air chaud, garnies de matériaux inertes.

Des concentrations dans des tours garnies ont été brevetées ou décrites également par la Chemische Fabrik Griesheim Elektron (D.R.P. 305.122 du 29.9.1917 et Armstrong (1). Parker (loc. cit. p. 249) décrit la concentration par tours garnies dite de Kalbperry construites par la Kalbperry Corporation de New-York en types dont la puissance va de 2 à 24 tonnes d'acide concentré par jour.

Heckenbleikner (U.S.P. 1.264.182 du 6.11.1914 et 10.2.1917) maintient le liquide à une température inférieure à son point d'ébullition, fait passer de l'air chaud pour en enlever les impuretés volatiles et utilise les gaz qui s'échappent à échauffer l'acide faible à concentrer.

Pour la production du gaz de chauffage on avait jusqu'ici utilisé des gazogènes à coke ou à anthracite donnant du gaz exempt de suies ou de produits goudronneux susceptibles de colorer l'acide. Le prix élevé de ces combustibles a amené l'utilisation de nouveaux gazogènes brûlant du charbon plus ou moins riche en matières volatiles mais fonctionnant de telle sorte que la combustion du gaz est complète avant d'atteindre la partie de l'appareil où le gaz chaud entre en contact avec l'acide et subit le premier refroidissement.

Différents constructeurs de gazogènes (Pierson, Zahn & C<sup>o</sup>) ont établi des appareils spécialement étudiés dans ce but; aucune publication n'a encore paru sur ce sujet.

(1) Journ. Ind. Eng. Chem., 1917, p. 386.



### Concentration par des chaleurs résiduares

L'utilisation des chaleurs perdues, à la concentration de l'acide sulfurique, a été de tout temps une préoccupation lancinante dans les fabriques de produits chimiques. C'est en effet une constatation assez désagréable de voir d'une part des fours à pyrites ou à foyer rayonner ou envoyer à la cheminée des gaz ayant encore un potentiel thermique relativement considérable et d'autre part des appareils consommer des combustibles à concentrer de l'acide sulfurique, opération qui, au moins pour une grande partie, peut se faire avec des gaz à température somme toute peu élevée. Les appareils modernes de concentration ont été très perfectionnés comme on vient de le voir et comportent presque tous leurs propres récupérateurs.

Parallèlement, les autres appareils thermiques de l'industrie chimique ont aussi évolué et le nombre des fours à chauffage par foyers directs envoyant à la cheminée des gaz à haute température diminue de jour en jour pour faire place à des fours chauffés au gaz ou par foyers semi-gazogènes et avec récupération.

Par contre la chaleur de combustion du soufre dans les appareils producteurs d'acide sulfurique n'a guère trouvé d'utilisation que dans le fonctionnement du Glover comme concentration à 60° B. de l'acide des chambres. Lorsque les gaz sulfureux n'alimentent pas des chambres de plomb, fabrication de l'acide sulfurique par contact ou de lessives sulfiteuses, l'utilisation de leur chaleur est moins bien assurée.

Dans tous les cas, même pour l'alimentation des chambres, certains auteurs estiment que la récupération thermique pourrait être plus complète. A vrai dire il n'a été publié aucune note de calcul précise pour justifier cette opinion et notamment montrer que *pratiquement* on dispose, après avoir assuré la concentration de tout l'acide des chambres à 60° B., d'une quantité de calories telle qu'une utilisation supplémentaire puisse être réalisée.

On a fait valoir que la totalité de la production des chambres n'a pas toujours besoin d'être transformée en acide 60° B. C'est exact, mais le praticien de la conduite des chambres peut avoir à cet égard une autre opinion, en se plaçant au point de vue de la fabrication proprement dite.

Une autre source de chaleur peut être utilisée à concentrer l'acide sulfurique; c'est, dans le procédé de fabrication de l'acide nitrique par synthèse celle des gaz nitreux provenant de l'arc ou des catalyseurs.

Nous allons passer en revue les propositions faites pour employer la chaleur des gaz sulfureux ou nitreux à la production d'acide sulfurique concentré.

La Société Union des Fabricants d'acide sulfurique en France (*B. F.* 493.692 du 20-11-1916) introduit entre les fours et le Glover ou les colonnes lavantes des appareils de contact, un appareil de concentration facile à nettoyer, alimenté par gravité d'acide sulfurique 60° B. chaud sortant de la tour de Glover ou des colonnes lavantes et d'autre part avec des gaz aussi chauds que possible et tels qu'ils sortent des fours.

Gaillard (*B. F.* 503.007 du 31-8-1916) n'utilise pas la totalité des gaz des fours; son procédé consiste à faire une dérivation d'une partie des gaz provenant des fours à pyrites avant leur entrée dans le Glover. On les amène au bas d'une colonne en pierre de Volvic qu'ils traversent et d'où un ventilateur les envoie directement aux chambres de plomb. On pulvérise au sommet de la tour de l'acide sulfurique qui refroidit les gaz tout en se concentrant.

Les principaux avantages de ce procédé seraient d'augmenter la capacité de grillage des fours grâce à l'appel d'air du ventilateur, d'accroître la pression des gaz dans les chambres, ce qui renforcerait la production et enfin de concentrer sans combustible l'acide versé sur la colonne, que l'on pourrait recueillir à 66° B. au moins suivant l'intensité du coulage.

La Norsk Hydro Elektrisk Kvaestofaktieselskab a fait breveter (*B. F.* 530.553 du 5-2-1921; *E. P.* 132.704 du 22-1-1919; *D. R. P.* 319.115 du 23-5-1919; 323.961 du 7-8-1919) l'utilisation des gaz sortant des fours électriques à 1.000-1.200°. Pour éviter la dissociation de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  à cette température élevée on ramène celle-ci vers 500-600° en mélangeant aux gaz chauds des gaz déjà refroidis prélevés après le dernier élément de la concentration d'acide sulfurique. Ces éléments sont constitués par des tours avec remplissage arrosés par les acides à concentrer.

H. Petersen (*D. R. P.* 374.094 du 10-6-1921) examine comment l'eau est emportée par les gaz chauds utilisés dans la concentration par chauffage direct. Il rappelle que Kessler est parti, comme nous l'avons dit précédemment, de l'observation que la concentration de l'acide sulfurique se produit à des températures inférieures au point d'ébullition. Kessler avait fixé à 300-450° la température d'entrée des gaz de foyer, mais même à ces températures des échauffements locaux entraînent l'évaporation de l'acide et cet acide vaporisé doit être récupéré dans la partie de l'appareil dite récupérateur. La récupération est d'ailleurs tou-

jours incomplète et exige l'intervention de filtres dits condenseurs.

Nous reviendrons plus loin sur la façon dont l'acide est en réalité entraîné; disons de suite que le récupérateur l'est en réalité plus pour la chaleur des gaz que pour l'acide à l'état de brouillard.

D'après Petersen, Kessler et ses imitateurs auraient commis une erreur en ne voulant pas admettre que la teneur en vapeur d'eau des gaz à leur sortie du récupérateur est supérieure au point de saturation correspondant à leur température. De nombreuses observations auraient prouvé qu'il n'est nullement nécessaire que la température des gaz de fumée soit assez élevée pour que ceux-ci contiennent sous forme de vapeur la totalité de l'eau; cette eau peut sans danger de condensation s'échapper du récupérateur sous forme de brouillard à la vitesse à laquelle le gaz traverse l'appareil. On gagne ainsi la possibilité de construire des récupérateurs plus élevés, si l'on prend soin de les protéger contre la perte de chaleur par rayonnement; la chaleur étant mieux utilisée les brouillards acides seraient mieux condensés.

On a observé aussi qu'il n'est pas nécessaire d'avoir du gaz à 300-450° comme l'indique Kessler. Des gaz résiduaux à 200° ont suffisamment de chaleur pourvu qu'on en dispose d'une quantité considérable. L'acide sortant n'ayant en réalité que 140° la température des gaz entrant ne doit pas dépasser cette dernière et rester au-dessous de celle de l'ébullition de l'acide concentré au degré voulu.

Il est donc possible d'employer des températures bien plus faibles dans l'appareil de saturation et de laisser sortir les gaz à une température également plus faible. On a les avantages suivants: Possibilité d'emploi de chaleur résiduaire à température peu élevée. Présence de plus faibles quantités d'acide dans les gaz. Meilleure utilisation de la chaleur dans le récupérateur. Meilleure récupération des brouillards acides dans le récupérateur. Possibilité de supprimer les filtres.

Si on ne travaille pas avec des gaz résiduaux on peut réaliser les mêmes conditions avec des gaz vierges en les diluant avant l'entrée au saturex.

Remarquons que la démonstration de Petersen eut gagné en clarté et en précision si elle s'était appuyée, comme c'était simple de le faire, sur les tensions de vapeur des acides aux différentes températures et sur l'équilibre qui doit exister entre l'acide et la phase vapeur en présence dont la teneur maximum en eau est facile à fixer.

H. Frischer (*D. R. P.* 242.019 du 25-3-1920) chauffe également l'acide à concentrer directement par des gaz chauds qui n'ont que 150-180° C. L'appareil est relié directement au dispositif de concentration ou de dénitrification proprement dit.

Le Glover Stantial (*U. S. P.* 1.457.676 du 5-6-1923) décrit par C. Tyler (1) utilise la chaleur des gaz des fours à soufre pour produire de l'acide 66° B. en même temps que de l'acide 60° B. pour la marche de l'appareil.

La chaleur de combustion du soufre est plus que suffisante pour porter la concentration de l'acide produit dans les chambres, à 95 %. Mais pour la marche du procédé des chambres un tel acide ne convient pas car il se dénitrifie mal au Glover; on

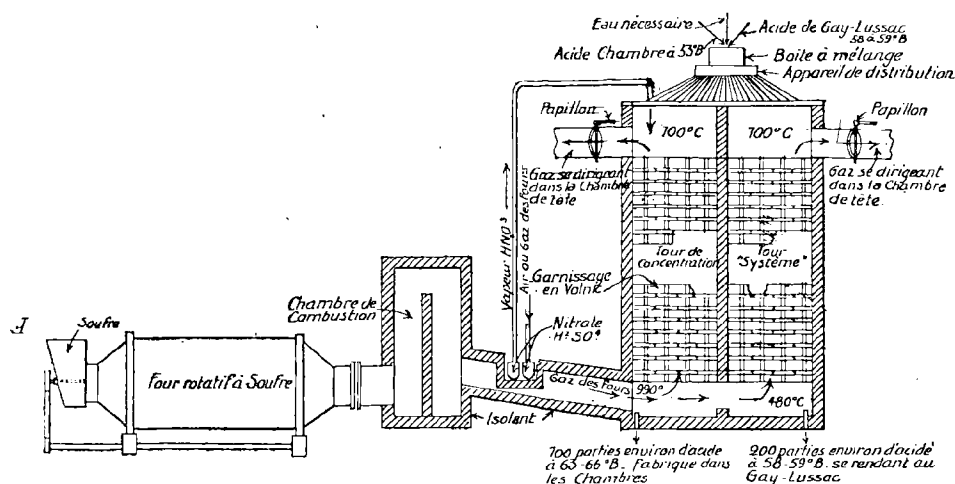


Fig. 102. — Glover double Stantial pour la concentration de l'acide des chambres par la chaleur des gaz du four à soufre

serait donc obligé de le diluer après coup. Le Glover Stantial (fig. 102) est une tour divisée en deux compartiments par une cloison verticale médiane et garnie de briques en lave de Volvic analogues à celles des autres garnissages.

Le four à soufre, la chambre de combustion, les conduits de communication sont convenablement isolés pour que le gaz arrive à la tour aussi chaud que possible; le conduit d'entrée est incliné pour que les gaz lèchent le bain d'acide qui reste dans le fond de la tour avant de monter dans le garnissage. Le compartiment du côté de l'entrée qui reçoit les gaz les plus chauds est

(1) *Chem. Metall. Eng.*, 1925, T. 32, p. 487.

celui où se fait la concentration; l'autre appelé tour « System » fonctionne comme le Glover habituel.

La distribution des acides et des gaz est parallèle; on règle les coulages des acides aux distributeurs et la répartition des gaz par des papillons placés sur chacune des sorties de gaz qui se réunissent dans une chambre de mélange avant de pénétrer dans la première chambre de plomb.

On indique que le rendement thermique de cet appareil est de 73 %; 25 % de la chaleur sont employés dans la tour System, 75 % dans la tour de concentration. La mise au point en a été faite par la Merrimac Chemical Co.

Cowburn (*E. P.* 218.694 du 10-1-1923) dispose dans le conduit entre le four à soufre et le Glover, une série de cuvettes d'évaporation en cascade dans lesquelles on concentre de l'acide. Les gaz passent au-dessus de l'acide et emportent au Glover la vapeur d'eau et le brouillard d'acide formé.

R. Moritz (1) estime que pour qu'un Glover puisse fonctionner normalement il suffit que les gaz y entrent à environ 250°.

On peut même descendre au-dessous de cette température avec des gaz propres et un Glover spécialement aménagé. Les gaz sortant du four à 500° transportent 5.000.000 de calories pour 8 tonnes de pyrites; on disposerait donc de 2.500.000 c. pour faire de la concentration.

La perte par rayonnement de l'appareil à concentrer pourrait être ramenée à 350.000 calories; il resterait 2.150.000 calories. R. Moritz calcule que cette quantité de calories est suffisante pour obtenir 17.500 k. d'acide 66° B., de 22.400 k. d'acide 60° B. soit plus que les 8 tonnes de pyrites ne peuvent produire. En fait, son calcul est inexact car il adopte une valeur trop faible pour la chaleur spécifique et néglige de tenir compte de la chaleur de décomposition des hydrates entre 60 et 66° B.

Sa conception peut cependant subsister si l'on ne cherche pas à réaliser une grosse production d'acide 66° B. On constitue avant le Glover une sorte de long couloir servant d'amenée de gaz de fours et de concentration et qui est le prolongement de la cuvette du Glover. Ce canal est en volvic et garni extérieurement de plomb. La surface est déterminée en fonction des calories disponibles et le tout est aménagé pour pouvoir évacuer les boues provenant des poussières (fig. 103).

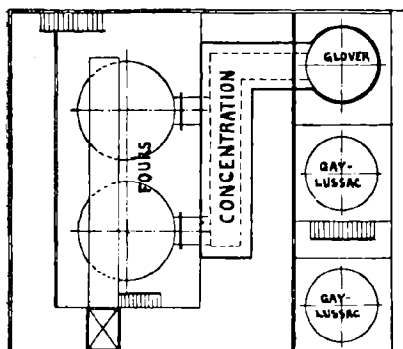
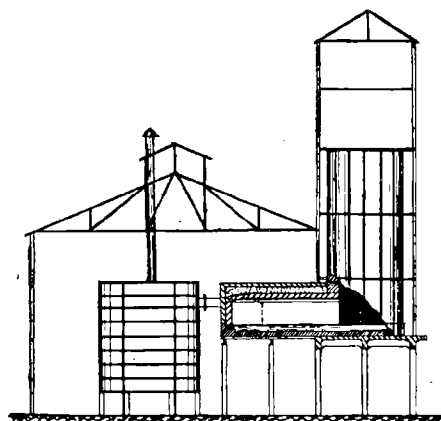
Cet appareil peut en effet capter beaucoup de poussières surtout si l'on aménage quelques barrages qui obligent le gaz à

---

(1) *Chimie & Industrie*, 3<sup>e</sup> Congrès de Chimie Industrielle, mai 1924, p. 373

se rapprocher de l'acide ou si l'on pulvérise de l'acide dans cette chambre pour améliorer l'effet de concentration.

L'acide sortant chaud de la cuvette du Glover par une sortie spéciale passe dans la concentration; il vient de celle-ci dans un réfrigérant clos dont l'écoulement est réglé par un robinet sur l'acide froid, au degré voulu.



R. M 52

Fig. 103. — Concentration R. Moritz  
par les gaz de fours à pyrites

R. Moritz indique que l'acide concentré ainsi obtenu est aussi beau que l'acide de concentration de Gaillard ou de Kessler.

La Metallbank & Metall. G. et H. Klencke (*D. R. P.* 406.913 du 12-5-1923 et *E. P.* 215.790 du 12-5-1924) utilisent la chaleur des gaz de combustion du soufre pour concentrer l'acide produit au Glover ou dans les chambres; on peut mélanger à ces gaz des gaz de pyrites *ayant passé par un précipiteur électrique* pour les purifier. Toutefois dans la suite, ces inventeurs font justement observer, ce qu'avaient négligé leurs devanciers, que *la grande quantité d'eau ainsi dégagée en tête du système* gêne la marche de la réaction dans les chambres ordinaires. Ils évitent cet inconvénient en appliquant dans ce cas le procédé qu'ils ont décrit dans le *D. R. P.* 398.328 que nous avons déjà analysé.

A. Grosche (demande de *D. R. P. G.* 61.111 de 1925) a pensé à utiliser pour concentrer l'acide sulfurique, non plus une chaleur résiduaire mais une siccité résiduaire. Les gaz qui dans la fabrication de l'acide sulfurique par contact quittent les absorbeurs de queue sont pratiquement anhydres puisqu'ils ont été mis en équilibre avec de l'acide à 98 % de  $\text{SO}_4\text{H}^2$ . Ils sont donc aptes à absorber de grandes quantités d'eau.

On les fait traverser plusieurs tours sur lesquelles on fait couler de l'acide sulfurique faible.

### **Concentration par chauffage indirect**

Les *appareils en platine* paraissent entièrement abandonnés; le prix de ce métal a d'ailleurs, malgré l'augmentation continue de sa production, pris une allure telle que son emploi pour la confection des ustensiles de concentration d'acide sulfurique ne peut plus en aucune façon être envisagée.

*La concentration en cornues de verre* plutôt réservée à la production d'acide devant répondre à certaines garanties de pureté tend également à disparaître totalement malgré la création de qualités de verre très résistantes aux variations de température et aux effets mécaniques. Ce genre d'appareillage reste d'ailleurs forcément voué à de faibles productions incompatibles avec les conditions industrielles actuelles.

*Les concentrations en cuvettes, en capsules* ou en récipients de formes diverses disposés en gradins ont eu pendant la guerre un regain d'activité. Les capsules en porcelaine ont été remplacées par des récipients moins fragiles en fonte pour acide, en quartz fondu ou en alliages spéciaux résistant à l'acide sulfurique chaud; le nombre des récipients mis en batterie était aug-

menté considérablement. En Angleterre on a remplacé les coquilles en matériaux réfractaires ordinaires sur lesquelles reposent les capsules, par des pièces en obsidiane. Ce matériau dont nous avons déjà parlé, est très résistant aux hautes températures et de plus inattaquable aux acides et non absorbant.

Les concentrations Benker du dernier type installé avant guerre comprenaient deux rangées de 24 capsules en quartz disposées en cascade. Le chauffage se faisait au-dessous des premières capsules inférieures et après avoir passé sous la série montante de ces capsules les gaz de combustion chauffaient les cuvettes en plomb où se faisait la concentration de 53 à 60° B. Une telle concentration produisait 6 tonnes d'acide à 94-95 % en 21 heures avec une dépense de charbon d'environ 25 %.

Ces appareils gardent un intérêt pour la production d'acides concentrés de qualité, c'est-à-dire tout à fait incolores et limpides.

Les concentrations en cascade du Thermal Syndicate sont tout à fait semblables à celle de Benker. Elles comprennent des rangées parallèles de 15 capsules préparantes qui sont soit à découvert, soit recouvertes pour collecter les vapeurs s'il y a lieu. Cette série est suivie d'une seconde de 25 capsules également disposés en gradins.

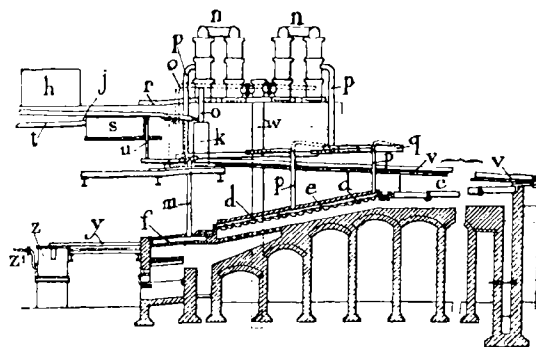


Fig. 104. — Concentration W. Leitch

Les dimensions des premières étaient: hauteur 51.5 cm.; diamètre supérieur 28.0 cm.; diamètre au fond 22.8 cm; celles des secondes: 31 cm. de diamètre et 13.3 cm. de profondeur.

Les formes sont variables. Les pièces en quartz fondu ou vitreosil sont placées sur leurs supports avec un anneau intermé-



diaire en amiante. Un foyer ordinaire envoie le gaz de chauffage sous les capsules par une voûte à treille d'où ils passent dans le carneau qui est au-dessous des capsules. On emploie du charbon de mauvaise qualité dont la consommation varie de 15 à 20 % du poids de l'acide concentré. Les fumées de concentration passent dans un condenseur consistant en une caisse plombée garnie de coke. Une unité de 5 tonnes exige un condenseur de 14,157 m<sup>3</sup>.

On construit des unités doubles de 10 tonnes rassemblées et avec deux foyers.

Les bassines de préconcentration en plomb ont été également remplacées par des cuvettes en alliages spéciaux résistant aux acides.

Nous traiterons dans la huitième partie la question des matériaux réfractaires aux acides dont l'emploi peut être intéressant aux divers stades de la fabrication de l'acide sulfurique et en particulier pour sa concentration.

W. Leitch (*B. F.* 491.319 du 6-12-1915) commence par concentrer l'acide dilué à 70-80 % par évaporation dans des bassines en plomb *c* (fig. 104) à 100-125° C. d'où l'acide est envoyé dans les bacs en quartz ou en porcelaine *d* placés dans une chambre fermée; l'acide *y* est concentré à 85-90 % à une température de 135-150° et passe ensuite dans un bac clos en fonte *f* où il est chauffé pour que la température d'entrée de 200-215° passe à 260° puis à la sortie à 325° et la concentration à 96-98 %. Les vapeurs du second et du troisième stade de concentration sont envoyées dans des tours *n* où elles réchauffent l'acide à concentrer et condensent l'acide entraîné.

Dreyfus (*B. F.* 492.977 du 30-12-1916) (fig. 105) chauffe l'acide à concentrer dans un appareil en fonte, cylindrique, ayant un couvercle et à l'intérieur duquel se trouvent une série de cylindres concentriques alternativement supportés par la cuve et le couvercle. L'acide entre au centre et passe d'un cylindre à l'autre en circulant successivement *per descensum* et *per ascensum*. L'inventeur revendique comme avantages le fait que dans la concentration l'acide le plus fort se trouve au fond et que l'eau est éliminée graduellement.

Les bassines en fonte ont été généralement adoptées dans les concentrations en cascades lorsque l'on veut produire de l'acide à 95 % de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> et plus. La circulation de l'acide doit dans une certaine mesure ralentir la formation des dépôts.

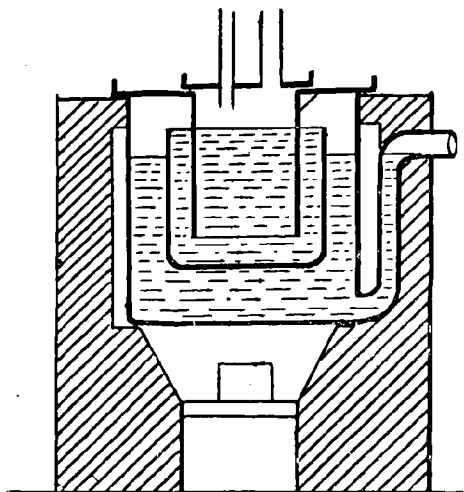


Fig. 105. — Concentration Dreyfus

S. J. Tungay et G. B. Hangton (*E. P.* 114.072 du 13-5-1917) utilisent des récipients en ironac disposés comme dans les appareils ordinaires en cascade; ces récipients ont une bordure ondulée pour en faciliter la dilatation et peuvent porter des cannelures pour augmenter la surface de chauffe. Les mêmes auteurs ont proposé un système de 12 bassines en ironac de 0,915 m. de diamètre, ayant chacune un couvercle allant au scrubber. Un tel système alimenté d'acide 64-65 % produirait par 24 heures 10 t. d'acide 93-94 % en consommant 12 % de charbon.

Dans une autre forme d'exécution on utilise une série de cuvettes ondulées; la caractéristique de cette variante est le faible poids d'acide en traitement, contrairement à ce qui existe dans le type précédent.

Hidesuke Hito et Kwanto Sanso Kabushikikaiska (*Br. Jap.* 40.526 du 7-11-1921) ont breveté un dispositif qui a quelque analogie avec le second de Tungay et Hangton.

W. Masson (1) estime que les appareils à cascade avec cuvettes en plomb et capsules en quartz sont seuls capables de fournir de l'acide concentré bien limpide; il donne des éléments de prix de revient de cette concentration et de ses frais d'établissement.

Un éditorial du *Chemical Age* du 14-2-1925 soutient une opinion analogue à celle de Mason quant à la production des acides incolores et limpides.

(1) *Chem. Zett.*, 1922, n° 5, p. 38.

Dreyfus et The Clayton Aniline C<sup>o</sup> ont adjoint comme on le sait à l'appareil de concentration dans une marmite en fonte, une tour de récupération de 1,22 à 2,44 m. de hauteur, garnie, dans laquelle les vapeurs émises par l'acide en concentration dans la marmite rencontrent l'acide à concentrer. Parkes (*loc. cit.* p. 152) donne des renseignements fournis par P. Parrisch de la South Metropolitan Gas Cy sur l'exploitation de ce système et les modifications qui y ont été adoptées.

L'appareil concentre par jour, pour la sulfonation du benzène, 18 tonnes d'acide de 93 à 96,5 %  $\text{SO}_3\text{H}^2$  dans une marmite en fonte de 1.028 m. de profondeur et 1.141 m. de diamètre. L'acide est maintenu dans la marmite à 315° C. et l'on veille à ce que la densité de l'acide condensé sortant du scrubber à coke reste inférieure à 1.74; au-dessus de ce chiffre il y a dissociation dans la concentration. La consommation moyenne de coke est de 122 kg. par tonne d'acide concentré fini. La perte est de 4,3 %.

W. Strozda (1) a refait un exposé de la marche du système de *concentration tubulaire de Krell-Strozda* (*D. R. P.* 272.158 du 22-12-1911) en indiquant que les appareils de ce système sont apparus trop tard pendant la guerre pour prendre tout le développement que les conditions économiques de cette période auraient pu permettre. Le « neutraleisen » préparé auparavant était trop cassant pour pouvoir être utilisé dans de grands appareils. Le brevet précité protège son emploi sous forme de tubes enrobés dans la fonte ordinaire aussi résistante que possible à l'acide, l'espace intermédiaire étant rempli d'un mastic réfractaire. Dans le cas d'éclatement du tube intérieur l'automastiquage en assure l'étanchéité.

L'expérience a ainsi abouti à un appareillage (fig. 105 bis) qui a montré une bonne tenue à l'exploitation.

Les tubes sont rangés parallèlement dans un four de construction spéciale, un peu en pente, et munis de pièces de communication, de tubulures de nettoyage et d'évacuations de distillat de même exécution.

L'acide qui entre dans le premier tube par une tête d'introduction avec fermeture liquide, passe dans tous les tubes et sort par une pièce de sortie en communication avec le réfrigérant et le réservoir.

Chaque faisceau de tubes porte à la pièce de communication une pièce en demi-lune formant espace de distillation, duquel les

---

(1) *Zetts. f. angew. Chem.*, 1918, n° 29, p. 135.

distillats sont envoyés à un réfrigérant tubulaire et seuls les gaz nitreux vont à l'exutoire.

On installe des systèmes ayant jusqu'à 12 tubes suivant le tonnage d'acide 97-98 % à produire. L'auteur revendique en faveur de ce système : la construction rapide, la facilité d'exploitation, la simplicité des réparations sans arrêt prolongé et celle du nettoyage. On peut faire des appareils d'un nombre quelconque de tubes pour produire de l'acide à 93-94 ou 97-98 % de  $\text{SO}_4\text{H}^2$ . Le gros avantage du système serait de permettre aussi facilement la production d'acide 97-98 que celle d'acide 93-94. L'acide serait aussi clair et aussi beau que celui des platines.

La consommation de combustible est légèrement plus élevée que celle des appareils à chauffage direct (Kessler, Duron, etc.).

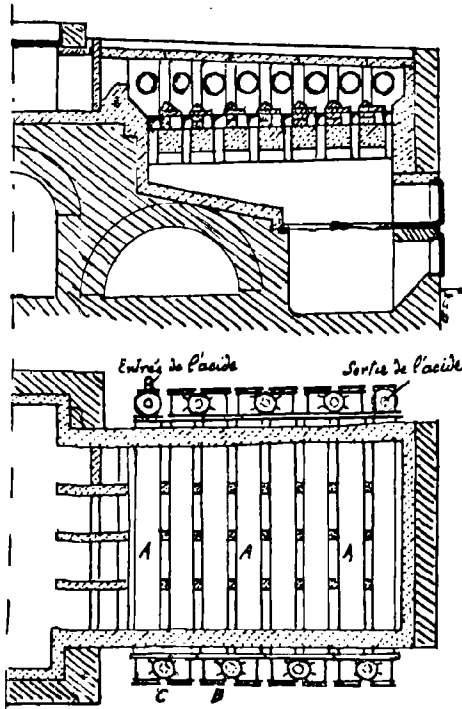


Fig. 105 bis. — Concentration tubulaire Krell Strozda

Dans les petits systèmes jusque 6-8 tubes, chaque tube produit un peu moins de 0,9 tonne d'acide 97-98 % sans fatigue, cette production s'élève à 0.9-1 tonne par tube dans les systèmes à plus de 6 tubes.

Avec un foyer ordinaire à grille on consomme 300 k. de

charbon par tonne d'acide 97-98. La même quantité de charbon produit 1.5 fois plus en acide 93 % soit 200 k. par tonne.

L'appareil Krell Strozda a l'avantage de donner des distillats qui ne sont pas pollués par les gaz de combustion et qui peuvent être condensés dans de très petits réfrigérants ou filtres ce qui diminuerait fortement les frais d'exploitation: les 2/3 de ce qu'exigent les Kessler.

Pour économiser l'eau de réfrigération des réfrigérants en plomb, Petersen a proposé d'envoyer les distillats dans une petite tour et de les précipiter par un ruissellement d'acide 50° B. qui se concentre par la chaleur apportée. Les condensations de la distillation sont ainsi portées à 85.90 %, coulent dans l'appareil proprement dit et augmentent ainsi la production pour le même emploi de charbon. Les vapeurs acides qui sortent de la tour peuvent être réduites à une faible quantité et en raison de leur teneur en produits nitreux être envoyées directement dans les chambres de plomb ou condensées totalement dans un réfrigérant tubulaire pour être ensuite coulées sur un Glover.

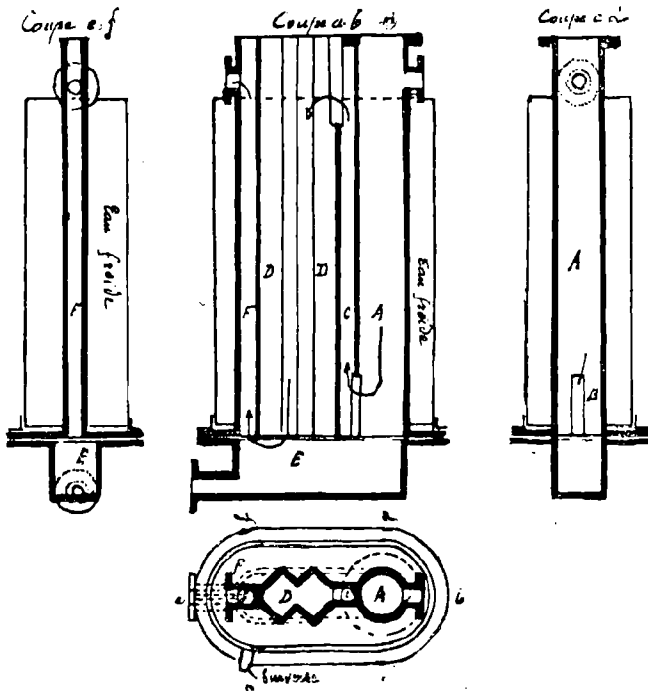


Fig. 105 ter. — Réfrigérant à acide concentré de la concentration Krell-Strozda

Pour refroidir l'acide concentré on emploie un réfrigérant en fer modèle déposé 673.426/12 i (fig. 105 *ter*) qui prend peu de place; il a des nervures et possède un collecteur de boues facile à nettoyer.

Pour les appareils de grande production on utilise un foyer à cuve et grille inclinée.

Il est important de nettoyer les tubes en temps utile.

Mattenklodt (1) a repris l'exposé des avantages de la concentration Strozda. Il indique qu'un système à 8 tubes avec tour de Petersen consomme par jour 1,8 tonnes de charbon et produit 10 tonnes d'acide 94 % en partant d'acide 50° B., 1 % soit 100 k. d'acide, sont perdus dans les produits de distillation sous forme d'acide à 1° B., que l'on produise du 93-94 ou du 97-98 %.

Si l'on emploie des appareils en ferro-silicium l'usure des appareils est à peu près négligeable et l'acide obtenu très pur.

La condensation de l'acide faible peut se faire dans un filtre qui évite toute consommation d'eau de réfrigération.

Duron, comme nous l'avons déjà mentionné, a, à la suite de la note de Mattenklodt, indiqué les résultats qu'il obtient avec son système.

Mattenklodt (2) a répondu à Duron que la quantité de 1 % de l'acide obtenu à 1° B. est un maximum qui n'est atteint qu'exceptionnellement; le plus souvent l'acidité du condensat est beaucoup plus faible et sa récupération peut être négligée. Il considère que le chiffre de perte de 0,04 % accusé par Duron est un record.

Durant la guerre on a aussi beaucoup employé en Allemagne, pour la production d'acide à haute concentration les *appareils Pauling* (D. R. P. 299.774 du 25-8-1915 et 357.593). Ces appareils étaient particulièrement utilisés pour régénérer les acides provenant soit des colonnes de dénitrification des acides résiduels, soit de la concentration de l'acide nitrique synthétique. Le principe du procédé est d'effectuer la concentration par les vapeurs émises par de l'acide concentré contenu dans une marmite en fonte spéciale chauffée par un foyer quelconque. 400 concentrations de ce genre auraient fonctionné en Allema-

---

(1) *Chemiker Zeitung*, 1920, n° 86, p. 529.

(2) *Chemiker Zeitung*, 1921, n° 2, p. 20.

gne et en Autriche durant la guerre (1). Nous en donnerons d'abord la description d'après les textes des brevets.

Dans une chaudière *k* (fig. 106) on produit par ébullition un mélange de vapeur d'acide sulfurique et de vapeur d'eau; ces vapeurs pénètrent par le tuyau *d* dans l'appareil de rectification *r* et parcourent celui-ci de bas en haut. L'acide à concentrer entre

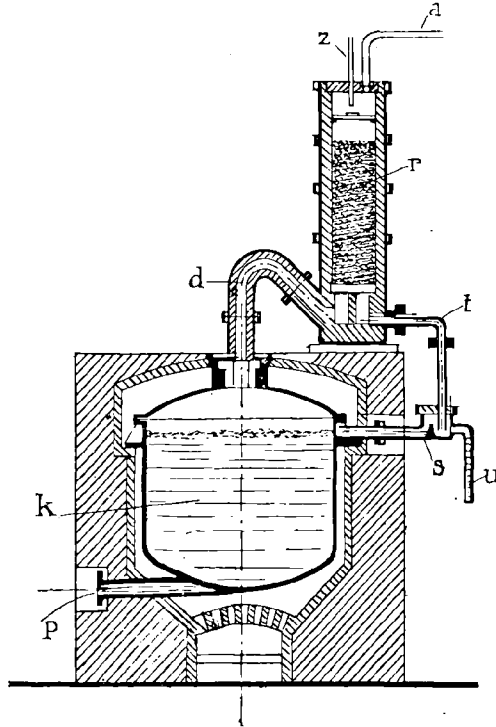


Fig. 106. — Concentration Pauling

par le tuyau d'alimentation *z* situé à la partie supérieure tandis que la vapeur d'eau débarrassée des vapeurs d'acide sulfurique s'échappe par le tuyau *a*. L'acide concentré quitte l'appareil de concentration *r* par le tuyau *t* qui débouche dans la tubulure *s* de la chaudière. Cette tubulure s'évase vers l'extérieur et est munie d'une nervure transversale qui règle le niveau du liquide à l'intérieur de la chaudière. Si ce niveau s'abaisse trop, le liquide provenant du tube *t* franchit la nervure et entre dans la chaudière.

(1) W. Büsching. *Säurewirtschaft in der Sprengstoffindustrie*, Zeits. f. das gesamte Schiess- und Sprengstoffwesen, 1924, fasc. 6.

Si par contre la chaudière est suffisamment remplie, le liquide s'écoule par un tuyau *u* jusqu'à un réfrigérant ou un bac de réserve. On arrive ainsi à obtenir que le niveau reste constant à l'intérieur de la chaudière. Les boues qui à la longue s'accumulent dans l'appareil peuvent être évacuées de temps en temps par la tubulure *p*. Ce dernier dispositif est surtout employé lorsqu'il s'agit de préparer de l'acide sulfurique à la fois très concentré et très pur. Mais si l'on veut obtenir l'acide commercial courant on peut disposer horizontalement le tuyau *d* afin qu'il serve aussi à introduire l'acide rectifié dans la chaudière. Dans ce cas comme dans l'autre on recueille l'acide par la tubulure *s*.

Les vapeurs quittant la colonne contiennent très peu d'acide sulfurique, mais si l'on tient tout particulièrement à la pureté des gaz évacués, il suffit d'employer un filtre dix fois moins important que ceux des autres appareils de même production.

Dans la chaudière la surface annulaire interne qui correspond au niveau de l'acide, se détériore plus rapidement que le reste. Pour éviter le remplacement de toute la cuve on protège cette partie par un anneau venu de fonte avec le couvercle comme l'indique la fig. 107.

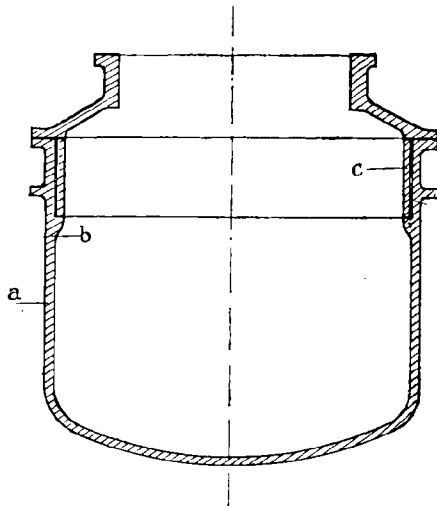


Fig. 107. — Chaudière à doublure annulaire pour la concentration Pauling

W. Büsching (*loc .cit.*) donne les renseignements complémentaires ci-après appuyés par la fig. 108. La vapeur d'eau est distillée dans le déphlegmateur *b* et aspirée par une trompe à eau *c*. La perte d'acide ne dépasse pas 2 à 3 % de l'acide concentré fini. La consommation d'eau est de 7 m<sup>3</sup> à l'heure pour



la trompe. L'appareil prend 6 x 8 m. et 8 m. de hauteur. Il produit 10 à 12 tonnes d'acide 95-96 % par 24 heures sans surcharge.

A la fin de la guerre, les provisions d'hématite, de silicium et de manganèse étant rares la qualité du métal des chaudières laissait fort à désirer et l'on devait changer celles-ci au bout de 8-10 mois alors que correctement établies elles duraient deux

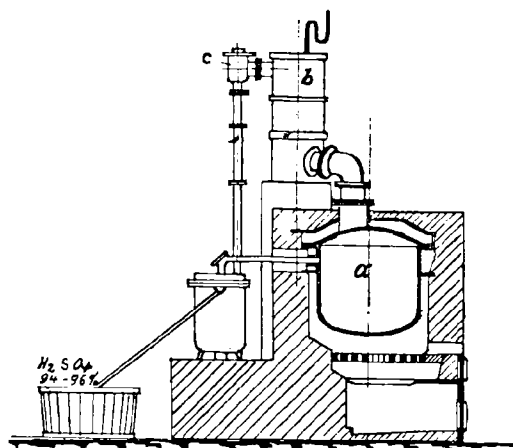


Fig. 108. — Ensemble de la concentration Pauling

ans. Dans le cas où l'acide dégage des produits nitreux le déphlegmateur et le filtre sont établis en matériaux céramiques résistant aux acides avec blindages en thermisilid.

W. Miersch (*D. R. P.* 359.300 du 6-4-1918) dans le but de faciliter la concentration d'acides résiduaire dans les marmites en fonte, y injecte de la vapeur d'eau surchauffée à une température supérieure de 30 à 50° à celle de l'acide. Les vapeurs sont envoyées dans une tour faisant office de déphlegmateur et qui livre l'acide à la chaudière, préconcentré à 60° B.

J. Patten (*U. S. P.* 1.286.080, 1.286.188. 1.294.827 de 1917 et 1918) a proposé la concentration dans une série de chambres chauffées soit par la vapeur en faisant intervenir le vide, soit par foyer avec combinaison de retour d'une partie des fumées à celui-ci.

### Procédés divers de Concentration

La B. A. S. F. (*D. R. P.* 302.553 du 12.1.1917) a breveté un appareil de concentration dans le vide. La chambre de chauffage tubulaire comporte des tubes en fer perforés plombés homogène. Ces tubes résistent à l'action chimique et à la pression. Le procédé est continu.

Pagliani (1) décrit des expériences de concentration d'acide de 52 à 66° B. en chauffant à l'aide de trois électrodes de platine reliées à une canalisation triphasée. L'opération se fait dans une cornue en grès ou en fer émaillé. Le rendement thermique serait de 93 %. Aucune indication sur l'usure du platine.

Matignon (2) indique qu'en Italie, durant la guerre, en raison du prix élevé du charbon et du prix relativement bas de l'énergie électrique on a concentré l'acide sulfurique en utilisant l'électricité comme source calorifique. Le ferrosilicium est intervenu tant pour la construction de la cuve que pour celle des électrodes. Le quintal d'acide 65°6 B., en partant d'acide 52° B., aurait été obtenu avec une consommation de 43 kwh. correspondant à une dépense de f. 0,86, le kwh. étant à f. 0,02.

Parkes (*loc. cit.* p. 266) indique que d'après le *Bulletin* 184 du bureau des Mines de Washington une concentration électrique a été installée par la Chemical Construction Co à Mount Holly; l'appareil discontinu a fonctionné pendant plusieurs mois avec de bons résultats. En 1918 une unité d'une tonne fut installée à Saint-Albans. Elle consistait en une cuve construite en maçonnerie résistant à l'acide dans laquelle étaient placées deux électrodes en métal également réfractaire à l'acide, écartées de 0.60 à 0.90 m. et ajustables. Le niveau de l'acide pouvait être élevé ou abaissé. Un barrage en maçonnerie pour acide séparait les deux électrodes et l'acide se déversait d'une chambre dans l'autre au-dessus de ce barrage. Le courant passait d'une électrode à l'autre par la mince couche d'acide coulant sur le barrage et la chauffait de façon que l'eau s'y évaporait rapidement.

---

(1) *Ann. Chim. Appl.*, 1918, T. 10, p. 134-137.

(2) *Chimie et Industrie*, 1919, novembre-décembre, p. 1301.

## TRAITEMENT DES FUMÉES ACIDES RESULTANT DE LA CONCENTRATION DE L'ACIDE SULFURIQUE

### Considérations théoriques

Les vapeurs qui se forment par la concentration de l'acide sulfurique entraînent de l'acide qu'il convient évidemment de séparer, tant au point de vue de sa récupération que pour éviter les ennuis que sa diffusion dans l'atmosphère pourrait occasionner au voisinage de l'usine.

On a pu remarquer au cours des descriptions des différents procédés de concentration que les appareils utilisant le chauffage indirect sont pourvus pour la récupération de l'acide vaporisé de dispositifs moins importants et généralement plus simples que ceux des appareils où les gaz chauds sont en contact immédiat avec l'acide. C'est donc que les vapeurs ont des propriétés différentes suivant leur provenance.

Ce que nous avons dit dans la partie théorique de ce chapitre permet de concevoir que les vapeurs émises par de l'acide sulfurique chauffé indirectement ne doivent contenir que fort peu d'acide sulfurique réellement à l'état de vapeur, jusqu'à la concentration de 92-93 %, cas le plus général. Il peut s'y trouver de l'acide à l'état de gouttelettes entraînées mécaniquement mais dans tous les cas la séparation de cet acide ne peut présenter de difficultés et cela explique la simplicité des dispositifs accessoires des appareils à chauffage indirect.

Les vapeurs émises par des appareils à chauffage direct sont au contraire constituées par un brouillard qui — fait bien connu — n'est pas justiciable d'un simple refroidissement. On a affaire à un brouillard d'acide sur l'origine duquel les auteurs qui ont traité cette question sont presque tous restés muets.

Nous n'avons trouvé d'observations à cet égard que dans le volume de l'édition anglaise du *Lunge* consacré à la fabrication de l'acide sulfurique par contact (1).

Le brouillard d'acide sulfurique, comme ceux de chlorhydrate d'ammonium ou d'acide phosphorique, traverse après refroidissement des laveurs garnis d'absorbants ayant pour le corps à retenir une très grande affinité, sans être retenu. Ce fait a secondairement une grande importance car il rend très délicat le dosage de l'acidité du brouillard, et il est malheureusement

---

(1) Frank Douglas Miles, Contact process., p. 206 (Londres 1925)

certain que la plupart des dosages publiés sont de ce fait fortement entachés d'erreur et inférieurs à la réalité.

Le brouillard acide apparaît dans trois circonstances de la fabrication de l'acide sulfurique : 1° Dans les gaz quittant les fours de combustion de soufre ou de minerais sulfurés. 2° Dans les fumées des concentrations à chauffage direct. 3° A l'échappement dans l'air humide des gaz de queue des appareils de contact quand l'absorption de l'anhydride sulfurique n'est pas parfaite.

Comme nous l'avons dit, seul Miles a donné une explication de la formation de ce brouillard et cette explication est valable pour les trois cas envisagés ci-dessus.

Les gaz de grillage quittent les fours à une température telle qu'il ne peut y exister que peu ou pas du tout de monohydrate sulfurique, celui-ci étant dissocié presque entièrement à 440° en  $\text{SO}^3$  et  $\text{H}^2\text{O}$ .

Nous ajouterons à cette indication de Miles que d'après la littérature,  $\text{SO}^3\text{H}^2$  commence à se dissocier à la pression normale bien avant son point d'ébullition : 310-338° suivant les auteurs; Schertel prétend même qu'elle commence à 0°.

Notre connaissance du système  $\text{SO}^3\text{-H}^2\text{O}$  est très précaire et nous sommes incapables de dire quel phénomène se produit lorsque le mélange gazeux se refroidit; si c'est la combinaison de deux vapeurs sous forme d'acide sulfurique liquide ou la formation d'acide sulfurique vapeur et sa condensation subséquente.

En ce qui concerne la raison physique de la formation du brouillard nous sommes dans la même obscurité. Le fait évident est que toutes les fois que  $\text{SO}^3$  vapeur se trouve en contact avec  $\text{H}^2\text{O}$  vapeur ou liquide ou même d'acide sulfurique à faible concentration, à une température qui permet à la combinaison de s'effectuer, le résultat est la formation d'un brouillard d'acide sulfurique.

Ces conditions sont bien réunies dans les gaz de grillage contenant une proportion variable de  $\text{SO}^3$ , formé par la combinaison de 2  $\text{SO}^2$  et  $\text{O}^2$  sous l'action catalysante des matériaux du four ou des oxydes métalliques résultant du grillage, et d'eau apportée par l'air; dans une concentration à chauffage direct où des gaz sont admis à une température d'au moins 450° et dissocient toujours par suite de surchauffes locales une quantité variable de monohydrate sulfurique; à l'exutoire d'un appareil de contact où  $\text{SO}^3$  non absorbé se diffuse dans l'air plus ou moins humide.

Cette façon de voir oblige donc logiquement à considérer les fumées des appareils de concentration à chauffage direct tout autrement que ne l'a fait Kaltenbach (1). D'après cet auteur la phase gazeuse comprendrait de la *vapeur* de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  et de la vapeur d'eau mélangées aux gaz. Le système serait constitué *par un liquide binaire et sa vapeur* laquelle comme on sait *est également binaire*. Kaltenbach traite le problème exactement comme une condensation bien que les chiffres qu'il avance en ce qui concerne les températures des gaz rapprochées des points d'ébullition des acides condensés, soient en complet désaccord; et cela même en tenant compte de l'abaissement de la température de vaporisation que nous avons rappelé lorsque nous avons décrit l'appareil Gilchrist.

Kaltenbach prétend que le brouillard n'apparaît qu'à partir du moment où l'abaissement de la température a permis aux *vapeurs* sulfuriques émises par la concentration de passer à l'état liquide.

Auparavant l'acide sulfurique s'y trouverait entièrement sous forme gazeuse. A vrai dire l'auteur ne fournit aucune preuve expérimentale de cette affirmation.

La suite de notre exposé confirmera notre observation.

Duron (2) qui a discuté brièvement l'étude de Kaltenbach n'a pas relevé son erreur.

L'acidité du brouillard sortant des appareils de concentration est de 4 à 10 gr. en  $\text{SO}^4\text{H}^2$  par m<sup>3</sup> pour les Kesslers et les Gaillards d'après Delasalle (3). On trouvera plus loin d'autres chiffres fournis par Calder et Fox.

Dans son exposé sur la purification des gaz pour la fabrication de l'acide sulfurique par contact, Knietsch a indiqué que le refroidissement lent est préférable pour faciliter dans la suite la séparation du brouillard acide véhiculé. Miles (*loc. cit.*) fait observer que cette indication est d'accord avec l'hypothèse que plus vite on refroidit les gaz, plus les particules tendront à être petites. Quand la température baisse l'acide des vésicules tend à se diluer en absorbant l'eau du gaz environnant. Toutefois le brouillard d'acide sulfurique ne se dilue pas aussi rapidement que l'on pourrait s'y attendre. Les matières finement divisées ont des propriétés particulières et Lord Kelvin a montré que la tension de vapeur d'une petite goutte sphérique de liquide est plus grande que celle du liquide à l'état normal et cela dans le

(1) *Chimie et Industrie*, 1921, février, p. 143.

(2) *Chimie et Industrie*, 1921, mai, p. 550.

(3) *Chimie et Industrie*, 1920, septembre, p. 261.

rapport inverse de son rayon. Si les gouttelettes d'acide sont très petites l'augmentation de leur tension de vapeur due à la courbure peut être si grande qu'elle égale ou à peu près celle de l'eau ou de l'acide faible avec lesquels elles sont mises en contact. Cela expliquerait comment le processus d'absorption par lavage est si lent comme nous l'avons déjà signalé.

En ce qui concerne la stabilité du brouillard d'acide sulfurique, Miles estime qu'en plus de l'effet de courbure sur leur tension superficielle, la présence de charges électriques peut exercer un effet dans une direction opposée.

Baucroft (1) et d'autres ont fait intervenir pour expliquer la permanence des brouillards l'hypothèse de l'existence d'un film d'air absorbé sur la surface des particules.

D'après H. Rémy (2) il faut différencier les brouillards chimiques secs et humides. Ces deux sortes de brouillards se comportent très différemment à beaucoup de points de vue, alors que le comportement d'un brouillard est essentiellement indépendant du corps qui le constitue. D'après les essais de Remy, parmi les théories formulées sur les causes de la difficulté d'absorption des brouillards celle de H. Freundlich est exacte. Cette difficulté résulte du fait que parmi les particules du brouillard il n'y en a qu'une très faible partie qui vient en contact avec l'absorbant par suite de leur très grande inertie, comparative-ment à la mobilité des molécules des gaz. Remy a fait toute une série d'essais sur divers modes d'absorption; l'absorption du brouillard humide d'acide sulfurique par la lessive de potasse est plus mauvaise que par l'eau; elle est améliorée si on y incorpore 50 % de CO<sup>2</sup> parce que l'absorption de ce gaz provoque une contraction importante des bulles.

Le brouillard de SO<sup>3</sup> hydraté par sa mise en contact avec de l'eau est plus difficilement absorbable en raison de ce que ses particules sont plus grandes.

La filtration est par contre un excellent moyen d'absorption.

D'après les mesures faites par le professeur P. Pascal à la poudrerie d'Angoulême (3) le rayon moyen des gouttelettes d'acide formant le brouillard aurait pour valeurs extrêmes

---

(1) *Applied. Colloid Chemistry*, 1920, p. 21.

(2) *Zeits f. Anorg. Chemie*, 1924, T. 139, p. 51 et *Zeits. f. angew. Chemie*, 1926, N° 5, p. 147. Congrès de Nüremberg de 1925.

(3) *Synthèses et catalyses industrielles*, Paris 1925, p. 405.

$0,8.10^{-4}$  et  $5,5.10^{-4}$  centimètre. Leurs mobilités à différentes températures seraient les suivantes en unités C.G.S. :

T.	Mobilités
$56^{\circ}$ .....	$15,1.10^{-4}$
$52^{\circ}$ .....	$13,6.10^{-4}$
$32^{\circ}$ .....	$4,9.10^{-4}$
$24^{\circ}$ .....	$2,4.10^{-4}$

Le nombre des gouttelettes dans le brouillard est prodigieux; le prof. P. Pascal indique de  $3.10^6$  à  $10^9$  par centimètre cube.

Remy (1) indique pour la dimension des rayons des gouttelettes de brouillard de  $SO_2$ :  $5,3.10^{-5}$ ; à la longue ces rayons augmentent jusqu'à  $12,6.10^{-5}$ .

Miles (*loc. cit.*) indique comme diamètre des valeurs se rangeant entre  $1.10^{-3}$  et  $1.10^{-4}$ .

D'après ce que nous avons dit à propos du dépoussiérage des gaz de grillage (4<sup>e</sup> partie) on a bien affaire à un système dont les particules se déposent dans l'air tranquille avec une vitesse constante qui dépend de leurs dimensions et suivant la formule de Stokes.

Inutile d'ajouter que ce mode de résolution est inapplicable en pratique. Les lavages sont également inefficaces. On a dû faire intervenir d'autres moyens: la filtration, le choc et la précipitation électrique.

### Filtration

Kaltenbach (*loc. cit.*) après avoir, comme nous l'avons dit, tenté d'analyser la formation des fumées acides résiduelles des concentrations, donne ensuite des indications sur la façon dont on doit faire la filtration. Procéder tout d'abord à un refroidissement du gaz jusqu'à un point déterminé (qui n'est pas précisé) qui correspondrait à la condensation d'un acide de concentration telle que l'on puisse l'envoyer à l'appareil de concentration. Ensuite passage dans une première caisse à coke dont les dimensions pourraient être faibles et calculées uniquement en fonction de la résistance admissible, son rôle n'étant plus, comme pour les anciennes caisses à coke, de refroidir les gaz en même temps que de les condenser, mais uniquement de précipiter les gouttelettes liquides par le choc sur les surfaces

---

(1) *Zeits f. anorg. Chemie.*, 1924, T. 138, p. 167.

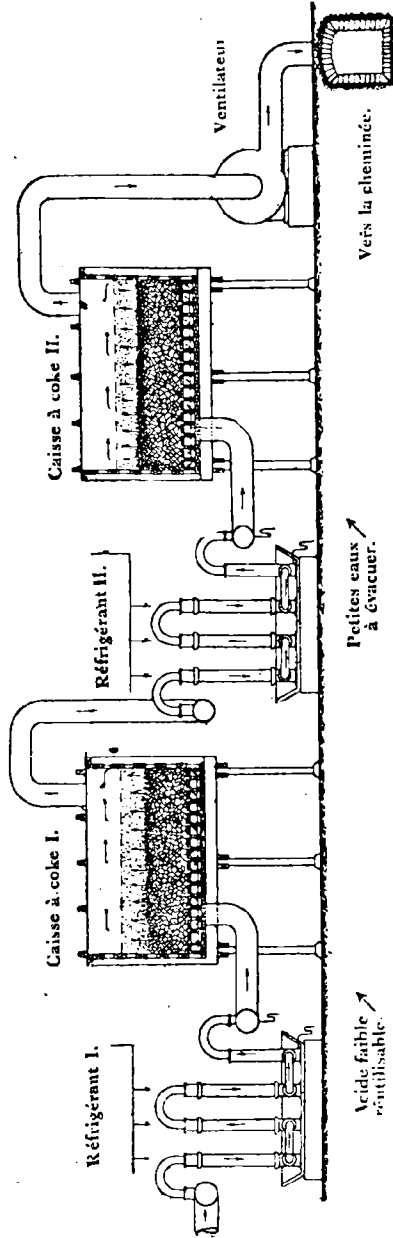


Fig. 108. — Disposition d'ensemble de l'appareillage de traitement des fumées de concentration d'acide sulfurique proposé par Kaltenbach



rugueuses. A la suite de cette caisse commencerait la partie de l'appareillage destinée plus spécialement à la purification des gaz par la condensation des vapeurs sulfuriques restantes. Cette partie se composerait d'un second jeu de tubes destiné à abaisser la température jusqu'à celle parfaitement déterminée (mais non plus précisée) à laquelle la teneur des gaz atteindrait la limite imposée pour l'acidité des fumées à évacuer à l'atmosphère. Elle serait suivie d'une seconde caisse à coke pour la précipitation des gouttelettes d'acide condensé. L'ensemble du système est représenté dans la fig. 109.

Kaltenbach estime que les frais d'établissement ne seraient guère supérieurs à ceux d'une installation de précipitation électrique. Comparativement à ce dernier procédé les dépenses d'exploitation et d'entretien seraient inférieures avec une sécurité de marche plus grande.

A.-G. Duron indique qu'avec une filtration du même genre (per ascensum) mais sans réfrigérants accessoires, ni appareils Cottrell, il abaisse l'acidité maximum des gaz évacués à 0.04 % du  $\text{SO}_4\text{H}^2$  introduit à la concentration; comme nous l'avons calculé, cela correspond approximativement à une teneur de 0.018 gr.  $\text{SO}_4\text{H}^2$  par  $\text{m}^3$  de gaz.

### Choc

Calder et Fox agents de la firme anglaise Chance & Hunt ont pris depuis 1916 toute une série de brevets (*E. P.* 126.320 du 9.12.1916; 206.229 du 1.8.1922; 228.646 du 10.11.1923; 240.224 du 24.6.1924; *B. F.* 569.163 du 30.7.1923; *D. R. P.* 402.094 du 29.7.1923) pour un appareil destiné à résoudre le brouillard acide des concentrations d'acide sulfurique par chocs.

Cet appareil est établi en plomb ou en tout autre matériau résistant aux gaz à traiter; il est constitué par une série de chicanes que les gaz traversent à une vitesse déterminée au préalable. Ils y sont animés d'un mouvement rapide puis arrêtés brusquement et enfin soumis à une certaine filtration. La vitesse atteint en certains points dix à vingt mètres par seconde; si l'on provoque le changement de direction du courant gazeux la vitesse peut être réduite à 6 m. L'étranglement peut être produit par un faisceau tubulaire, une série de barreaux en chicanes ou des disques perforés. En général on emploie une série de plaques perforées, trois en l'absence de gaz nitreux. La plaque du côté de l'entrée porte des trous de 6,35 m/m; la seconde et la troisième des trous de 3,175 m/m. Ces plaques durent

4 à 6 mois et plus; c'est la première qui est la plus usée, spécialement au centre.

L'appareil est placé entre la concentration et le ventilateur.

Un scrubber de 0.92 m. de diamètre intérieur peut traiter 0.70 à 1.70 m<sup>3</sup> de gaz par seconde. Ce scrubber emploie pour sa construction 820 k. de plomb et 200 k. de fer.

Pour vaincre sa résistance au passage des gaz il faut dépenser environ 5 C.V.

La température peut varier de 95 à 130°; on ne doit pas dépasser 130° parce que le rendement tombe rapidement aux températures plus élevées. La température optimum est entre 110 et 120° C. Au-dessous de 90° la concentration de l'acide condensé diminue très rapidement. On a observé que l'acide condensé à une certaine température avait un degré de concentration tel que sa pression de vapeur était égale à la pression partielle exercée par la vapeur d'eau dans les gaz. On peut obtenir de l'acide condensé à 62-70 % de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> en travaillant à 110-130° C.

Le brevet 206.229 recommande d'augmenter la proportion de vapeur d'eau contenue dans les fumées jusqu'à ce qu'elle atteigne 20 à 35 % en volume; l'eau est introduite sous forme de vapeur ou de pluie fine; on peut encore faire passer les fumées à travers de l'eau ou dans une tour arrosée d'eau.

Le brevet 228.646 indique que l'on donne aux vapeurs acides la vitesse et l'humidité désirées en y introduisant de la vapeur avant leur passage dans l'étranglement. La concentration de l'acide condensé n'est pas influencée d'une manière appréciable étant donné que la vapeur ne se condense pas à la température régnant dans le scrubber. Remarquons que cette affirmation est en contradiction formelle avec celle donnée précédemment et qui était bien logique pour l'équilibre statique des phases liquide et gazeuse.

Le brevet 240.224 stipule que le scrubber contient des couples de plaques perforées qui le traversent complètement. La première plaque d'un couple est percée par de petits trous pour donner aux gaz une grande vitesse; la seconde porte des trous plus grands. Les trous d'une plaque sont placés en position différente de ceux de la plaque suivante pour changer la direction. Des plaques supplémentaires avec des passages ayant une section totale plus grande que celle de la première plaque du couple peuvent succéder au premier couple.

D'après le *55th Alkali Inspector's Report* le scrubber

Calder-Fox serait un séparateur efficace de particules liquides en suspension.

Les résultats annoncés dans le brevet 126.320 sont les suivants :

Gaz de Gaillard; scrubber de 0,91 m.;

a) 30 à 35 tonnes d'acide 95 % par jour en partant d'acide 68,7 %. Entrée 20,9 à 34,7 gr.; sortie 1,84 à 2,76 gr. SO<sup>3</sup> par m<sup>3</sup>.

b) 45 à 60 tonnes d'acide à 80 % par jour en partant d'acide 55-60 %; entrée 11,5 à 17,25 gr., sortie 1,84 à 2,30 gr. SO<sup>3</sup> par m<sup>3</sup>.

Gaz de Kessler; scrubber de 0.45 m. de diamètre :

a) 14 tonnes d'acide 94,5 % par jour en partant d'acide à 75 %; entrée 23,69 gr., sortie 2,3 gr. SO<sup>3</sup> par m<sup>3</sup>.

b) 9 tonnes d'acide à 96 % par jour en partant d'acide à 70 %; entrée 7,82 à 40,25 gr., sortie 0,575 à 1,03 gr. SO<sup>3</sup> par m<sup>3</sup>.

c) 11 à 12 tonnes d'acide à 96 % par jour en partant d'acide à 70 %; entrée 13,8 à 37,9 gr., sortie 0,69 à 0,92 gr. SO<sup>3</sup> par m<sup>3</sup>.

### Précipitation électrique

L'édition de Lunge de 1916 a passé ce procédé totalement sous silence.

Des notes sur le procédé Cottrell avaient paru en France avant la guerre dans le *Génie Civil* (1) et une communication sur ce sujet avait été faite à la Société Chimique du Nord de la France par Meyer le 21.12.1912.

Les premiers essais ont été faits en France à la poudrerie d'Angoulême en 1916 sous la direction du prof. Pascal.

Des applications déjà nombreuses avaient à cette époque été réalisées en Amérique à la suite des études de 1906 de Cottrell (*U. S. P.* 866.843, 866.844, de 1907; 895.729, 945.917 de 1908; 1.016.476, 1.035.422 de 1909; 1.066.065, 1.067.974 de 1913).

Un relevé des études les plus importantes sur la précipita-

---

(1) Août, septembre, octobre 1911 et tome LIX, N° 10, p. 217.

tion électrique a été donné par H. Bush (1); nous le reproduisons en renvoi (2). On trouvera aussi dans cet article un historique intéressant du développement de ce procédé.

A. Delasalle (*loc. cit.*) a donné une relation complète des essais d'Angoulême.

Nous renvoyons à ce que nous avons dit dans la quatrième partie à propos du dépoussiérage des gaz de grillage pour la théorie de la précipitation électrique qui est la même dans les deux cas.

Le prof. P. Pascal (*loc. cit.* p. 399) a également exposé cette théorie et le calcul de l'énergie théoriquement nécessaire

- 
- (1) *J. Soc. Chem. Ind.*, 1922, p. 21T.  
(2) M. Hohlfeld, *Arch. f. d. ges. Naturlehre*. K. W. Kastner, vol. 2. 200-207 (18-24).  
C. F. Gujtard, *Mechanics Magazine*, 1850, T. 53, 246.  
O. Lodge, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1886, T. 5, 572.  
F. G. Cottrell, *J. Ind. Eng. Chem.*, 1911, T. 3, 542 ; *Trans. Amer. Inst. Min. Eng.*, 1912, T. 43, 512 ; *Met. and Chem. Eng.* 1912, T. 10, p. 172.  
L. Bradley, *8th Int. Cong. Appl. Chem.*, 1912, T. 26, 471 ; *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, 1912, T. 22 ; *Met. and Chem. Eng.*, 1912, T. 10, 629, 686 ; *J. Ind. Eng. Chem.*, 1912, T. 4, 1907 ; *Proc. Eng. Soc.*, W. Penna, 1913, T. 29, 111.  
W. W. Strong, *J. Ind. Eng. Chem.*, 1913, T. 5, 858.  
Anon. *Eng. and Min. J.*, 1914, T. 97, 1107.  
F. G. Cottrell, *Smithsonian Inst. Rept. for 1913*, p. 653.  
Editorial, *Min. and Sci. Press*, 1914, T. 109, 626.  
A. F. Nesbit, *Proc. Amer. Inst. Electr. Eng.*, 1915, T. 34, 507.  
L. Bradley, *Proc. Amer. Inst. Electr. Eng.*, 1915, T. 34, 523.  
W. A. Schmidt, *Trans. Canad. Min. Inst.*, 1915, T. 18, 110 ; *Trans. Amer. Inst. Chem. Eng.*, 1915, T. 8, 35.  
F. G. Cottrell, *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, 1915 ; *Eng. and Min. J.*, 1916, T. 101, p. 385.  
W. A. Schmidt, *Amer. Inst. Min. Eng.*, sept. 21, 1916.  
W. A. Ross, J. N. Carothers, and A. R. Merg, *J. Ind. Eng. Chem.*, 1917, T. 9, 26 ; *Met. and Chem. Eng.*, 1916, T. 15, 380.  
L. Bradley, *Met. and Chem. Eng.*, 1917, T. 16, 336.  
L. Bradley, H. D. Eglart and W. W. Strong, *Trans. Amer. Inst. Min. Eng.*, 1917, T. 56, 303 ; *Met. and Chem. Eng.*, 1917, T. 16, 283.  
J. J. Porter, *Cement World*, sept. 1917, p. 28.  
W. H. Ross, A. R. Merz, and C. R. Wagner, *Bull.* 572, *U. S. Dept. Agric. Bureau of Soils*, 1917.  
M. Guillaumaud, *La Science et la Vie*, juillet 1918, p. 37.  
K. K. Kentusho, *Report on investigations of electrical precipitation*, sept. 21, 1918.  
H. J. Busch, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1918, T. 37, 389R.  
A. Hutchinson and E. Bury, *J. Iron. and Steel Inst.*, 1920, T. 62, 65.  
M. Shibusama and Y. Nima, *J. Amer. Inst. Electr. Eng.*, oct. 1920, p. 890  
H. J. Bush, *Chem. Age*, Londres, janv. 29, 1921, p. 116.  
Hesson, Landolt and Henrod, *Eng. and Min. J.*, 1921 T. 112, 446.  
Landolt and Pier, *Paper read before American Society of Heating and Ventilating Engineers*, janv. 8, 1920.  
W. H. Gellert, *J. Philadelphia Eng. Club*, Déc. 1919, p. 449.

à la précipitation. Pour un Gaillard débitant  $80 \text{ m}^3$  à la minute cette puissance théorique serait de  $1,87.10^6$  E hectowatt, E étant la différence de potentiel à laquelle sont portées les électrodes. En réalité, les fuites et l'émission surabondante des charges aux électrodes donnent dans la pratique des dépenses très notablement supérieures à ce chiffre.

L'appareillage utilisé pour le traitement des brouillards d'acide est en principe identique à celui que l'on emploie pour le dépoussiérage; il en diffère naturellement dans le détail des dispositions puisqu'il s'agit ici de précipitation des vésicules liquides qui, une fois résolues, donnent un liquide plus facile à évacuer que des poussières mais dont l'acidité rend plus difficile la constitution des organes d'ionisation et de précipitation.

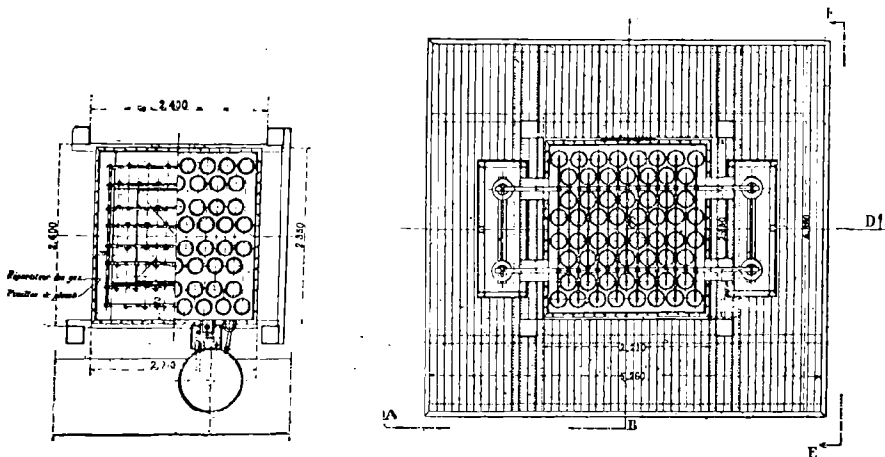
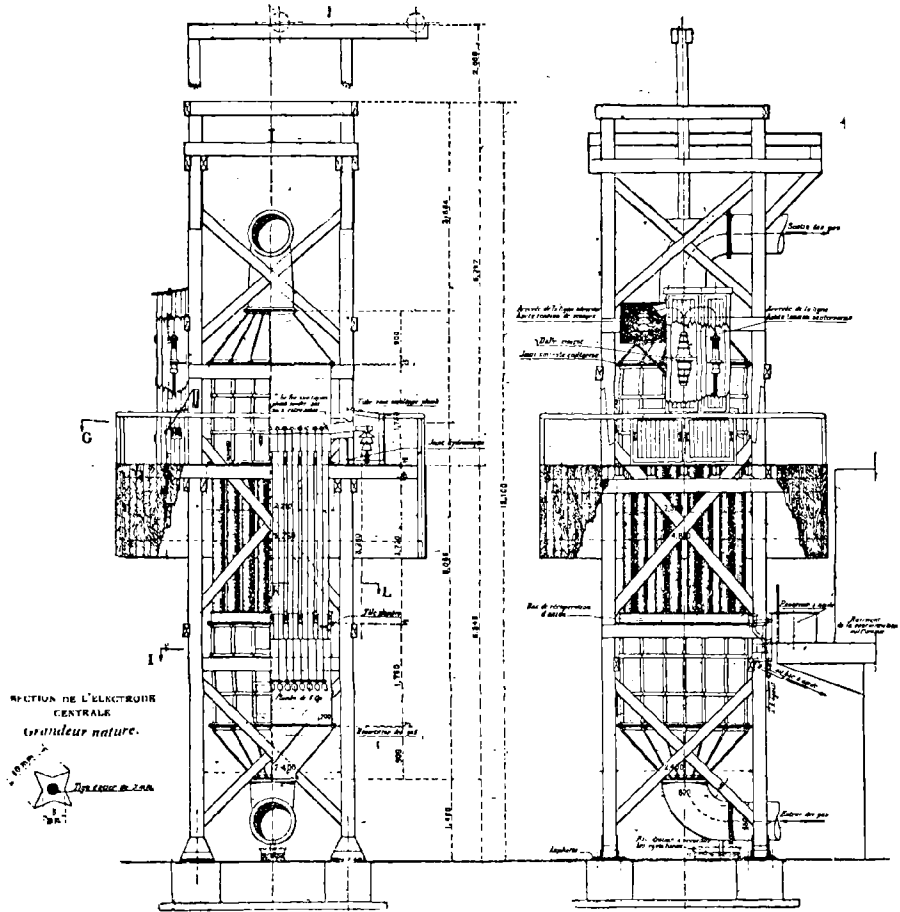
Les figures 110 et 111 représentent l'appareil de précipitation définitivement adopté à la poudrerie d'Angoulême.

Il était constitué par 60 tubes en plomb de 3 mm. d'épaisseur, 20 cm. de diamètre et 3.25 m. de longueur. Les dispositions particulières consistent dans les points suivants :

1° Le précipiteur était placé entre l'appareil Gaillard (tour, récupérateur et caisse à coke) et le ventilateur de façon que les chambres d'isolateurs qui communiquent avec l'intérieur de l'appareil soient toujours sous dépression pendant que l'installation était en service.

2° Afin d'éviter que les filets du liquide précipité ne viennent tomber dans la chambre du bas, les tubes sont composés de deux parties dont la plus petite, de longueur égale à 25 cm, soudée sur le dessus du couvercle de la chambre inférieure s'emboîte à l'intérieur de la plus grande de 3 m. de longueur, en laissant entre deux un intervalle aumulaire de 7 mm., le diamètre intérieur du petit tube étant de 180 mm. De cette façon l'acide précipité qui s'écoule le long du tube, passe dans l'espace aumulaire, se répand dans la cuvette aménagée à cet effet, forme en même temps joint liquide, évitant ainsi toute rentrée d'air qui pourrait entraver la production du Gaillard.

3° Les électrodes de charge constituées en fil étoile à 4 pointes sont attachées sur des tubes de fer plombé dans la chambre supérieure et coulissaient primitivement dans la chambre du bas dans de petites plaquettes de plomb percées d'un trou de 11 mm. soudées sur des tubes analogues à ceux de la chambre du haut. Ce guide inférieur a été ensuite remplacé par un cadre qui réunit tous les contre-poids, en vue d'augmenter l'inertie du système et d'éviter les balancements sous l'influence de la vitesse du gaz.



4° Dans cet appareil les tubes sont supportés à la partie supérieure par un joint hydraulique suivant le schéma de la fig. 112.

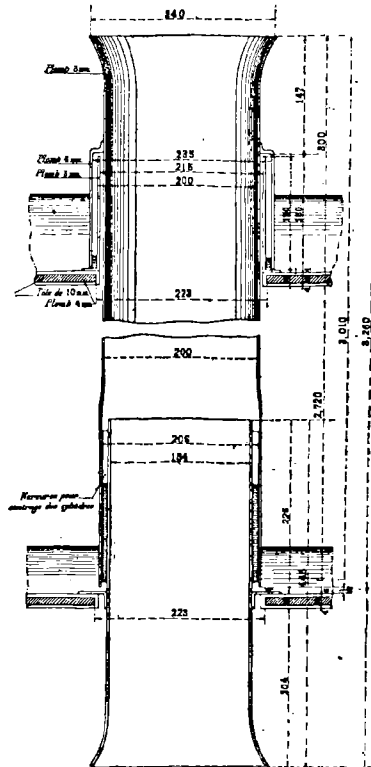


Fig. 112. — Disposition des parties supérieure et inférieure des tubes des appareils de précipitation électrique des brouillards d'acide.

La tension de marche d'un appareil sur deux Gaillards était de 42 à 43.000 volts redressés. La puissance totale absorbée par l'installation était de 3,2 à 5,0 kw. moteur du redresseur et consommation du transformateur compris.

La vitesse du gaz dans les tubes du précipiteur est de 1 à 2,7 m. par seconde.

Pour avoir un acide récupéré titrant au maximum 40° B il était nécessaire que les fumées entrent dans l'appareil avec une température voisine de 100°; circulation per ascensum.

La récupération attribuable à un appareil sur deux tours Gaillard ressortirait à une moyenne journalière de 1.950 k. de

$\text{SO}^4\text{H}^2$  soit 975 k. par Gaillard pour une teneur d'acide dans les gaz entrant de 11,5 gr.  $\text{SO}^4\text{H}^2$  ( $\text{SO}^2$  compris) par  $\text{m}^3$ .

L'acidité de la sortie était en moyenne de 1 gr. par  $\text{m}^3$  dont environ 0.18 à 0.2 gr. de  $\text{SO}^2$ .

Toutefois Delasalle considère que l'on devrait normalement, avec une disposition correcte des caisses de coke avant le précipiteur électrique, n'avoir que 5 gr. d'acidité à l'entrée et la récupération effectuée serait alors de 575 kg. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  par 24 heures par Gaillard avec un débit moyen de fumées de 95  $\text{m}^3$  par minute.

Le pourcentage de précipitation croît avec la température ce qui peut s'expliquer par le fait de l'augmentation de la mobilité. Il décroît généralement lorsque la vitesse devient trop grande.

La récupération de l'acide véhiculé par les fumées varie de 89 à 96 %.

Les chiffres qui précèdent permettent de calculer l'économie du procédé suivant les conditions de prix du moment.

Un essai a été effectué en vue de remplacer les tuyaux de plomb par des tubes de grès lisses, la nappe liquide coulant le long du tube formant conducteur. Cette nappe est mise à la terre par un collier de plomb. Dès la mise sous tension on constatait la précipitation, la paroi étant déjà humidifiée par la condensation. On peut donc envisager cette disposition pour le traitement de gaz contenant des produits susceptibles d'attaquer le plomb.

La notice de la Société de Purification Industrielle des Gaz indique que les tubes de précipitation en plomb ont maintenant 4 m. de longueur et que les électrodes de charge sont constituées par des tiges de plomb durci à profil triangulaire tendues par des contrepoids.

Le traitement d'un courant gazeux de 12.000  $\text{m}^3$  par heure exige 4 kw. avec un courant redressé de 50.000 v.

La précipitation électrique des fumées des concentrations d'acide sulfurique a été également installée durant la guerre dans diverses usines anglaises de munitions. La plus connue de ces installations (1) est celle de Queen's Ferry.

Deux groupes de huit Gaillards étaient desservis par un

---

(1) *Bush (loc. cit)* p. 23T ; *Parkes (loc. cit)* p. 274. P. Pascal (*loc. cit*), p. 413.



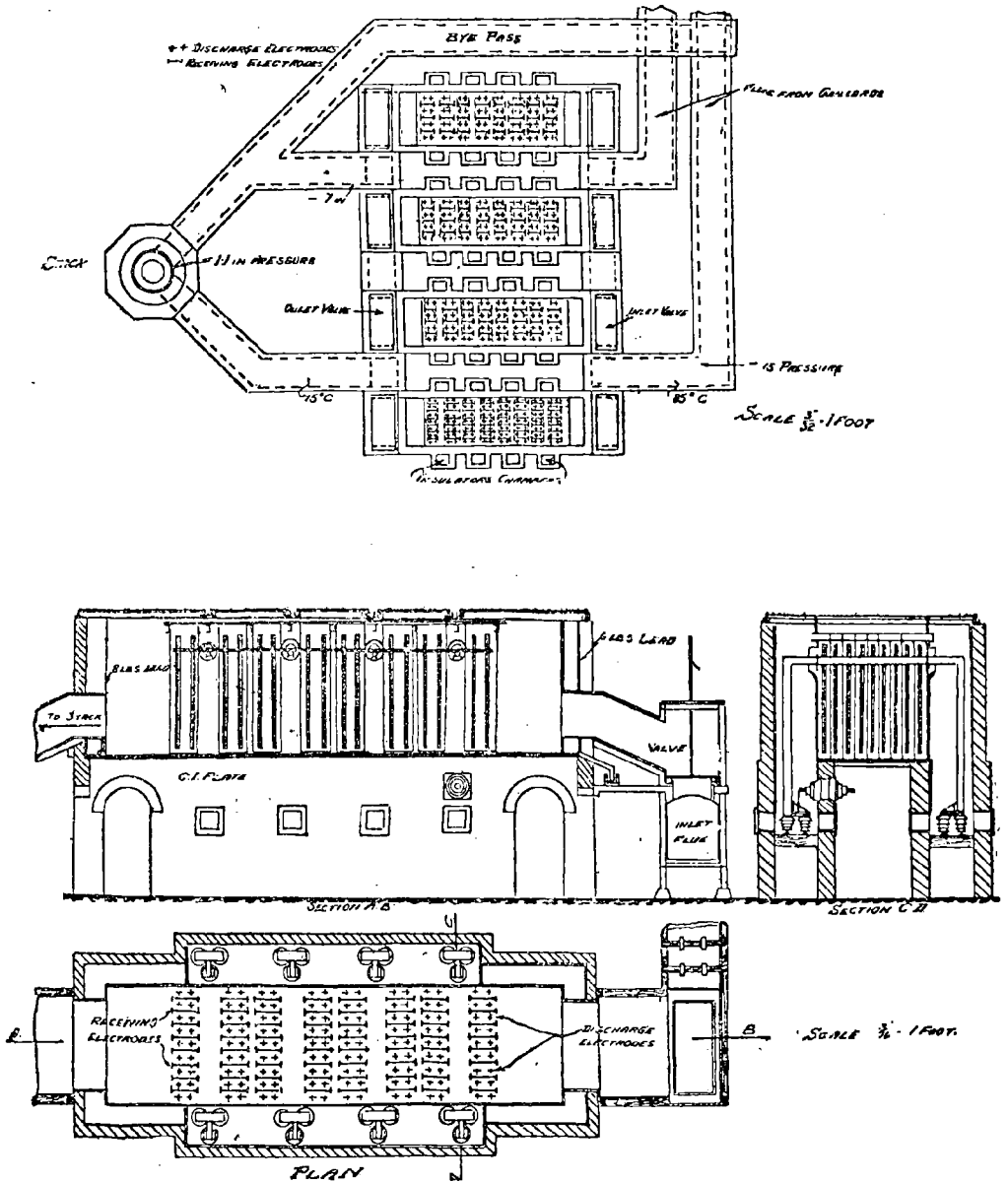


Fig. 113. — Installations de précipitation électrique de l'usine de Queen's Ferry.

ensemble de 4 compartiments en maçonnerie de 9.25 m. de long, 2.30 m. de large et 2.60 m. de haut soit un volume de 55 m<sup>3</sup>. Trois chambres étaient en service, une en réserve (Fig. 113).

Parallèlement à la plus grande dimension étaient suspendues les électrodes planes de décharge formant huit files de huit plaques de plomb de 3 mm. d'épaisseur, 2,56 m. de hauteur et 0,61 m. de largeur mises à la terre de telle sorte que les parois de la chambre formaient également électrodes réceptrices. Entre ces plaques étaient suspendues les électrodes de charge constituées par des barres de régule de section +, chaque aile ayant 25.4 mm. et 1.5 ou 3.1 mm. d'épaisseur; elles étaient espacées de 30.4 cm. et groupées par huit entre les lames de plomb. Les entrées de courant passaient dans la paroi de la chambre par une ouverture un peu plus grande que la section de la barre de distribution. La chambre étant en dépression, un courant d'air filtrait dans l'espace libre autour de la barre et empêchait les dépôts d'acides qui auraient pu provoquer des courts circuits.

Le potentiel était maintenu entre 68.000 et 73.600 volts et la consommation moyenne d'énergie était de 620 kw. par 24 heures. Les gaz entraient au précipiteur à 85-90° C. et le quittaient à 10-15° au-dessous de la température d'entrée. Leur vitesse moyenne était de 0.915 m. par seconde. On recueillait dans les chambres de 3,0 à 3,5 % de l'acide alimenté aux concentrations; 1,0 à 1,5 % passaient encore non captés. L'acide récupéré titrait environ 50 % en SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>.

On a constaté que les chambres en maçonnerie travaillant dans ces conditions se détérioraient assez rapidement.

Une installation réalisée à la fabrique de cordite de Holton Heath pour le traitement des gaz de concentration Kessler était constituée par des chambres plombées avec lames de plomb comme électrodes de décharge et barres de régule à section + comme électrodes de charge. Le potentiel de marche était de 55.000 v. Température à l'entrée 80° C.; vitesse 1,525 m. par seconde. L'acide récupéré n'avait que 30 à 34 % de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>.

Heimrod et Egbert (1) décrivent un type de précipiteur tubulaire en service dans une usine de Wisconsin pour le traitement de fumées de tour de concentration. Chaque appareil traitait 85 m<sup>3</sup> de gaz à 57° C. par seconde et récupérait par 24 heures 1.362 k. d'acide à 18° B. Potentiel de marche 76.000 v.; consommation d'énergie 3,5 kw.

---

(1) *Chem. & Metall. Eng.*, 1919, p. 59.

Thum (1) a donné un exposé des détails pratiques qui doivent retenir l'attention dans l'équipement des précipiteurs électriques Cottrell et des conditions à réaliser pour en obtenir un bon rendement.

E. Zopf (2) mentionne l'application des appareils Cottrell-Möller au traitement des gaz résiduaux des concentrations d'acide sulfurique sans donner aucun détail des conditions d'exploitation; il indique seulement que la concentration de l'acide recueilli dépend de la température à laquelle on opère et peut atteindre 50° B.

### Autres procédés

On a vu précédemment (cinquième partie) que Petersen a proposé de prendre la vapeur d'eau nécessaire aux chambres sous forme de gaz résiduaux des concentrations.

A. Hutin et G. Pasque (3) ont aussi proposé de remplacer les filtres par des tours genre Gay-Lussac dont l'arrosage serait assuré par les petites eaux qui s'y condensent. On aurait ainsi une meilleure condensation des brouillards, une production d'acide 53° B. plus facile à écouler et une meilleure utilisation du cube mis en œuvre. Ces auteurs ne fournissent aucune justification du bien fondé de cette conception.

Dans une demande de D. R. P. R. 60.416 de 1925 la Rhénania revendique la récupération quantitative des éléments utilisables des fumées de concentration (vapeur d'eau,  $\text{SO}^*\text{H}^*$ ,  $\text{SO}^2$ ) en les introduisant directement dans les chambres de plomb d'un appareil à acide.

---

(1) *Chem. Zeit.* 1923, N° 117-118, p. 769

(2) *Chem. & Met. Eng.*, 1918, p. 309.

(3) *Revue de Chimie industrielle*, 1918, août, p. 174.

HUITIEME PARTIE

---

**Matériaux de construction**  
**Appareillage accessoire**  
**Contrôle chimique**

---

**A) MATERIAUX DE CONSTRUCTION**

Le plus important des matériaux employés dans la construction des appareils pour la fabrication de l'acide sulfurique par le procédé des chambres est le plomb; cette importance s'est accrue dans ces dernières années en raison du prix élevé auquel est arrivé ce métal, prix qui donne de plus en plus d'actualité aux autres métaux, aux alliages réfractaires à l'action des acides, ainsi qu'aux procédés de construction évitant l'emploi des métaux ou alliages chers.

Nous examinerons successivement ces trois catégories de matériaux mais nous estimons qu'il ne sera pas superflu de donner auparavant une vue d'ensemble des conceptions modernes sur le phénomène de la corrosion.

**La corrosion des métaux.** — La question de la corrosion des métaux en général a fait dernièrement l'objet d'études approfondies mais celles dont la technique de la fabrication de l'acide sulfurique peut tirer parti immédiatement sont bien peu nombreuses.

E. Maas et E. Lubbreich (1) ont fait une mise au point fort intéressante de l'état actuel des connaissances sur la corrosion des métaux (2).

Suivant la tendance des auteurs, la question est traitée tantôt du point de vue purement chimique, tantôt du point de vue électrochimique. En fait, ces deux phénomènes jouent toujours un rôle et ce sont les conditions réalisées qui déterminent lequel des deux a, suivant le cas, la prépondérance. On ne peut sans commettre d'erreur ramener les causes de la corrosion uniquement à un seul phénomène.

---

(1) *Zetts. f. angew. Chemie* 1924, N° 46, p. 897.

(2) Voir également W. Frankel, Considérations sur la corrosion des métaux non ferreux. *Zetts. f. angew. Chemie* 1923, N° 37/38, p. 245.

On a souvent constaté la tendance, depuis l'introduction par Nernst de la notion de *tension de dissolution* pour les métaux, à identifier leur corrosion avec la propulsion caractéristique qu'a chaque métal à envoyer des ions en solution (tension de dissolution).

D'après Nernst tout métal se dissout en faible quantité sous forme d'ions chargés positivement dès qu'il vient en contact avec un électrolyte. Entre le métal chargé négativement et l'ion métal positif il s'établit alors une double couche électrique. Si les charges électrostatiques compensent l'action de la tension de dissolution du métal, il s'établit un état d'équilibre; le métal cesse de se dissoudre. Mais d'autre part la tension de dissolution du métal peut avoir une valeur assez élevée pour que d'autres atomes du métal soient dissous comme ions et que d'autres ions positifs, par exemple des ions d'hydrogène soient expulsés; ceux-ci se précipitent sur le métal négatif et se déchargent. Si dès le début il se trouve déjà dans l'électrolyte des ions du même métal, la pression osmotique qui leur est propre, s'ajoute comme composante de force et agit en opposition à la pression de dissolution du métal.

D'après cela la tendance des métaux à se dissoudre dépend par conséquent d'une constante du matériau, par exemple la tension de dissolution qui varie d'un métal à l'autre. Ces constantes des matériaux trouvent leur grandeur relative d'après leur classification dans la série des tensions électro-chimiques. Les métaux s'y répartissent en éléments susceptibles de libérer des ions, c'est-à-dire de décomposer  $H^2O$  et en éléments ne possédant pas cette propriété.

La rapidité de dissolution des métaux qui décomposent  $H^2O$  se réglerait seulement par la rapidité de diffusion de l'électrolyte vierge à la couche limite métal-électrolyte. (Loi de Nernst-Brunner).

La conception du processus de la corrosion serait ainsi relativement simple si des réactions chimiques ne se produisaient pas à cette couche limite, réactions qui provoquent des perturbations et des complications notables. De plus les métaux devraient être des corps homogènes, électrochimiquement unitaires, à la surface desquels aucune différence de potentiel électrochimique ne pourrait se produire par des impuretés et des différences de complexion.

L'existence de réactions chimiques ralentit le processus de dissolution et l'arrête parfois tout à fait; la présence d'impu-

retés augmente la rapidité de dissolution par la superposition de courants locaux qui provoquent une destruction plus rapide de l'aggrégat. *Les métaux purs ne seront donc toujours que très difficilement attaqués par les acides alors que ceux qui renferment les impuretés techniques usuelles seront moins résistants.*

Mais ce qui a une plus grande importance que la pureté sur la rapidité de dissolution, c'est la composition de l'électrolyte dans lequel trempe le métal ou, d'une façon générale, la nature des conditions chimiques qui environnent le métal.

Si par suite de la pression de dissolution un atome de l'aggrégat cristallin passe en solution à l'état d'ion chargé positivement, il forme avec l'anion de l'électrolyte une combinaison alors que le cation de cet électrolyte, généralement  $H^+$ , est libéré. Le degré de solubilité du sel métallique ainsi formé dans l'électrolyte en question est d'importance prépondérante sur la suite du processus de corrosion. Si elle est grande il ne se formera pas de couche couvrante protectrice et le processus de dissolution continuera comme à l'origine. Si elle est faible le sel métallique précipitera et, dans certaines conditions, aidé par les forces d'absorption, se déposera sur la surface du métal et protégera celui-ci du contact immédiat avec l'électrolyte. Le degré de cette protection dépend essentiellement de la qualité physique de la couche couvrante et notamment de ce qu'elle peut être de nature colloïdale et assure ainsi une bonne défense.

L'apparition de ces sortes de couches peut souvent tromper totalement sur le caractère électrochimique propre du métal et faire que des métaux tels que le zinc qui ont une grande pression de dissolution se comportent presque comme des métaux nobles dans certaines conditions.

Le caractère apparent du métal se modifie dès le moment où les conditions chimiques du milieu deviennent telles que la couche couvrante devient soluble. Alors se révèle le caractère du métal.

Pour l'appréciation de la sécurité de corrosion des métaux les propriétés électro-chimiques propres n'ont donc qu'une signification relativement minime, surtout pour les métaux qui sont en question comme métaux usuels et qui ont à peu près tous le caractère de métaux communs. Cette sécurité dépend beaucoup plus des conditions chimiques extérieures dans lesquelles le métal se trouve en réalité.

Cette circonstance complique extrêmement l'appréciation des propriétés des métaux au point de vue de la corrosion. I.

s'ensuit immédiatement qu'il ne sera pas encore possible de résoudre le problème de la corrosion par des théories généralisées.

L'éclaircissement du phénomène de la corrosion dépendra plutôt de la connaissance du fait qu'il est constitué par une série de processus, variables de métal à métal, de condition à condition. Il est donc indispensable d'étudier séparément chaque métal pour lui-même dans les conditions chimiques les plus marquantes car on ne peut rien prévoir de précis sur la nature des produits de la corrosion chimique.

Dans la plupart des cas, notamment, le degré de solubilité, les rapports d'adsorption et la qualité physique des sels formés sont à peu près inconnus.

Si l'on examine les conditions chimiques auxquelles les métaux sont habituellement exposés, il pourra paraître exact que leur comportement soit réglé essentiellement par la nature des anions de l'électrolyte et la teneur en oxygène du milieu, ou la concentration des ions OH dans l'électrolyte.

La nature du produit de la corrosion est en général déterminée par les anions, la concentration des ions OH et par la teneur en oxygène; par exemple il se formera un sulfate, un hydroxyde, ou un oxyde; la teneur en oxygène détermine encore en outre la valence avec laquelle le métal entre en combinaison.

Si l'on élimine totalement l'oxygène de façon qu'expérimentalement on dégage cathodiquement  $H^2$  au métal, la dissolution se produit, pour les métaux plurivalents, à la plus faible valence. Mais si l'on admet plus ou moins d'oxygène, des valences supérieures apparaissent par oxydation secondaire.

Dans le cas du fer on peut suivre la succession des deux stades de valence du sel formé. Mais si la valence la plus basse possède une forte puissance réductrice, elle s'oxyde d'elle-même avec avidité (le chrome par exemple) et on ne peut pratiquement déceler le passage. On a l'impression que le métal se dissout directement avec la valence supérieure, ce qui n'est cependant pas exact.

Dans la question de la possibilité de corrosion d'un métal on fait la plupart du temps abstraction de l'état électrique dans lequel se trouve le métal. On considère les propriétés du métal et les conditions chimiques de corrosion comme si le métal était libre de tensions électriques extérieures inévitables. En réalité ce cas se produit très rarement. Les métaux ne sont pas souvent sous des tensions électriques fortes et faciles à remarquer,

mais il suffit de faibles courants vagabonds ou du contact avec d'autres métaux — souvent aussi de différences de pression et de tension dans le même métal — pour le polariser totalement ou en certains endroits. Il faut s'inquiéter du comportement des métaux sous ces faibles tensions et, suivant le signe de la polarisation, le prendre en considération dans la mesure où il peut influencer la possibilité de corrosion

La conception générale est qu'un métal en polarisation anodique est en danger alors qu'il est protégé s'il est polarisé cathodiquement. Les travaux de la section de l'Institut chimico-technique allemand ont montré que cela est généralement exact pour la polarisation anodique. Le chrome, entre autres, fait exception dans certaines conditions. La conception de la protection par la polarisation cathodique est erronée pour le domaine des courants de l'ordre de grandeur de  $10^{-6}$  à  $10^{-7}$  amp./cm<sup>2</sup>. Il n'y a protection cathodique que s'il se dégage de l'hydrogène au métal. Avant que cela ne se produise les conditions sont au contraire telles que les métaux se dissolvent plus fortement que dans l'état où il n'y a aucune tension et dans une mesure qui augmente avec la tension jusqu'à ce que l'hydrogène puisse se dégager librement.

Il dépend des conditions chimiques du milieu que pendant cette période de dissolution le métal forme un hydroxyde ou des sels ou les deux en même temps. Il ne se produit de dégagement d'hydrogène que lorsque les hydroxydes ou, d'une façon générale, les sels métalliques formés sont réduits.

Une faible polarisation cathodique nuit donc au métal comme la polarisation anodique et parfois plus. Ce fait est d'une extrême importance pour la pratique et l'on doit compter dans beaucoup de cas avec des courants de l'ordre de grandeur indiqué car il est presque impossible d'éviter des polarisations aussi faibles.

Bien que les quantités d'électricité débitées par le métal et par suite les quantités qui se dissolvent soient extrêmement faibles, le multiplicateur temps leur donne une valeur dangereuse. Ce n'est qu'à l'apparition de la couche protectrice par les sels formés que se réalise la fin du processus dans la mesure où le permet la qualité physique de la dite couche. L'arrêt complet ne se produit que si la couche est réellement imperméable. Dans beaucoup de cas on observe que la corrosion s'accélère sous la couche saline déposée. La raison de cette aggravation n'est encore que très imparfaitement éclaircie.



On peut aussi s'attendre à ce que les alliages soient plus exposés à la corrosion par la formation de couples locaux. Tamman a observé des « frontières d'activité » pour les cristaux mixtes métalliques. Des alliages binaires présentent des modifications très brusques dans leur résistance aux agents chimiques suivant les proportions des constituants. La nature du solvant domine le phénomène et en particulier la valeur des ions agissants.

Enfin, pour certains alliages la passivité est toute superficielle et peut disparaître si la surface est constamment remise à nu (1).

W. D. Richardson (2) explique les différences dans la corrosion des divers métaux par les acides en prenant en considération divers facteurs : la concentration, l'influence de l'hydrogène, de l'oxygène, du gaz carbonique, l'influence de la cathode et des halogènes.

La corrosion et la dissolution des métaux dans les acides peuvent être considérées comme proportionnelles à la tension de la solution et à la concentration de l'ion hydrogène mais sujettes à l'influence retardatrice ou accélératrice de certaines substances agissant comme catalyseurs. L'influence de l'hydrogène et de l'oxygène peut être observée en traitant les métaux comme des couples, dans des acides ou des sels neutres dilués et en les reliant à un galvanomètre sensible. Les métaux laminés se comportent différemment des métaux fondus ; le comportement est également différent dans les acides non oxydants (acides sulfurique et chlorhydrique) et dans l'acide nitrique, avec ou sans catalyseurs. Quoique le mode d'action d'un catalyseur organique soluble, comme l'aldéhyde formique, soit différent de celui des catalyseurs métalliques, il est hors de doute que, dans ce cas aussi, les actions différentes des acides oxydants et non oxydants se conservent.

Les catalyseurs argent, cuivre ou aldéhyde formique catalysent négativement dans l'acide nitrique le fer pur ou cuivré et positivement les fontes. Il n'y a pas de différence entre les acides sulfurique ou chlorhydrique pour le fer cuivré ou pur.

Le platine catalyse positivement le fer cuivré ou pur dans les acides sulfurique et chlorhydrique, négativement dans l'acide nitrique.

---

(1) Schotty. *Zetts. f. angew. Chem.* 1924, N° 16, p. 232.

(2) Communication à l'American Electrochemical Society, Cleveland Meeting, 2 octobre 1920.

Avec le nickel il ne se produit rien sur l'aluminium dans l'acide sulfurique ou l'acide nitrique.

Les métaux fondus sont relativement moins attaqués en présence d'un excès d'oxygène que les métaux laminés plus purs. Ils sont aussi relativement moins attaqués par un acide oxydant comme l'acide nitrique que par les non oxydants, tels que l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique.

Les catalyseurs argent, cuivre, aldéhyde formique provoquent le renversement de ces actions. Le platine qui catalyse négativement les métaux fondus avec l'acide nitrique, les catalyse positivement dans les acides sulfurique et chlorhydrique et est sans action sur les fontes dans n'importe quel acide.

Nous avons jugé utile de rappeler ces généralités, d'abord pour leur valeur propre et ensuite pour attirer l'attention sur la réserve avec laquelle il faut appliquer à la pratique les résultats des études publiées sur l'attaque des métaux ou alliages par les acides; la plupart des expérimentateurs n'ont considéré cette attaque qu'au point de vue chimique et ont négligé le facteur électro-chimique et la constitution métallographique. De plus, ils ont aussi souvent manqué de réaliser dans leurs expériences les conditions spéciales où sont, dans l'industrie, placés les matériaux observés.

### Plomb

Il y a longtemps que les praticiens de la fabrication de l'acide sulfurique par le procédé des chambres ont observé que le plomb résiste très différemment à cet acide suivant sa composition et les conditions dans lesquelles il travaille. Cette question a fait l'objet de nombreuses études sans que les chimistes qui s'y sont attachés aient pu se mettre bien d'accord sur les causes de la destruction des plombs industriels et fixer avec certitude les conditions auxquelles doit répondre le métal destiné à la construction des divers organes des appareils de fabrication et de concentration.

P. Pascal, Garnier et Labourasse (1) ont étudié l'action de l'acide sulfurique à différentes concentrations et plus ou moins chargé d'acide nitrique et de  $\text{NO}^2$  sur le plomb pur. Ils n'indiquent pas comment ce plomb pur a été obtenu, ni comment sa pureté a été contrôlée. Braidy (2) a déjà reproduit quelques-uns

---

(1) *Mémorial des poudres*, 1923, t. 20, N° 1, p. 21.

(2) *La Fabrication de l'acide sulfurique par le procédé de contact*. Paris 1925, p. 235.

de leurs chiffres; nous reprenons la citation pour la compléter du point de vue du procédé des chambres.

Le contact avec l'acide en grand excès était maintenu 24 heures entre 19 et 21°.

Composition de l'acide				Attaque en grs au m <sup>2</sup> en 24 heures
—	—	—	—	—
94,46	3,29	1,29	0,96	43,2
83,04	12,28	4,67	0,01	234
87,20	8,46	4,33	0,01	17,3
—	17,24	82,70	0,06	38,0
—	25,69	74,27	0,04	16,8
—	31,40	68,56	0,04	15,7
—	40,43	59,54	0,03	31,9
—	45,34	54,63	0,03	45,8
—	55,09	44,89	0,02	88,5
—	70,05	29,94	0,01	1429
—	64,65	35,33	0,02	224
98,87	1,13	—	—	281
91,97	8,03	—	—	18,8
88,08	11,92	—	—	18,3
83,02	16,98	—	—	17,0
77,57	22,43	—	—	6,9
73,29	26,71	—	—	5,3
67,86	32,14	—	—	4,5
63,40	36,60	—	—	6,2
56,43	43,57	—	—	5,3
50,28	49,72	—	—	8,5
38,59	61,41	—	—	11,0
29,61	70,39	—	—	8,5
19,94	80,06	—	—	11,4
15,67	84,33	—	—	15,4
10,92	89,08	—	—	13,1
5,59	94,41	—	—	9,5

Le diagramme de la fig. 114 résume les résultats de ces auteurs: ils y ont tracé les lignes d'égale attaque en 24 heures.

Dès 1912, la Cookson & Cy Ltd de Newcastle-on-Tyne, proposait aux usines d'acide sulfurique un plomb spécial résistant aux acides sulfurique et chlorhydrique concentrés, à 300° C. N. Cookson avait observé précédemment que le plomb conte-

nant de l'antimoine est plus fortement attaqué par l'acide sulfurique à haute température que le plomb pur. Les acides faibles à basse température se comportent inversement. L'affirmation de la firme Cookson sur la résistance de son plomb à l'acide sul-

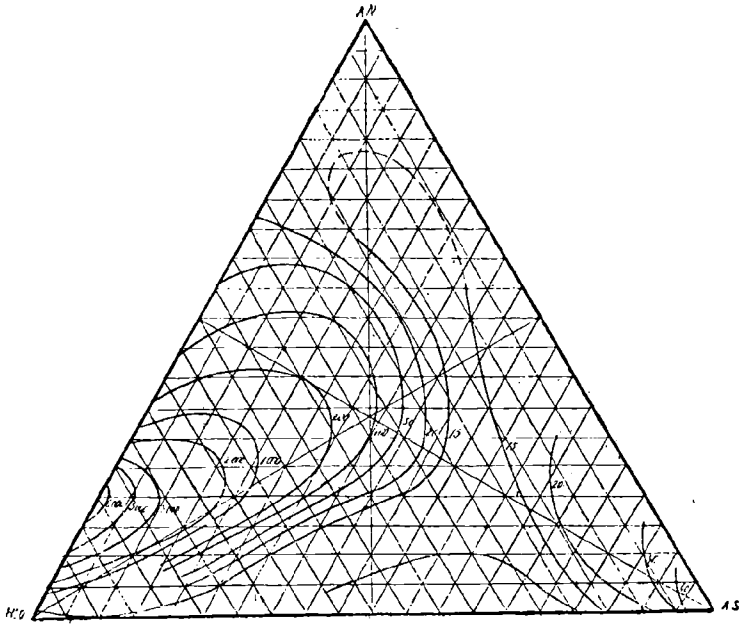


Fig. 114. — Lignes d'égale attaque du plomb par les mélanges d'eau, d'acide sulfurique et d'acide nitrique.

furique concentré à haute température a été renouvelée en 1919 (1); le point de destruction de ce plomb serait entre 300 et 315° C.

Le plomb Krell de Graffweg & C<sup>o</sup> de Dusseldorf mentionné par Lunge serait d'après Ullmann (2) un plomb à haute teneur en cuivre particulièrement résistant à l'acide sulfurique à haute concentration.

D'après F. C. Trary et S. N. Temple (3) le plomb peut être durci par le calcium à une dose bien inférieure à 1 %; d'autres métaux alcalino-terreux peuvent aussi être utilisés. Ces alliages constituent le métal « Ulco ». La dureté à la bille du plomb antimoine est de 17 unités Brinell; celle de l'alliage aux métaux

(1) *Chemiker Zeitung* 1919, N° 95, p. 502.

(2) *Encyclopadie der technischen Chemie*, t. 10, p. 198.

(3) *Chem. & Metall. Eng. Ind.* 1918, p. 523.

alcalino-terreux varie de 22 à 26 et ne se modifie pas après plusieurs fusions et solidifications. Le métal Ulco peut être mélangé au plomb, à l'étain, au bismuth, mais pas à l'antimoine; dans ce dernier cas le métal alcalino-terreux se sépare.

W. Stockineger et H. Hanemann (D.R.P. 306.892 du 14.9.1915) augmentent la résistance à la rupture et aux actions chimiques des alliages de plomb avec le sodium et le magnésium en y incorporant 5 % d'étain. On durcit ces alliages en y ajoutant un petit pourcentage de cuivre. Le taux de magnésium ou de sodium est maintenu au-dessous de 4 %.

J. C. W. Humphrey (1) a étudié les effets du travail sur la structure cristalline du plomb. La surface du plomb soumis à la traction devient ondulée; ce travail change l'orientation de la cristallisation. Un changement analogue se produit sous l'effet de la compression. L'application de la chaleur immédiatement après le travail accélère la recristallisation.

H. S. Riwdon (2) a étudié la fragilité intercristalline du plomb. Les feuilles de plomb en service prennent parfois une forme granulaire qui le rend très fragile et qui serait due à la corrosion. On a expliqué ce changement de propriété par une transformation allotropique analogue à celle qui se produit dans le cas de la formation de l'étain gris. La transformation pourrait être due au contact avec un électrolyte, en particulier avec une solution faiblement acide d'un sel de plomb.

L'examen métallographique du plomb allotropique montre que chacun des grains a les propriétés caractéristiques du plomb ordinaire; mais la cohésion des grains entre eux est tellement affaiblie que le métal présente un aspect granuleux.

La vitesse avec laquelle se produit cette transformation est proportionnelle à la quantité d'impuretés et à la concentration de l'acide dans lequel se trouve le plomb.

Pratiquement toutes les impuretés du plomb sont logées entre les grains. La localisation de l'attaque par les agents de corrosion sur les impuretés et sur le ciment amorphe intercristallin explique la fragilité.

L'expérience a montré que des échantillons de plomb particulièrement purs (99,993 %) immergés pendant 24 jours dans une solution neutre d'acétate de plomb sont devenus fragiles par la formation de fines fissures intercristallines. On n'a pas pu

---

(1) *Proc.* 1902, t. 70, p. 462.

(2) *Chem. Trade*, 10.7.1920, d'après *U. S. Bureau of Standards scientific papers*, N° 877.

vérifier l'existence d'une forme allotropique du plomb analogue à celle de l'étain gris.

Coken et Helder mann ont étudié ce phénomène au dilatomètre; d'après eux aucune réaction chimique n'a lieu mais, sous cette nouvelle forme, le plomb est plus dense que le plomb ordinaire.

A. Thiel (1) a repris l'étude de cette question qu'il a soumise à un examen critique approfondi et il est arrivé à la conclusion qu'on ne se trouve pas en présence d'un cas d'allotropie mais d'un cas particulier d'action chimique. Il constate que cette action a lieu seulement lorsque la solution renferme du nitrate de plomb; il se produit alors un phénomène chimique bien connu: la dissolution du plomb métallique avec formation de nitrite de plomb. Il existe entre les cristaux de plomb métallique un eutectique plus facilement attaqué ce qui explique la formation des craquelures et la pulvérisation du métal.

Les arguments de Thiel paraissent très probants et l'existence d'une forme allotropique du plomb semble devoir être écartée.

D. W. Jones (2) a repris l'examen de divers plombs par une méthode indiquée par Percy (3) et qui consiste à chauffer une éprouvette de plomb dans l'acide sulfurique concentré, à noter à quelle température se dégagent les premières bulles de gaz et celle à laquelle l'acide est décomposé par le plomb. On opère avec de l'acide 96 % en chauffant avec une vitesse telle que la température de l'acide puisse atteindre 300° C en cinq minutes. Dans ces conditions un plomb convenable pour usages chimiques donne des bulles vers 190-200° C et décompose l'acide entre 300 et 312° C. Les plombs raffinés Parkes, tels quels, donnent des gaz à des températures variant entre 146 et 212°, moyenne 187°; la décomposition se produit entre 183 et 280°, en moyenne à 235° C. L'addition à ce plomb de cuivre à la dose de 0,005-0,06 % relève les températures critiques; celle d'antimoine les abaisse; le cuivre et l'antimoine ensemble, en quantités égales, donnent un résultat intermédiaire entre les deux précédents; le sodium jusque 0,08 % relève les températures critiques mais moins que le cuivre; 0,02 de mercure accélèrent le départ des bulles de gaz mais retardent légèrement la décomposition totale.

Si à un plomb extra raffiné (0.0009 Cu %, 0.0007 Bi,

---

(1) *Revue Générale des Sciences*, 15, 1, 1921.

(2) *Journ. of the Soc. of Chem. Ind.*, 1920, N° 14, p. 221 p.

(3) *Metallurgy of lead*.

0.0003 Fe, 0.0005 Ag, 0.0002 Sb, 0.0019 Zn, traces Mn, néant Sn, As, Cd, Ni, CO, soit 99,955 % Pb par différence) on ajoute des doses connues d'impuretés allant de 0.005 à 0.08 %, on fait les constatations suivantes: 0.01 d'antimoine rend le plomb impropre aux usages chimiques; à 0.06 % la température de début de l'attaque est ramenée à sa valeur primitive mais la décomposition totale se produit 100° plus tôt qu'avec le plomb pur.

L'addition de cuivre au plomb pur jusque 0.06 % n'en modifie pour ainsi dire pas les caractéristiques, mais la présence simultanée de cuivre et d'antimoine corrige presque totalement les défauts apportés par l'antimoine. Le zinc abaisse la température d'attaque sans modifier celle de la décomposition totale. Le phosphore agit inversement. Le mercure est très nuisible; il abaisse les deux températures critiques. L'étain a peu d'influence. Le bismuth abaisse aussi les températures critiques mais beaucoup moins que l'antimoine. L'association de l'antimoine et du bismuth à des doses allant à 0.01 % abaisse les températures critiques plus fortement que pour l'antimoine seul.

L'infériorité du plomb Parkes proviendrait de ce qu'il contient de l'antimoine et du bismuth en proportions particulières.

Du plomb a été mis en observation dans la première chambre d'un appareil. La perte de poids est minimum pour le plomb le plus pur. L'addition de 0,38 % de cuivre l'augmente fortement. Cette addition paraît d'ailleurs fort problématique car il est en réalité impossible de constituer un alliage plomb et cuivre homogène à plus de 0,15 % de cuivre.

Il n'y a que deux corps qui modifient avantageusement les propriétés chimiques du plomb ordinaire; ce sont le cuivre et le sodium mais le plomb pur reste la meilleure qualité pour les appareils à acide sulfurique. Cette constatation confirme les conclusions antérieures de Lunge et Rhead.

J. E. Carl Eckeltt (1) et O. Schadl (2) avaient observé dans les appareils de fabrication d'éther sulfurique la corrosion très rapide du plomb par l'acide sulfurique dilué lorsque des plombs de compositions assez différentes se trouvent en diverses parties de l'appareil baignées par le même électrolyte. Cette corrosion est attribuée à la constitution de couples.

Salvisberg (3) relève aussi les différences de corrosion qui

---

(1) *Chemiker Zeitung*, 1911, p. 1131.

(2) *Chemiker Zeitung*, 1920, N° 120, p. 741.

(3) *Chemiker Zeitung*, 1923, N° 77, p. 554.

se produisent suivant que le plomb se trouve ou non en contact avec d'autres métaux.

Ces auteurs proposent de neutraliser les courants vagabonds soit en mettant les appareils à la terre soit en les isolant totalement, soit en les mettant dans le circuit de courants de signe contraire et de même intensité que le courant observé.

E. K. Shepard (1) a étudié la corrosion électrolytique du plomb sous l'action de courants continus ou périodiques mais cette étude n'intéresse guère que le cas où le plomb est plongé dans l'eau ou enterré dans un sol humide.

La United Lead Cy a fait breveter (D.R.P. 823.852 à 323.856 du 10 février 1917; 378.402 du 27 février 1920; Br. norvégien 31.900 et 31.901 du 5 mars 1920) toute une série d'alliages pour constituer le plomb durci dans lesquels 96.5 à 98.75 % de plomb sont alliés à des doses variables de calcium, baryum, cuivre, strontium, magnésium, antimoine, suivant la destination. Il n'est donné aucune indication sur la tenue de ces alliages aux agents chimiques.

Fairlie (2) a fait des essais sur la résistance aux acides des alliages nickel-plomb. Le plomb contenant de 1 à 3 % de nickel serait plus résistant que le plomb pur à l'action de l'acide sulfurique à 50 ou 60° B. froid ou chaud; il a une résistance à la traction environ 30 fois plus grande. Ces alliages sont difficiles à préparer en raison de la grande différence des points de fusion des constituants.

W. M. G. Mac Kellar (3) constate que les raffineurs de plomb garantissent le plomb Pattinson comme le plomb Parkes à une pureté d'au moins 99.9 %. Le plomb Parkes a été dans le passé considéré comme inférieur pour la construction des chambres, mais les raisons de cette opinion restent d'après lui très obscures. D'ailleurs les accidents ne se produisent pas partout dans l'ensemble de l'appareillage des chambres; le Glover, les bacs, conduites de gaz et d'acide y sont moins exposés que les chambres. Mac Kellar examine différents points qui ont de l'importance pour l'attaque du plomb des parois des chambres. Si la suspension est mal assurée, le plomb est, dans les régions où la traction est la plus forte, soumis à un travail continu qui fait que le sulfate de plomb protecteur n'a pas d'adhérence et que de nouvelles surfaces fraîches sont continuellement créées pour l'attaque.

---

(1) *Trans. Amer. Chem. Soc.*, 1921, p. 23.

(2) *Chem. & Metall. Eng.*, 13.4.1921.

(3) *Journ. of the Soc. of Chem. Ind.*, 1921, N° 12, p. 137 T.



Il faut également éviter le contact direct du plomb avec les pièces de la charpente, assurer une bonne aération des lames de plomb, avoir une consommation de nitrate réduite et une alimentation en eau correcte, points sur lesquels le métallurgiste du plomb n'a aucune action.

Un laminage à compression insuffisante rendrait le plomb moins résistant aux actions chimiques.

Il arrive aussi qu'il y ait des inclusions d'oxyde dans la masse du métal; c'est une cause de destruction rapide des lames de ce plomb.

En ce qui concerne les prévisions au point de vue de la résistance du plomb, l'analyse seule est insuffisante, mais complétée par l'examen micrographique, elle peut permettre de progresser.

Il n'est pas possible de réaliser une solution solide du cuivre dans le plomb. Des résultats contradictoires ont été obtenus avec des plombs Parkes et Pattinson traités au cuivre et Mc Kellar estime que la valeur protectrice du cuivre est un mythe.

Dans la dernière phase du raffinage du plomb, le cuivre peut agir comme une sorte de dégraissant capable d'entraîner certains métaux nuisibles, mais il faut apporter beaucoup de soins à ce que tout le cuivre soit éliminé. Autrement le cuivre non allié au plomb en provoquerait la destruction par action galvanique.

Mc Kellar estime que le plomb Pattinson est, pour les chambres, supérieur au plomb Parkes. Le zinc étant insoluble dans le plomb, sa présence accidentelle à la suite de la séparation de l'argent serait très préjudiciable. On peut plus facilement déceler le cuivre que le zinc à l'examen microscopique.

D'après J. C. Thresh (1) l'eau n'a pas d'action sur le plomb; elle n'agit que comme dissolvant de corps susceptibles d'attaquer le plomb. L'oxygène donne de l'oxyde ou de l'hydroxyde; ceux-ci peuvent être dissous éventuellement par un acide et, suivant la nature de celui-ci, donner des combinaisons solubles ou insolubles. Ces dernières se déposent généralement en formant un revêtement qui peut plus ou moins retarder l'attaque ultérieure. Les sels dissous dans l'eau peuvent aussi former des combinaisons avec l'hydroxyde de plomb. En somme l'eau n'est qu'un intermédiaire permettant à certains corps étrangers d'entrer en réaction avec le plomb. C'est donc dans la façon dont ces corps étrangers peuvent survenir qu'il faut cher-

---

(1) *Analyst*, 1921, p. 270 ; 1922, p. 469 et 500.

cher les causes éventuelles de dégradation du plomb par l'intermédiaire de l'eau.

L'addition à l'eau de petites quantités de silicate empêche l'oxydation du plomb; elle supprime l'action corrosive des eaux chargées de matières organiques.

Rawdon-Krguitsky et Berliner (1) ont étudié l'action simultanée de la corrosion et de la traction sur la manifestation de la fragilité intercrystalline du plomb. Ils ont constaté que cette fragilité se manifeste plus rapidement quand l'effet de corrosion, même très faible, s'ajoute à l'effet de traction: On constate que ce sont les parties liant les cristaux qui sont affectées; les grains conservent leurs propriétés caractéristiques.

Thomas French (2) a présenté une analyse intéressante des effets des diverses impuretés du plomb sur ses propriétés et sa valeur technique et industrielle. Il fait d'abord observer que l'analyse des plombs raffinés dans lesquels les impuretés sont à très petites doses, présente de sérieuses difficultés et les résultats peuvent, d'un opérateur à l'autre, varier dans de très larges limites; une analyse complète de plomb est un travail coûteux qui exige généralement trois semaines. En outre la composition d'une même lame de plomb est loin d'être régulière.

Les plombs courants du marché, Brokenhills en Australie, Penarroya et Perth Amboy, ont des propriétés relativement constantes. Aucun ne résiste tel quel à l'acide 96 % bouillant. Mais si on les soumet à des purifications répétées par la méthode Pattinson, ils acquièrent la propriété de mieux résister à l'acide bouillant. Il y a encore dégagement de gaz, mais il n'y a plus d'attaque tumultueuse. Généralement quatre cristallisations suffisent à ce point de vue.

L'attaque rapide par l'acide peut être causée par la présence d'oxyde de plomb. Le plomb dissout d'assez grandes quantités d'oxyde quand il est chaud mais l'élimine s'il est refroidi assez lentement. Un refroidissement trop rapide laisse de l'oxyde dans la masse sans qu'il y ait alliage ou solution solide. Au laminage l'oxyde englobé donne lieu à la formation de plomb feuilleté.

L'addition au plomb d'un métal étranger ou d'une autre impureté à la dose de 0,1 % augmente notablement la possibilité d'attaque par les acides. Avec l'acide sulfurique l'addition de bismuth provoque l'attaque du plomb à plus basse tempéra-

---

(1) *Chem. & Metall. Eng.*, 18 janvier 1922.

(2) *Chem. & Metall. Eng.*, 2 août 1922.

ture et accélère l'apparition de la réaction violente. Les alliages plomb-argent, plomb-antimoine viennent ensuite. Le plomb arsénié résiste un peu mieux; de même le plomb additionné de cadmium, étain, aluminium, cuivre et sodium; le plomb allié à du zinc résiste mieux que les précédents.

En pratique on n'a jamais affaire à une seule impureté et Jones (*loc. cit.*) a montré comment l'intervention d'un troisième métal modifie encore les propriétés du plomb.

Th. French estime que la cause principale de la destruction plus ou moins rapide du plomb des chambres réside dans les conditions de marche et en particulier dans la présence d'un excès d'acide nitrique au lieu des composés nitrés moins oxydés. L'attaque est plus forte dans les parties supérieures à la suspension et à la partie inférieure qui trempe plus ou moins dans l'acide. On a avantage à employer des lames qui ont une surépaisseur en ces endroits.

Th. French signale des cas d'attaque bizarres de concentrations dus selon toute vraisemblance à des défauts d'homogénéité du plomb. Les impuretés peuvent se trouver en proportion critique, seulement en certains endroits, et provoquer ainsi des attaques parfaitement localisées mais cependant fort graves.

A. Lassieur (1) a fait une étude de la corrosion du plomb et de ses alliages par l'acide sulfurique à diverses concentrations. Malheureusement cette étude a été conduite avec une telle méconnaissance de la question au point de vue industriel et des travaux antérieurs que les résultats sont sans aucune valeur pratique. Ils présentent d'ailleurs de telles discordances que l'auteur reconnaît lui-même que l'on ne peut leur accorder de confiance et il conclut que les phénomènes de corrosion sont, d'une façon générale, sous la dépendance de facteurs qui jusqu'ici nous échappent.

W. Stahl (2) a signalé que les plombs tendres raffinés, les plus purs à 99.99 % de plomb, contiennent très fréquemment de 0.0010 à 0.0015 % d'étain. Cet étain provient des minerais, des substances ajoutées dans le lit de fusion et du zinc employé pour la mise en œuvre du procédé Parkes. L'étain existerait dans le plomb fin sous forme de composé  $Pb^4Sn^3$ .

D'après A. L. Norburg (3) le plomb est durci par le travail à froid et est spontanément recuit à la température ordinaire et,

---

(1) *Recherches et inventions, Bulletin de l'Office national de recherches*, 4<sup>e</sup> année, N° 49 du 17.3.1923, p. 254.

(2) *Metall. u. Erz.*, 1923, t. 20, N° 71, p. 117.

(3) *Trans. Faraday Soc.*, 1923, t. 19, N° 55, p. 140

cela, d'autant plus que la déformation a été plus considérable. Le plomb qui a été très martelé ne montre aucune augmentation de dureté.

R. S. Dean et W. E. Hudson (1) ingénieurs métallurgistes de la Western Electric C° de Chicago auraient découvert un procédé de durcissement du plomb reposant essentiellement sur un traitement thermique particulier du plomb, auquel une faible quantité d'un autre corps est ajoutée.

Nous n'avons envisagé jusqu'ici que d'usure mécanique ou chimique du plomb par des causes en quelque sorte normales. Une cause accidentelle de détérioration du plomb a été signalée en divers endroits au cours de ces dernières années.

P. Pax (2) signale que l'on a constaté dans une usine silésienne, peu de temps après la construction, un grand nombre de perforations de 6 m/m de diamètre à la partie inférieure des chambres de plomb dues à des guêpes de bois, *Sirex gigas* et à une espèce de *Paururus* dont les larves nouvellement écloses ont été trouvées dans le plancher. Dans certains cas ces insectes meurent avant d'avoir accompli la perforation totale du plomb; ils creusent de fines canalisations et provoquent des fuites très difficiles à déceler. Le développement de ces insectes varie de 2 à 4 ans et on ne connaît pas le moyen de détruire les larves dans le corps même du bois. On préconise d'interposer entre le plomb et le bois des feuilles de tôle que l'on peut retirer au bout de deux ans. Il est cependant préférable d'éviter cette destruc-

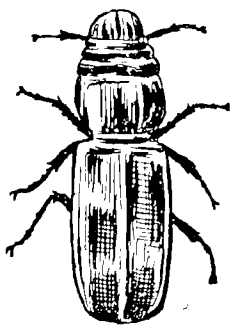


Fig. 115. — *Scobicia declivis*, scarabée rongeur de plomb.

tion en utilisant du bois abattu en hiver, rentré avant le mois de mai et injecté après sciage.

---

(1) *Chem. Zeitung*, 1925, N° 106, p. 750.

(2) *Jahresheft Ver. Schlesische Insektenkunde*, 1921.

On a observé à Panama (1) la destruction de câbles par des termites. Ces insectes secrètent un liquide laiteux qui doit dissoudre le plomb; les termites parvenus à l'isolant s'y nichent.

On a aussi signalé qu'un scarabée le *Scobicia declivis* est un ennemi des câbles plombés; l'insecte (fig. 115) possède une paire de mandibules assez dures pour ronger le plomb et cause parfois des dégâts considérables dans les canalisations électriques.

En vue de supprimer le renforcement des appareils en plomb par des armatures extérieures en fer ou en d'autres métaux, armatures qui favorisent accidentellement la constitution des couples, Ch. Baskerville et C. M. Wales réalisent le plomb armé; un tissu de fil de fer ou d'acier de texture et d'épaisseur appropriées ou des lames perforées sont noyées dans la masse du plomb (U. S. P. 1.280.908 et 1.280.909).

G. Testelin et G. Morin (B. F. 537.286 du 25.9.1922 et 568.168 du 17.4.1923) ont également breveté la construction d'appareils en plomb armé.

Le revêtement Zeitler des Dakland Copper & Brass Works (2) est du même genre.

Les progrès de la fabrication des doublages homogènes des métaux ont considérablement développé les applications des appareils où le plomb n'est pas seulement appliqué sur un support mécaniquement plus résistant mais bien allié à sa surface de contact de façon à faire absolument corps avec lui et à participer d'une façon homogène aux efforts mécaniques et thermiques qui y sont appliqués.

La technique déjà ancienne du plombage homogène (3) est en voie de perfectionnement continu.

A. Imhausen (D. R. P. 362.814 du 29.9.1921) place sur les surfaces à recouvrir une combinaison du plomb avec du tétraplombate; cette combinaison est ensuite réduite par un agent de réduction ou par la chaleur.

H. Bablik (4) a donné des indications pour la pratique du plombage des tôles; pour assurer une adhérence convenable il faut ajouter au bain de plomb soit de l'étain soit de l'antimoine; on emploie généralement 2 à 6 % d'antimoine moins cher que l'étain.

A. Westerkamp (5) montre que le laminage à chaud du

(1) *Electrical World*, 1921, t. 79, p. 134.

(2) *Chem. & Metall. Eng.* du 14.7.1924.

(3) Voir Ullmann, *Encyclopädie der Technischen Chemie*, t. 8, p. 66.

(4) *Stahl u. Eisen*, 1923, t. 43, p. 1155.

(5) *Chem. Zeitung*, 1925, N° 151, p. 1056.

plomb sur son support recouvert d'une solution de chlorure de zinc ou le dépôt du plomb à chaud sur le fer par l'intermédiaire d'un alliage d'étain, d'antimoine ou de bismuth ou des trois métaux réunis ne solutionne encore qu'imparfaitement le problème. Il signale qu'un procédé nouveau breveté sous le nom « Essence de plombage homogène » du D<sup>r</sup> Spengler, exploité commercialement par Karnbach, Weinberger et Blum G.m.b.H. à Magdebourg, permet le plombage homogène du fer et de la fonte sans étamage et l'obtention d'un revêtement ayant exactement la même composition chimique que le plomb employé. Aucun détail n'a été publié jusqu'ici sur le mode de réalisation de ce résultat.

Un autre procédé nouveau (1) utilise comme intermédiaire entre le plomb et le fer un alliage d'antimoine appliqué de la façon suivante: La tôle décapée et rincée à l'eau pure est plongée dans une solution saturée de chlorure d'antimoine où elle prend une coloration noire intense. On passe ensuite dans un bain de chlorure de zinc puis dans le plomb fondu. Le revêtement obtenu est un alliage Pb-Sb à 12 % d'antimoine.

La Metallverarbeitung Ges. (D.R.P. 423.393 du 28.8.1924) revendique pour la soudure du plomb au fer l'emploi d'un alliage ayant approximativement la composition suivante: 42.5 % d'étain, 52.5 % de plomb et 5.0 % de zinc.

M. Schlötter (2) réalise un revêtement du fer avec du plomb pur par voie électrolytique en employant un bain de silicofluorure de plomb. On arrive sans anode interne à réaliser des revêtements de 0.15 à 0.2 mm. et des couches plus épaisses par électrolyse, sans fondre, avec addition de sels.

La métallisation du plomb par le procédé M. U. Schoop a été perfectionnée (3). On n'a toutefois rien publié sur la valeur des revêtements ainsi obtenus au point de vue de la protection contre l'action de l'acide sulfurique.

La Emaillator Akt. (B. F. 557.780 du 24.10.1922) a revendiqué l'obturation des pores du revêtement en le traitant par l'acide nitrique et l'acide sulfurique en vue de former du sulfate de plomb qui agirait comme ciment.

L. Quack (4) recommande pour la soudure autogène du

---

(1) *L'Usine*, N° 9 du 27.2.1926.

(2) *Zeits. f. angew. Chem.*, 1926, N° 7, p. 237.

(3) *Zeits. Ver. Deut. Ing.*, 1920, t. 64, p. 578. *Rev. de Métallurgie*, 1923, t. 20, p. 352. *Chemiker Zeit.*, 1925, N° 25, p. 184. *Zeits. f. angew. Chem.*, 1926, N° 5, p. 146.

(4) *Chemiker Zeit.*, 1925, N° 4, p. 36.

plomb l'emploi de gaz d'éclairage et d'oxygène comme plus économique que celui de l'hydrogène et de l'air.

### Métaux autres que le plomb et alliages résistant à l'acide sulfurique

#### Fer et alliages ferreux

Le métal qui après le plomb présente pour la fabrication de l'acide sulfurique le plus grand intérêt est le fer. Dans certaines conditions de concentration et de température, le fer présente à l'attaque par l'acide sulfurique une résistance suffisante et Knietsch a déjà donné en 1902 des indications précieuses à ce sujet. Comme pour le plomb, les corps étrangers qui accompagnent accidentellement ou volontairement le fer dans les produits techniques ont sur la résistance du matériau une influence considérable. De plus, le traitement physique a ici une influence sinon plus grande, tout au moins mieux observée que dans le cas du plomb.

On trouvera dans un mémoire de Fr. Rittershausen (1) un exposé très intéressant sur la structure métallographique des aciers employés dans l'industrie chimique, structure qui, comme on le sait, a une importance capitale sur la résistance des métaux à la corrosion.

Aitchison (2) a étudié l'action exercée par l'acide sulfurique à 10 % sur les alliages d'acier avec le vanadium, le chrome, le tungstène, le nickel, le cobalt, le manganèse. Le vanadium ne se dissout pas tant que l'acier contient 5,4 % du métal, ce qu'il attribue à ce que jusqu'à cette dose, la totalité du vanadium est à l'état de carbure qui n'est pas attaqué. Le chrome qui existe sous forme de carbure est attaqué légèrement; toutefois les alliages à haut pourcentage de chrome sont très peu attaqués par l'acide. Le tungstène existe entièrement sous forme de carbure jusque 11,5 % et celui-ci n'est pas attaqué. Le nickel existe seulement en solution solide jusqu'à ce que l'on atteigne des teneurs élevées, tandis que le cobalt n'existerait que sous la forme de carbure. Le manganèse existe sous les deux formes, son carbure est attaqué en partie par suite de la finesse de son état de division dans la perlite sorbitique. Les carbures doubles

---

(1) *Zeits f. angew. Chem.*, 1921, N° 63, p. 413.

(2) *Trans. Chem. Soc.*, 1916, T. 109, p. 268.

(3) *J. Proc. Roy. Soc., N.S.W.*, 1918, T. 52, p. 396.

sont beaucoup moins sensibles à la corrosion que les carbures de fer pur.

C. E. Fawsitt et A. A. Pain (3) continuant leurs études de 1914, constatent que les différences dans le comportement électrochimique, montrent qu'il n'y a pas de similitude réelle entre le fer qui se dissout lentement dans l'acide sulfurique concentré et le fer rendu passif par trempage dans l'acide nitrique. L'action de l'acide produit à la surface du fer une forme de sulfate ferreux monohydraté qui est la cause du ralentissement ou de la cessation de la réaction. En général, la dilution progressive de l'acide par l'eau provoque une réactivité plus grande, mais certaines anomalies ont été observées à cet égard; l'acide 89,3 % a considérablement moins d'action sur le métal que les acides à 94, 90,9, 87,9 ou 85 %. L'effet solvant est dans tous les cas notablement augmenté par l'agitation du récipient contenant l'acide et le métal.

C. E. Fawsitt (1) a encore fait d'autres essais montrant que l'agitation a un effet important sur la rapidité de l'attaque du fer par l'acide sulfurique. Les expériences de laboratoire peuvent permettre de calculer quelle sera l'importance de l'attaque des récipients d'expédition par l'acide commercial et la pression qui sera atteinte par suite du dégagement de gaz. Toutefois l'action maximum n'est pas toujours atteinte. On constate parfois dans un lot de fûts fer d'une expédition que certains sont sous une pression de gaz plus ou moins forte alors que d'autres qui se sont trouvés dans des conditions identiques ne manifestent aucun signe d'attaque.

Fawsitt suppose que le fer de certains fûts a pu se trouver mis à l'état passif. Il peut y avoir plusieurs formes de fer passif mais la plus connue est celle qui résulte de l'exposition du fer à l'acide nitrique de poids spécifique 1,4. Les mesures de force électromotrice montrent que le fer placé dans l'acide sulfurique concentré et qui ne paraît pas attaqué par cet acide n'est pas habituellement à l'état passif. Fawsitt n'a jamais pu vérifier que le fer puisse être rendu passif simplement par l'exposition à l'air, mais il considère comme possible que si le fer d'un fût a été passivifié d'une façon quelconque, il puisse conserver cette passivité après avoir été rempli d'acide sulfurique.

La passivification de l'acier par l'acide nitrique (1,4) est décelable à la fois par la mesure de force électromotrice et par la dissolution de l'acier. Les mêmes faits ne se reproduisent pas

---

(1) *Journ. of Soc. of Chem. Ind.*, 1920, T. 39, N° 10, p. 147 T.



automatiquement. Un curieux effet a été constaté. Lorsqu'une partie seulement d'une éprouvette d'acier a été passivée par trempage dans cet acide nitrique et que l'on plonge ensuite la pièce entièrement dans l'acide sulfurique concentré, il arrive souvent que l'attaque n'a lieu sur aucune partie; il n'y a qu'une action momentanée sur la partie non traitée. On a émis l'hypothèse d'une « onde de passivification ». Cette explication n'est pas valable; la partie non touchée par l'acide nitrique se recouvre d'un film blanc de sulfate ferreux alors que la surface traitée reste intacte. La partie non passivée, quoique ayant à l'origine une plus grande pression de dissolution que l'autre, se polarise probablement et ne se dissout pas longtemps.

On a cherché si l'action de l'acide peut être réduite par l'action de certains corps mais dans aucun cas on n'a obtenu de préservation même lorsque l'essai se faisait au repos complet. Alors que le traitement préalable du fer par l'acide nitrique peut lui conférer une certaine passivité, on constate que l'addition d'acide nitrique ou de nitrate à l'acide sulfurique exagère l'allure de l'attaque. Si la passivification du fer n'est pas effective la petite quantité d'acide nitrique adhérente au fer peut augmenter énormément l'action de l'acide sulfurique.

Le traitement préliminaire de l'acier par l'acide nitrique concentré ne peut pas encore être recommandé comme une mesure à généraliser pour en prévenir l'attaque par l'acide sulfurique. Cette voie est toutefois considérée comme susceptible de donner dans l'avenir des résultats intéressants; l'acide nitrique ne doit pas pouvoir passer dans l'acide sulfurique.

L'effet de la présence de certains métaux en présence du fer a été aussi essayée. Un métal peut être préservé de la dissolution lorsqu'il est en contact avec un autre électro négatif à son égard. Mais cet effet est troublé par les effets de polarisation quand les deux métaux sont totalement recouverts par l'acide. Les résultats sont variables et peu encourageants avec l'aluminium et le platine; le magnésium et le zinc n'ont pas été essayés.

C. W. Heide et A. Clemente (1) ont étudié la façon dont le fer est rendu passif par les bichromates. La quantité de bichromate nécessaire pour rendre le fer passif croît plus rapidement que la concentration de l'acide sulfurique. Avec  $\text{SO}_4\text{H}^2$  N/2 le fer devient passif pour une concentration de 15 grs par litre

---

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 20 mai 1921, p. 404, d'après *The Philippine Journ. of Sc.*, T. 16, 1920, p. 439.

de bichromate; avec l'acide normal la concentration dépasse 50 grs; avec l'acide binormal le fer ne peut plus être rendu passif. Dans le cas des acides normal et demi-normal l'attaque croît d'abord avec la concentration en  $\text{Cr}^2\text{O}^3\text{K}^2$  puis décroît pour devenir sensiblement nulle aux concentrations indiquées. Le chlorure de chrome a un effet beaucoup moins marqué.

P. Pascal, Garnier et Labourasse (1) ont rapporté des observations sur l'attaque entre 16 et 18° C. de la tôle d'acier à 0,3 % de carbone, 0,07 % de silicium et 0,857 % de manganèse par l'acide sulfurique et les mélanges sulfonitriques. Braidy (*loc. cit.* p. 233) a reproduit les chiffres intéressants du procédé de contact; nous reprenons ceux qui peuvent être utiles pour le procédé des chambres.

Composition des acides			Durée de l'essai	Pertes en gr.
$\text{SO}^4\text{H}^2$	$\text{NO}^3\text{H}$	$\text{H}^2\text{O}$	h. m.	au m <sup>2</sup> en 24 heures
—	—	—	—	—
97.0	—	3.0	18.00	28
92.0	—	8.0	18.00	22
51.0	—	49.0	8.30	1.070
28.0	—	72.0	8.30	587
3.9	—	96.1	8.00	206
11.0	—	89.0	8.00	290
19.2	—	80.8	9.00	379
24.1	—	75.9	8.15	468
9.5	—	70.5	3.30	613
35.6	—	64.4	3.30	690
40.5	—	59.5	5.00	1.071
50.6	—	49.4	4.00	1.589
61.2	—	38.8	4.00	238
76.5	—	33.5	8.00	12
90.60	—	9.4	8.00	13.8
—	98.97	2.02	24.00	3
—	70.10	29.90	24.00	8
—	62.00	38.00	18.00	21
—	35.00	65.00	0.30	92.810
—	25.00	75.00	0.20	89.216

La fig. 116 donne le diagramme des lignes d'égalité d'attaque pour les divers acides.

W. C. Whitmann, R. P. Russell, C. M. Welling et S. D.

(1) *Mémorial des poudres*, 1923, T, 20, N° 1, p. 23.

Cobrane (1) ont étudié l'influence du mouvement d'une pièce d'acier dans un bain acide sur l'activité de sa corrosion. Celle-ci décroît avec l'augmentation de la vitesse, passe par un minimum, puis augmente. Le minimum est réalisé à de plus grandes vitesses pour les acides forts que pour les acides faibles. La cor-

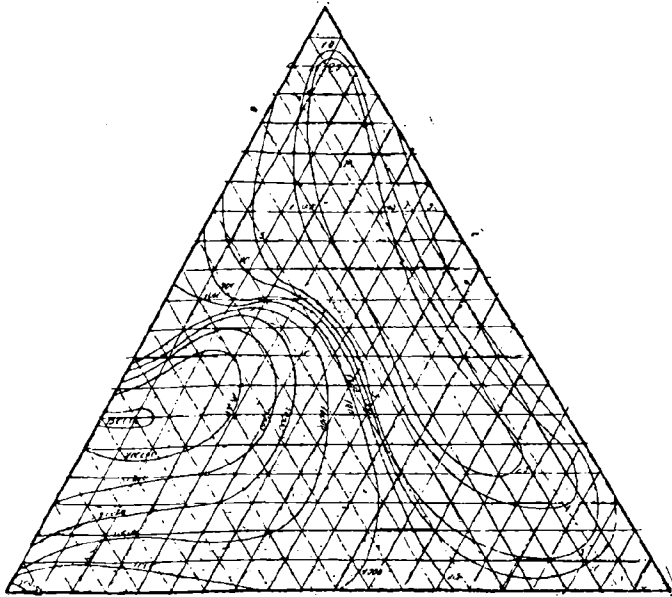


Fig. 116. — Lignes d'égal attaque de la tôle d'acier par les mélanges d'eau, d'acide sulfurique et d'acide nitrique.

rosion peut être la même pour tous ces acides à une très grande vitesse de mouvement. En présence d'azote elle est plus faible qu'en présence d'air et d'oxygène.

Il y a bien deux processus dans la corrosion : dégagement d'hydrogène et dépolarisation par l'oxygène dissous. La corrosion au repos est d'abord déterminée, surtout pour les acides forts, par la vitesse du dégagement de l'hydrogène. L'effet de la vitesse du mouvement est de faire décroître cette évolution de l'hydrogène en faisant décroître la taille des bulles et, en arrachant les noyaux de formation, en augmentant par suite le travail de constitution des bulles.

Poursuivant ces recherches W. C. Whithmann et R. P. Russell (2) ont fait connaître que la corrosion de l'acier dans l'acide sulfurique à 80 % est faible quand il n'y a pas d'agita-

(1) *Ind. Eng. Chem.*, 1923, T. 15, N° 7, p. 672.

(2) *Industr. Engin. Chem.*, 1925, T. 17, N° 4, p. 348.

tion. La corrosion dans l'acide sulfurique concentré est plus considérable en l'absence de l'oxygène dissous que dans les solutions saturées d'air sans doute à cause de l'effet de passivité dû à l'oxygène dissous.

Dans l'acide sulfurique à 90 % la corrosion de l'acier est accrue nettement par la vitesse. Cela est dû à l'enlèvement ou à l'impossibilité de formation d'un film protecteur sur la surface du métal. L'acier exposé d'abord à l'acide au repos est dans une certaine mesure protégé contre l'action de l'acide quand la vitesse est accrue, probablement à cause de la formation d'un film protecteur qui n'est pas facilement enlevé.

Goereus (1) avait étudié l'influence de la température du recuit de l'acier sur la vitesse de dissolution dans l'acide sulfurique à 1 % et confirmé les résultats des recherches d'Osmond et Worth; la corrosion diminue progressivement en fonction de la température de recuit. Cette étude a été reprise par G. Delbart (2). Un acier à 0.60 de carbone recuit à différentes températures a été soumis à l'action de l'acide sulfurique à 2 % à 14° C. La corrosion est maximum pour l'acier écroui et minimum pour l'acier recuit à 700° C.

Dans l'acide à 98 % impur (traces de vapeurs nitreuses) à 14° C. l'allure de l'attaque reste la même.

Dans l'oléum à 20 % d'anhydride libre il y a un maximum très net pour le recuit à 700° C. sauf pour un acier au silicium; l'attaque de l'acier écroui n'est que légèrement plus forte que celle de l'acier recuit à 850° C.

Un acier demi-dur à 0.40 C., 0.199 Si, 0.017 S, 0.014 P, et 0.66 Mn a donné lieu à des constatations du même ordre. Elles sont confirmées pour une série d'aciers de diverses qualités, mais la corrosion par l'acide à 2 % est d'autant plus forte que la teneur en carbone est plus grande; pour une même teneur en carbone, un acier à 0.53 de Mn s'attaque plus fortement.

Le minimum de corrosion dans l'oléum 20 a été constaté pour toutes les températures de recuit pour un acier ayant 0.40 C, 0.199 Si, 0.017 S, 0.020 P et 0.64 Mn.

Dans l'oléum 60 la corrosion est très faible et il n'est plus possible de dégager une loi aussi nette quant à l'influence de la température de recuit.

---

(1) 1911, Mémoire au Iron and Steel Institute; *Revue de Métallurgie*, mai 1913.

(2) *C. R. de l'Académie des Sciences*, 1925, T. 180, p. 1942 et Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Lille, 16 avril 1926.

Delbart conclut qu'il est préférable d'employer l'acier doux pour les pièces susceptibles d'être attaquées par l'acide dilué; qu'il vaut mieux pour les oléums employer les aciers carburés demi durs ou durs.

La corrosion diminue régulièrement au fur et à mesure que la concentration de l'acide sulfurique augmente, mais elle remonte avec l'oléum 20 % et redescend à un minimum pour l'oléum 60 % de  $\text{SO}^3$ .

Delbart a également étudié la corrosion des fontes par l'acide sulfurique à diverses concentrations.

Dans l'acide sulfurique à 2 %, à 20°, les fontes les moins résistantes comprennent les fontes à la fois phosphoreuses et silicieuses ainsi qu'une fonte manganésée. L'influence de l'état du carbone disparaît sous l'influence du phosphore qui est tout à fait néfaste au point de vue de la corrosion.

Le phosphore, le silicium et le manganèse, aux doses considérées, ne sont pas favorables à la résistance contre les acides dilués.

Les fontes moyennement corrodables sont plus pures et généralement plus pauvres en silicium et en phosphore.

Le soufre ne paraît pas jouer un grand rôle dans la corrosion des fontes.

Les fontes les moins corrodables sont des fontes blanches, une fonte aciérée et une fonte malléable dont le graphite est sous forme de masse compacte.

L'état du carbone le plus favorable à la résistance à l'attaque est la cémentite sous ses différentes formes.

La différence entre les aciers et les fontes grises est très grande. Seules une fonte blanche et une fonte malléable peuvent être comparées aux aciers.

Dans l'acide 98 % les fontes les moins résistantes sont les fontes phosphoreuses ainsi qu'une fonte à la fois phosphoreuse et silicieuse, une fonte grise et une fonte blanche manganésée. Avec l'acide concentré le phosphore, le silicium, le manganèse ne semblent pas favoriser non plus la résistance. Les fontes moyennement résistantes comprennent sept fontes grises, une fonte blanche et comme exceptions une fonte phosphoreuse.

Les fontes les moins attaquables comprennent 2 fontes grises, une fonte aciérée et une fonte malléable.

L'allure de l'attaque par l'acide concentré est en somme identique à celle par l'acide dilué sauf pour les fontes blanches.

La corrosion des fontes par l'acide concentré est aussi beaucoup plus grande que celle des aciers.

Dans l'oléum 20 il y a des différences plus considérables qu'avec les acides sulfuriques entre les diverses fontes. Les fontes phosphoreuses sont le plus fortement attaquées. Les fontes pauvres en cémentite (0.06-0.07 de C combiné) sont plus attaquables que des fontes à 0.45-0.50 de C combiné. Les fontes les moins attaquables par l'oléum 20 donnent des chiffres inférieurs à ceux constatés sur les aciers et comprennent les fontes grises pures, la fonte blanche manganésée, les fontes blanches et aciérées.

Dans l'oléum 60 la perte de poids est beaucoup plus faible et il est difficile d'établir un classement; ce sont les fontes phosphoreuses, silicieuses et manganésées qui ont tendance à s'attaquer plus fortement.

Delbart a également donné des photomicrographies de quelques fontes caractéristiques; il n'en tire pas de conclusion quant à leurs qualités au point de vue de la résistance aux acides.

Des fontes grises qui s'étaient bien comportées à l'action de l'acide dilué et de l'oléum 20 ont fait l'objet de traitements thermiques en vue de produire la coalescence de la cémentite, phénomène qui présente un grand intérêt pour l'étude de la corrosion.

La corrosion par l'acide à 2 % va en augmentant si l'on passe de l'état globulaire de la perlite à l'état lamellaire puis sorbitique.

Avec l'oléum 20 la loi de la corrosion est inverse de celle observée avec l'acide dilué. L'attaque est maximum après les recuits de longue durée à 700° C.

Récemment (1) l'attention a été attirée sur les moulages en fonte perlitique dont la texture se distingue nettement de la fonte grise ordinaire; le grain est beaucoup plus fin et homogène, sans inclusions ni solutions de continuité. Les constatations faites par Delbart permettent de penser que ce nouveau type de moulage pourrait présenter un intérêt pour les appareils destinés à travailler en présence d'acide sulfurique.

La résistance du fer à l'attaque par les acides peut être considérablement augmentée en constituant des alliages à pourcentage varié d'autres éléments. Le plus connu et le plus employé de ces alliages est le *ferro-silicium*.

C. Matignon (2) a donné un historique des recherches sur la préparation et la résistance des ferro-siliciums à l'attaque par les acides.

---

(1) *Génte civil* du 17-4-1926.

(2) *Chimie et Industrie*, 1919, novembre-décembre, p. 1283.

Voici la composition de divers alliages d'après des analyses faites en 1913 :

	Métallure	Eliaïite I	Eliaïite II	Ironac	Duriron
Si	16,92	15,07	15,13	13,16	15,51
Fe	81,05	82,40	80,87	83,99	82,23
Mn	0,88	0,60	0,53	0,77	0,66
Ni	0	»	2,23	0	0
Al	0,25	»	0	0	0
C	0,592	»	0,82	1,08	0,83
P	0,173	»	0,06	0,78	0,57
S	0,01	»	0,03	0,05	0,01
Ca et Mg	0,00	»	0	0	0

Superneutral français	Tantiron (1)	Duriron (1)
Si	14,56	14 à 15
Fe	82,94	
Mn	0,74	2 à 2,5
C	1,20	0,75 à 1,25 graphite
S	0,05	0,05 à 0,15
P	0,08	0,05 à 0,15

S. J. Tungay a fait connaître que l'ironac de 1919 était plus riche en silicium et plus pauvre en carbone. Il a indiqué (2) que l'acide sulfurique à 65 et à 20 % ne produit aucune attaque de ce métal à l'ébullition prolongée pendant 72 heures; il a aussi mentionné que l'on ne doit pas construire avec ce matériau d'appareil pouvant recevoir une pression supérieure à 3 k. sans cependant spécifier d'épaisseur.

Le tantiron éprouve après traitement à l'ébullition dans l'acide sulfurique à 10 % prolongée 17 heures, une perte de 0,13 %.

Voici les caractéristiques physiques du ferro-silicium comparées à celle de la fonte :

	Fonte	Ferro-silicium
Charge de rupture { traction ..	10 à 15 k.	7 à 13 k.
{ compression	50 à 80	45 à 56
Point de fusion.....	1.150°	1.200 à 1.250°
Dureté .....	1	1,5 à 1,6
Conductibilité calorifique .....	10	8
Résistance électrique .....	8	10

(1) Analyses données par Stutor, *Stahl u. Eisen*, 1917, p. 309.

(2) *J. Soc. of Chem. Ind.* T. 37, 1918, p. 87.

Les ferro-alliages riches sont très durs et ne peuvent être travaillés qu'à la meule.

Matignon pense que certains métaux comme le chrome, le tungstène et le molybdène, ajoutés en très faibles quantités à des ferro-alliages à plus de 16 % de silicium donneraient des résultats intéressants au point de vue de l'attaque par les acides.

Gmalley (1) a étudié les alliages de ferro-silicium fabriqués en Amérique et en Europe. Les alliages commerciaux sont des solutions de  $\text{Fe}^2\text{Si}$  dans du fer. La résistance des alliages à moins de 14 % n'est pas fortement augmentée; elle est élevée à 14 % et reste constante jusque 20 %. Les défauts que l'on rencontre souvent dans les moulages au ferro-silicium sont dus à l'occlusion de scories ou de bulles de gaz plus difficiles à éliminer que dans le cas des moulages en fonte ordinaire. La présence du manganèse donne aux alliages des quantités appréciables. Les meilleurs ferro-siliciums contiennent de 0,5 à 2,5 % de Mn et jusque 1 % de C.

Les ferro-siliciums s'oxydent plus lentement que la fonte ordinaire lorsqu'on les soumet à des températures élevées.

T. F. Banigan (2) a montré que le ferro-silicium est désagrégé par les acides sulfuriques fumants; le silicium serait oxydé en  $\text{SiO}^2$  qui occupe un volume plus grand et fait éclater les pièces. Cet auteur attribue au silicium les éclatements de fonte ordinaire que l'on avait jusque-là mis sur le compte du carbone.

H. Terrisse et M. Lévy (*D. R. P.* 331.864 du 9.10.1919) augmentent la fusibilité et la dureté des ferro-siliciums en y incorporant du Mn, du Tu ou du V à l'état de ferromanganèse, de ferrotungstène, de ferrovanadium ou de silicotungstène ou de silicovanadium.

R. Walter (*B. F.* 152.425 du 22.1.1921) (3) veut remédier à la fragilité des alliages de ferro-silicium à 8-20 % de Si en remplaçant une partie de celui-ci par du bore.

P. D. Schenck (4) a constaté que les ferro-alliages ayant une teneur en silicium inférieure à 12 % n'ont que peu d'avantages sur le fer ordinaire au point de vue résistance aux acides.

---

(1) *Chem. & Metall. Eng.*, 30 septembre 1922.

(2) *Journ. of Ind. & Eng. Chem.*, 1921.

(3) *La Technique moderne*, août 1921.

(4) *Chem. & Metall. Eng.*, 1923, T. 28, N° 15, p. 678.



Dans le cas où l'on a à craindre une corrosion très active il faut choisir une teneur en silicium de 14 % au minimum et de 0,8 % de carbone au maximum. Une teneur plus grande en carbone graphitique abaisse la résistance à l'attaque et donne, en outre, une tendance à la ségrégation et à la formation de poches de graphite pur.

W. Denecke (1) rappelle que la résistance des alliages à la corrosion dépend dans une grande mesure de la constitution de l'aggrégat cristallin. D'après les études métallographiques, les alliages de ferro-silicium jusque 15 % de Si sont constitués par des cristaux mixtes Fe et Si (solutions solides de Si dans Fe); de 15 à 16 % de Si, par des conglomerats du dernier membre de la série de ces cristaux mixtes et de l'eutectique (cristaux mixtes + Fe<sup>3</sup>Si<sup>2</sup>); de 16 à 25 % de Si, par contre, de conglomerats de l'eutectique ci-dessus et de la combinaison Fe<sup>3</sup>Si<sup>2</sup>. Au-dessus de 25 % de Si apparaît la combinaison fragile Fe Si qui s'oppose jusqu'ici à l'utilisation technique des alliages à forte teneur en silicium. Les observations sur la corrosion s'accordent bien avec cette classification.

G. Tammann (2) avait constaté une forte diminution de l'altérabilité à 0,25 mol. de Si (14 %); le fait fut confirmé par les études électrolytiques de W. Jenge; à 16 % on a une nouvelle augmentation notable de la résistance qui s'accroît encore pour CIH à 17-18 %. Mais à partir de 12 % de Si, les possibilités d'usinage deviennent très précaires et la fragilité et la tendance au fissurage s'exagèrent.

Le Thermisilid de Krupp est un ferrosilicium à plus de 13 % de silicium préparé suivant le procédé breveté par Richard Walter (3) qui diminue la fragilité de ce matériau. Fr. Rittershausen (4) a donné les renseignements suivants sur la résistance du thermisilid à l'attaque par l'acide sulfurique au 1/10, comparée à celle du fer et d'un acier au nickel.

Coefficient d'attaque

Fer .....	100
Acier à 25 % de Ni.....	5
Thermisilid .....	0.05

(1) *Zeits. f. angew. Chem.*, 1926, N° 1, p. 32 annexes.

(2) *Z. anorg. u. allgem. Chemie*, T. 107, p. 126.

(3) *Génte civil*, 13 mai 1922.

(4) *Zeits. f. angew. Chemie*, N° 63, p. 420.

Le coefficient 100 du fer correspond à une perte de poids de 4 gr. par heure et par 10 cm<sup>2</sup> de surface.

On a réalisé dans ces dernières années des aciers réfractaires à la rouille (aciers Stainless). Ces aciers contiennent du chrome (12 à 14 %), très peu de carbone (0,1 à 0,35 %), mais les résultats sont extrêmement variables avec le traitement thermique qu'a subi l'acier.

La résistance des aciers au chrome à la corrosion proviendrait de la formation superficielle d'une couche d'oxyde de chrome invisible et ténue mais non poreuse et présentant une continuité qui la rend efficace. Cette pellicule est de plus très adhérente et offre un coefficient de dilatation si peu différent de celui de la masse de l'alliage que la chaleur n'en entraîne pas la séparation.

Ces aciers ne sont pas résistants à l'action des acides où ils se dissolvent quelquefois plus vite que les aciers ordinaires. On y a introduit du nickel (V2A de Krupp) ou du molybdène et du tungstène. Ces aciers sont très coûteux.

L'alliage V2A (18 à 40 % de Cr et 5 à 20 % de Ni) (1) résiste bien à l'acide nitrique mais ne convient pas pour l'acide sulfurique; il n'a de résistance intéressante que pour l'acide dilué et froid.

Par l'addition de molybdène aux alliages déjà connus d'acier au Cr et au Ni, la Fr. Krupp A. G. (B. F. 569.166) obtient un métal résistant à l'acide sulfureux à température et à pression élevées; on cite comme exemple un alliage à 18,3 % de Cr, 2 à 4 % de Ni, 2 à 4 % de Mo et 0,1 à 0,4 % de C.

Un brevet anglais revendique la fabrication du fer « Armco » (2) qui contient 98,84 % de fer et qui résisterait beaucoup mieux que l'acier fondu à l'action de l'air humide et de l'acide sulfurique à 4 %. L'attaque diminue avec la prolongation du temps de contact. On explique cette propriété par l'homogénéité parfaite du fer Armco dans toute sa masse.

Des essais sur la résistance à la chaleur et aux acides des alliages nickel-chrome-fer, ont été rapportés par J. F. Kaiser devant la Faraday Soc. mais le détail n'en a pas été publié dans les périodiques techniques.

R. Stumper (3) a examiné un acier à 0,54 % Si, 0,012 P, 0,65 Mn, 0,6 C, 15,68 Cr et 7,04 Ni. Les essais de corrosion

---

(1) Voir Fr. Rittershausen, *loc. cit.*, et B. Strauss, *Kruppsche Monatshefte*, août 1925.

(2) R. Turness, *Chem. Age*, 1923, T. 9, p. 198.

(3) *Rev. Metall.*, 1923, 2, 20, p. 620.

aux acides chlorhydrique et sulfurique et aux solutions de chlorure de sodium à des degrés différents de concentration, à la vapeur d'eau et à l'air pur ont montré la remarquable résistance de ce métal. Si on l'accouple avec le cuivre, on constate que le courant se déplace dans l'électrolyte du cuivre vers l'acier qui est par conséquent plus électropositif que le cuivre. On peut en conclure que le couplage galvanique avec le cuivre n'influence pas la résistance chimique de l'acier spécial. Par contre il faut éviter l'accouplement de l'acier au nickel-chrome à l'acier Thomas, surtout en présence de bons électrolytes sous peine de voir la corrosion du fer fortement activée.

Le Dr Fink de la Chemical Treatment Cy (1) aurait réalisé un procédé de recouvrement des métaux d'un dépôt électrolytique de chrome. Cet enduit dénommé le *crodon* et presque entièrement constitué par du chrome, aurait les propriétés suivantes : 1° Il peut avoir dans certaines qualités une dureté plus grande que celle des aciers les plus résistants ; 2° il est très réfractaire à la corrosion en général et n'est pas attaqué par les acides ; 3° il résiste à une température de 1.370° ; 4° il résiste à l'usure superficielle d'une façon remarquable, il n'est pas rayé par les produits ordinaires de polissage.

### Alliages divers

Le *métal Monel* est un alliage très employé comme matériau résistant aux acides. Il a été découvert par H. Monel, président de la Compagnie internationale du Nickel de New-York et se distingue par des qualités physiques comparables à celle de l'acier et par une grande résistance aux agents chimiques. Il a d'abord été obtenu dans la métallurgie du nickel traitant les minerais de soufre, cuivre, nickel du sud du Canada. L'alliage Monel est produit lors du raffinage (2) et est composé de 67 % de nickel, 28 % de cuivre et 5 % d'autres corps tels que fer, manganèse, carbone et de faibles traces de silicium. Il ne contient ni plomb, ni étain, ni zinc, ni antimoine. La production naturelle de Monel ne suffit pas aux besoins ; on en fabrique par fusion des composants indiqués ci-dessus ; c'est le Monel synthétique.

Son point de fusion est à 1.360° C. Une des propriétés les plus importantes du monel est qu'il conserve ses qualités méca-

(1) *Chimie et Industrie*, 1925., décembre, p. 967.

(2) Voir Fritzemeyer, *Zetts. f. angew. Chemie*, 1925, N° 38, p. 875.

niques à haute température, contrairement à la plupart des autres métaux et alliages; il garde 85 % de sa résistance à 750°.

Il se travaille avec une facilité relative.

Sa conductibilité thermique atteint 7 % de celle du cuivre.

Le métal laminé a une résistance à la traction de 55 à 66 kg par mm.<sup>2</sup>; coulé, de 30 à 39 kg par mm.<sup>2</sup>. L'allongement atteint 25 à 40 %.

Densité spécifique 8.82.

Le métal monel ne résiste pas aux acides concentrés, surtout lorsqu'ils sont impurs (1).

D'après Arnott (2) l'action des solutions d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique à 1 % est aussi prononcée que celle des solutions à 10 % mais même à 100° elle est beaucoup moins forte que celle de l'acide sulfureux aux températures ordinaires. Une solution à 2 % de celui-ci dissout 2,54 gr. par dm<sup>2</sup> en 100 heures en sulfurant le métal.

Etudiant la corrosion par les eaux de mine R. I. Mc Kay (3) a constaté qu'un métal résistant à l'acidité comme le monel est nettement plus attaqué par des solutions acides contenant l'ion ferrique dont la concentration intervient dans le phénomène. La vitesse du courant liquide influe aussi par suite du dépôt ou de l'arrachement des couches protectrices d'oxyde. La résistance du monel ne dépend pas de la formation de telles couches. Il est moins sensible que les aciers stainless.

Nous allons indiquer brièvement une série d'autres alliages proposés comme résistant aux acides.

G. R. Grinshaw a trouvé qu'un alliage à 40 de cobalt et 59 d'étain a une résistance très grande aux acides; mais il est si fragile que l'on ne peut l'employer seul. On peut le dissoudre dans le cuivre auquel il communique ses qualités de résistance. On recommande des alliages à 80-95 % de cuivre et 5 à 20 % d'alliage cobalt-étain 3/2.

H. Terrisse et M. Lévy (D. R. P. 331.864 du 9-10-1919 et 374.149 du 22-5-1921) constituent un alliage fer et silicium avec au moins un métal tel que le tungstène ou le vanadium en augmentant la dureté, ou plusieurs autres métaux tels que le nickel, le chrome ou le manganèse. On donne à titre d'exemple une

---

(1) *Chemical Age*, 14 avril 1923.

(2) Etude présentée à la Faraday Soc., avril 1923; *Génie Civil*, 1923, T. 83, N° 3, p. 70 et *Chemistry and Industry*, 1923, N° 22, p. 459A.

(3) *Chem. Metall. Eng.*, 1924, T. 30, p. 228. Voir aussi *Indust. Engin. Chem.*, 1923, T. 15, p. 555.

composition de 77 % de fer, 15 % de tungstène ou vanadium et 2 % des autres métaux spécifiés.

F. S. Fahrenwald (*U. S. P.* 1.357.550 du 25-8-1919) recommande un alliage à 40-60 parties de chrome, 10-40 parties de fer, 10 à 20 parties de molybdène et une proportion de silicium ne dépassant pas 1 %.

W. Guerther (*D. R. P.* 373.725 du 20-12-1919) indique comme alliages résistants aux agents chimiques des compositions de bore, silicium, titane, zirconium, vanadium ou tantale à doses allant jusqu'à 10 % mais pas plus de 20 % ensemble; de l'or, de l'argent ou des métaux nobles du groupe du platine, séparément ou ensemble jusque 20 % de chrome, manganèse, fer, cobalt, nickel, cuivre, séparément ou ensemble pour compléter à 100.

Le bronze d'aluminium ferrifère à l'état forgé est d'après L. Kowalke (1) deux fois moins attaqué dans une solution à 35 % d'acide sulfurique, qu'à l'état de feuilles laminées ou de pièces fondues.

D'après Kaiser un bronze pour acide contient 82 % de cuivre, 8 % d'étain, 8 % de plomb, 2 % de zinc. Les additions de nickel ou d'aluminium au cuivre sont indiquées comme favorisant la résistance à la corrosion. Les bronzes d'aluminium à 10 % d'aluminium, par exemple, sont dénommés bronzes pour acides.

On a préconisé le molybdène pour la préparation d'alliages résistant aux acides; cette qualité leur serait attribuée par la haute faculté de ce métal à fixer l'oxygène; 2 à 5 % de molybdène ajoutés à un ferrochrome à 10 % auraient une action marquée. Borchers et Monnartz (2) ont obtenu par l'alliage de 35 parties de fer avec 60 de chrome et 2 à 5 de molybdène un métal qui n'était pas attaqué même par l'eau régale à l'ébullition. Toujours d'après Borschers des alliages non ferreux à 30-35 % de chrome, 60 à 65 % de nickel, 2 à 5 % de molybdène et 0,2 à 1 % d'argent ont une résistance remarquable aux acides. Dans ces alliages le nickel peut être remplacé par le cobalt et l'argent par le cuivre.

Cette action du molybdène sur la résistance des alliages ne paraît se manifester qu'en présence du chrome. L'acier au molybdène (jusqu'à 4 %) ne résiste pas à l'oxydation.

D'après des renseignements communiqués par la Driver

---

(1) *Chem. & Metall. Eng.*, 7. 1. 1920.

(2) *Met.* 1911, T. 8 p. 161.

Harris C° (1) les alliages nickel-chrome auraient les résistances suivantes à froid au bout de 200 heures :

Acide sulfurique à.....	20 %	30 %	50 %	60 %
Perte en poids % par jour....	0.009	0.005	0.005	0.005

La Driver Harris C° (2) fabrique aussi des tôles en nichrome, alliage à 2.6 % Si, 16,3 % Cu, 24.6 % Fe, 2.0 % Al, 49.0 % Ni et 5 % Co. Ce matériau a été éprouvé avec de l'acide sulfurique à diverses concentrations (D. 1.036 à 1,830) et entre 20 et 80° C. L'attaque maximum se produit à chaud pour l'acide D. 1,830 et atteint 0.00021 gr. par heure et par cm<sup>2</sup>.

Des alliages nickel-tungstène ont été préparés par Irmann qui en a étudié la résistance à l'acide sulfurique. La résistance du nickel à l'acide à 65 % était quadruplée par l'addition de 5 % de tungstène et douze fois plus grande avec 10 %. Les alliages à moins de 18 % peuvent être laminés en feuilles.

Clamer a breveté comme inattaquable aux acides un ferro-nickel à 5-25 % de nickel et 5-20 % de cuivre qui peut être laminé et tréfilé.

Un alliage à 30 % de tantale et 70 % de nickel résiste, paraît-il, à l'eau régale à l'ébullition; Siemens et Halske ont pris des brevets pour des compositions de ce genre.

F. Dœblin a fait breveter toute une série d'alliages cobalt-silicium résistant aux acides (D. R. P. 387.398 du 26-6-1921), la proportion de silicium n'étant pas inférieure à 32 %. Le cobalt peut être remplacé par du tungstène, du vanadium, du molybdène et du titane.

La U. S. P. 1.377.089 (du 3-5-1921) protège un alliage résistant à la corrosion par les acides et capable de supporter des températures élevées; il a pour composition: cuivre 45-55 %, nickel 29-35 %, plomb 1 à 3 %, zinc 5 à 9 %, fer 4 à 8 %, silicium et cuivre 1 à 3 %.

L'alliage de la U. S. P. 1.384.056 (du 12-6-1921), 70 % de plomb, 20 % d'étain, 10 % de thallium résisterait à l'action du mélange des acides sulfurique, nitrique et chlorhydrique qui se produit dans l'électrometallurgie du cuivre; les proportions indiquées peuvent varier et l'on peut augmenter la dureté par addition de baryum jusque 3 %.

Le *Dizigold* (3) est un alliage cuivre-aluminium à 90 % de

(1) *Chem. & Metall. Eng.*, 13 avril 1921.

(2) *Chem. & Met. Eng.*, 22.12.1924.

(3) *Chemiker Zeitung*, 9.9.1922.

cuivre inventé par les ingénieurs suédois Carl Molin et C. A. von Malmberg; il résiste à l'action des acides et des alcalis.

L'alliage *Everdur 50* de la Du Pont Engineering Co (1) est composé de cuivre et de silicium. Dans l'acide sulfurique de 3 à 25 % la corrosion n'a été que de 0.00032 pouce par mois pendant 8 mois au repos; 0.0006 p. avec agitation.

Dans l'acide à 50 % agité	0.00084	pouce par mois
70 —	0.00026	—
85 —	0.00026	—

A chaud l'attaque est plus sensible et l'alliage n'est plus recommandé pour l'acide à plus de 70 % à une température supérieure à 70° C.

La W. C. Heraeus G. (*D. R. P.* 409.505 du 11-9-1923, addition 413.039 du 21-10-1923) revendique comme alliage résistant aux acides, sans doute pour de petits objets (pulvérisateurs) ou des ustensiles de laboratoire, le tungstène avec 10 à 15 % de platine et au plus 1.5 % de carbone; on prépare cet alliage par fusion dans l'arc électrique.

L'alliage de nickel *Adnic* (2) préparé et récemment mis dans le commerce par la Scovill Manufacturing Co, a pour composition: 70 % de cuivre, 29 % de nickel et 1 % d'étain; il a une grande tenacité et une assez grande résistance aux influences corrosives; il serait insensible à la lessive de soude, à l'eau de mer, à l'acide sulfurique, à l'eau de chlore; il aurait aussi une grande résistance à la chaleur.

Le *Rotoxit* (3) est un alliage cuivre-silicium assez facile à travailler et ayant les caractéristiques suivantes:

Résistance à la flexion: 38 kg par mm<sup>2</sup>.

Résistance à la traction: 22 kg. par mm<sup>2</sup>.

Poids spécifique: environ 7 kg.

Intervalle de fusion: 812-962°.

Dureté Brinell-Meyer: 150.

Usure, très faible par les liquides en mouvement rapide  
Attaque par l'acide sulfurique de petits objets usuels, en % de leur poids, par heure:

Acide à 5 % à 20° C.....	0.000265
— 10 à » .....	0.000
— 10 à 95° C.....	0.000
— 25 à 95-100° C.....	0.0627

(1) *Chem. & Met. Eng.*, 2.7.1923 et *Chemical Trade Journal*, 1925, p. 430.

(2) *Mining & Metallurgy*, 1925, décembre, p. 27.

(3) *Achema Jahrbuch*, 1925, p. 159.

D'après la E. I. Du Pont de Nemours Cy (B. F. 589.307 du 21-10-1924) dans les alliages cuivre-silicium à divers pourcentages, le silicium se combine au cuivre en donnant des composés tels que  $\text{Cu}^{19}\text{Si}^4$  et  $\text{Cu}^3\text{Si}$  présentant un eutectique à 18 % de silicium et fondant à  $810^\circ \text{C}$ . Cet alliage est cassant; pour parer à cet inconvénient on y incorpore du manganèse. L'alliage cuivre-silicium-manganèse doit être considéré comme un bronze spécial que l'on fond, coule et moule comme un bronze ordinaire.

Des expériences concluantes auraient été faites avec ce bronze en le soumettant à l'action de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfurique, de l'alun et de l'acide lactique.

W. Guerther et T. Liepus (1) ont cherché à déterminer parmi les alliages à point de fusion élevé ceux qui peuvent résister à l'attaque chimique. Ils se sont particulièrement attachés à l'étude des alliages de fer, chrome, manganèse, nickel et cuivre et des autres métaux difficilement fusibles comme le molybdène, le tungstène et le tantale.

C'est le tantale qui résiste le mieux à la corrosion par les acides et les bases; viennent ensuite le chrome et le molybdène, le cuivre arrive en dernière ligne avec le cobalt.

Le molybdène ajouté au nickel exerce une action avantageuse jusqu'à la teneur de 10 %; à cette teneur le nickel peut résister à l'acide sulfurique et aux bases alcalines. Ajouté au cobalt le molybdène n'a aucune action favorable.

Incorporé aux alliages binaires du fer et du chrome, du nickel du cobalt et du cuivre il les garantit des attaques par les acides et les bases à l'exception de l'alliage fer-manganèse qui est toujours facilement corrodé.

Mentionnons encore pour terminer la protection du fer et de la fonte par des émaux résistant aux acides. La fragilité relative de cet outillage et son prix assez élevé en restreignent le développement dans la grosse industrie chimique. Pour arriver à une plus grande solidité des récipients émaillés, la Du Pont de Nemours Cy utilise comme support un alliage de fer ou d'acier avec 40 % de nickel et jusque 10 % de chrome qui aurait exactement le coefficient de dilatation des émaux employés en cuvette.

### Matériaux divers

La *lave volcanique* est un matériau de grande résistance aux acides froids et chauds. La région de Volvic a longtemps alimenté l'industrie chimique européenne. S. Paghani (2) a fait connaître

(1) *Metallkunde*, 1925, T. 17, p. 310.

(2) *L'Industrie Chimique*, 1916, juillet.



que la lave de l'Etna peut aussi être exploitée dans le même but.

Le *basalte* est également réfractaire aux acides; il présente l'avantage de pouvoir être refondu et moulé (1) et permet d'obtenir des pièces de formes variées et homogènes beaucoup plus facilement que par la taille de la lave.

L'industrie céramique fabrique depuis longtemps des matériaux réfractaires aux divers acides en toutes formes; on a pu réaliser des mastics suffisamment résistants pour que ces *pièces céramiques* puissent servir à la construction d'appareils très divers ou de revêtements (2) et en particulier se substituer totalement au plomb. Les résultats pratiques de ce genre de construction dépend pour la plus grande part du choix judicieux des mortiers d'assemblage et des soins apportés au travail. Pour assurer la prise en profondeur du mortier, le revêtement est arrosé à l'acide dilué (*D. R. P.* 484.417) et la couche interne est constituée de matériaux plus poreux.

Le *verre* peut être employé dans le même but. F. Schüler (3) décrit le procédé Berk et Nowka. Les appareils à recouvrir sont d'abord garnis d'un enduit protecteur spécial. Le verre est employé en plaques de quelques millim. d'épaisseur, en deux couches superposées. Ce revêtement permettrait le chauffage extérieur, la conductibilité n'étant diminuée que de 30 %. F. Schüler a déposé une demande de *D. R. P.* (72.758) qui a pour objet d'assurer une obturation parfaite des joints des plaques de verre par une substance liquide indifférente: soufre, résine, ciment, asphalte, celluloid; ces substances sont séchées simplement à l'air ou par chauffage.

La technique du travail du *quartz* s'est perfectionnée d'une façon continue et l'on peut, à l'heure actuelle, obtenir des pièces de formes très variées, atteignant d'assez grandes dimensions et résistant d'une façon très satisfaisante aux variations de température.

Voici une série de formules de calfats et de ciments qui sont indiquées comme donnant de bons résultats (4).

*Calfatage de pompes et de ventilateurs.* — a) De la corde d'amiante bleue est macérée à chaud pendant une heure dans l'acide chlorhydrique concentré, puis 24 heures à température ordinaire. On lave à fond pour éliminer tout le chlore et séché. On trempe ensuite six heures dans une solution chaude de caout-

---

(1) *Chimie et Industrie*, 1922, avril.

(2) *Chemiker Zeitung*, 22.6.1922.

(3) *Chemiker Zeitung*, 1921, p. 315.

(4) *The Industrial Chemist*, mai 1925

chouc (25 %) dans la vaseline (75 %). On exprime ensuite l'excès de matière grasse.

b) Cire cérésine 60 %, graphite 12 %, fibre d'amiante 21 %, vaseline 7 %.

On imprègne un cordon d'amiante dans le mélange chaud et on en garnit la boîte à calfat. Le vide restant est rempli du mélange froid.

*Ciments résistant aux acides.* — a) Mélange d'argile sèche et d'huile minérale lourde. Sert aux joints de tours et de tuyauteries qui sont d'abord bourrés de fibre d'amiante.

b) Pâte fluide de glycérine et de litharge; durcit en trente minutes.

c) Litharge finement broyée 84.0 %, amiante 10 %, huile de lin bouillie 6 %.

L'huile est ajoutée progressivement pendant le mélange.

d) Pour ventilateurs en poterie: paraffine 65 %, graphite 7 %, fibre d'amiante 28 %.

e) Revêtement pour planchers: Fondre ensemble 50 k. de poix et 4.5 kg. d'ozokérite.

La *Securit* (1) mise sur le marché par la R. Speer G. de Mannheim est un produit spécial servant à constituer avec le silicate de soude un mastic qui aurait une résistance particulièrement élevée aux acides, même lorsque la concentration de ceux-ci varie dans les réservoirs où il est employé. Ces réservoirs peuvent être lavés à l'eau froide ou chaude sans que le revêtement soit mis en danger.

Des matériaux artificiels ont été constitués en utilisant comme armature une matière plus ou moins granuleuse, résistante aux acides telle que le sable, le quartz, le silex que l'on agglomère par un liant également réfractaire: brai, caoutchouc ou soufre. On peut ainsi former à chaud un mélange plus ou moins fluide ou pâteux que l'on peut mouler ou appliquer sur des parois de fer ou de béton de ciment armé ou non.

La *Prodorite* (2) est une sorte de béton préparé à chaud de matières minérales et de brai cuit dans certaines conditions. Elle est plus particulièrement destinée à l'acide chlorhydrique mais elle résiste aussi à l'acide sulfurique jusque 70 % à froid et à 40 % à 100° C. On en fabrique des réservoirs, des touries, des canalisations, des cheminées, des appareils de fabrication de formes complexes.

---

(1) *Chemiker Zeitung*, 1925, N° 16, p. 121.

(2) *Industrie Chimique*, 1925, p. 525.

Le *caoutchouc* est plutôt employé, vulcanisé ou non, à l'état de revêtement; cependant Elmore (*E. P.* 212.355 du 10-1-1923) indique une composition (caoutchouc 29 %, soufre 5.1 %, silice 3.5 %, alumine et fer 7.5 %, magnésie 13.3 %, chaux 2.1 %, oxyde de plomb 4 %, oxyde de zinc 1 %, carbone 5 %) qui s'applique à chaud; cet enduit résisterait à l'acide sulfurique froid à 80 % et à 100° à l'acide à 20 %.

Le *soufre* est employé seul ou en mélange avec d'autres agglutinants. R. Pick (1) décrit sous le nom de *Plombit* un produit constitué par un mélange d'acide oléique, de caoutchouc durci, d'acide sulfurique et de soufre libre. Cette préparation résisterait à tous les acides de n'importe quelle concentration; elle sert à établir des revêtements dépourvus de joints.

La Consolidated Mining & Smelting C° of Canada (*E. P.* 232.742 de 1924) a établi une nouvelle substance réfractaire aux acides constituée par 30-40 % de soufre et 60-70 % de sable. Le soufre est fondu, le sable y est incorporé et la température est portée à 150° C. Lorsque le mélange a pris une consistance pâteuse, il est coulé en formes ou employé comme pavage.

La Schulz & Kling A. G. (2) a breveté un procédé de revêtement réfractaire aux acides pour les réservoirs en béton et dont le liant est le soufre. On pulvérise par soufflage à chaud la masse sur la surface brute du béton, puis on pare au fer chaud. On obtient un revêtement sans joint qui supporte des variations de température sans se craqueler et peut recevoir des liquides ayant 110° C. On peut revêtir de ce produit des réservoirs, des agitateurs et autres appareils analogues.

La demande de *D. R. P.* 64.346 de W. Secker est relative à un procédé tout à fait analogue, le soufre étant mélangé à de la poudre de verre ou d'argile; le lissage des surfaces est fait à la flamme.

Dans la construction des appareils de fabrication de *bois* intervient souvent; sa vulnérabilité aux acides a fait rechercher des moyens de protection.

F. Bonnet (3) traite le bois successivement par les deux liquides suivants puis par le savon: le premier liquide est une solution d'une partie de chlorhydrate d'aniline et une partie de chlorure d'ammonium dans six parties d'eau; le second est une solution de deux parties de sulfate de cuivre cristallisé et une

---

(1) *Chemiker Zeitung*, 27.10.1923.

(2) *Chemiker Zeitung*, 1925, N° 2, p. 20.

(3) *Electrical-World*, 10.3.1900.

partie de chlorate de potassium dans douze parties d'eau. Le bois fraîchement raboté et non souillé est copieusement enduit de la première solution et séché à l'air. Il est ensuite traité par la seconde liqueur et à nouveau séché à l'air. On recommence deux ou trois fois ce double traitement ce qui donne au bois une teinte verdâtre avec cristallisations superficielles. On dépose ensuite sur la surface du savon en poudre, on mouille et on lave à grande eau. Après ce lavage le bois est devenu d'un noir brillant et presque incombustible. Après séchage, il est enduit et frotté énergiquement à l'huile de lin. La résistance aux acides, du bois ainsi préparé, semble devoir être attribuée à son imperméabilité aux liquides résultant de l'obturation des pores du bois par du savon de cuivre.

Hartland Seymore (1) recommande pour la protection du bois contre la corrosion les peintures à la poix et à l'asphalte mélangées ou non de poudre de plomb-aluminium.

F. Raschig (*E. P.* 246.010 du 4-6-1925) indique comme préservatif du bois un mélange de fluorure de sodium et de dinitrophénol ou crésol auquel on ajoute du silicate de soude pour prévenir la corrosion des pièces de fer en contact avec le bois.

## B) APPAREILLAGE ACCESSOIRE

Cet appareillage comprend les organes de propulsion et de réfrigération des gaz, de circulation, de refroidissement et de distribution des acides, de pulvérisation d'eau ou d'acide, de contrôle de débit des gaz et des liquides et le matériel d'expédition et de transport.

### **Propulsion et réfrigération des gaz. — Régularisation du tirage**

On connaît les principes qui doivent présider à l'établissement des conduites de gaz pour avoir la perte de charge minimum. Donaldson (2) recommande de raccorder les conduites sur les chambres ou les tours par des parties évasées.

L'aspiration des gaz par le tirage naturel des Gay-Lussac et des cheminées recevant en même temps des gaz chauds fait place de plus en plus au tirage mécanique. Cette substitution s'est imposée impérieusement avec le travail de plus en plus intensif demandé aux chambres et aux tours, le débit de gaz à assurer augmentant proportionnellement à la production d'acide; les systèmes de dépoussiérage que nécessitent les fours

(1) *Chemical Age*, 5.4.1920.

(2) *Chem. Eng. & Mining Review*, 5 mars 1923.

mécaniques ont de plus introduit dans les systèmes des résistances supplémentaires qui ne peuvent être vaincues si l'on ne dispose pas d'un appareil aspirateur de marche régulière et bien assurée.

Au début de l'introduction du tirage mécanique dans les chambres on a fréquemment employé des ventilateurs en poterie. Ces aspirateurs sont maintenant presque généralement supplantés par des ventilateurs dont la turbine est en plomb régule massif ou en plomb armé. Cette dernière construction convient particulièrement pour les gaz chauds ou lorsque la pression à assurer est élevée.

Les ventilateurs Kestner sont munis de dispositifs automatiques d'étanchéité très efficaces; la fig. 117 représente un ventilateur pour le tirage des chambres de plomb dont la silhouette est bien familière à tous ceux qui s'occupent de cette industrie.

Ces appareils se plaçant en n'importe quel endroit du système après le Glover.

En Amérique des ventilateurs de grande puissance sont construits par la Pratt Engineering & Machine Co (445 m<sup>3</sup> par minute pour une pression de 45 mm. d'eau à 450 tours par minute), par la Buffalo Forge Co et par la Schutte & Kouting Co avec des particularités plus ou moins intéressantes (1).

Certains systèmes de dépoussiérage créent une résistance telle qu'il est nécessaire d'appliquer l'aide motrice aux gaz avant le Glover. On s'adresse dans ce cas à des ventilateurs entièrement en fonte ou en acier et munis de dispositifs convenables pour le refroidissement des paliers et pour assurer la dilatation des raccords.

La Duriron Co de Dayton (1) construit un ventilateur de 0.30 m. de diamètre en duriron pouvant tourner à 1.800 tours et aspirer les gaz d'un four à soufre de 17 tonnes par 24 heures. Cet appareil est signalé comme très fragile.

Dans certains cas il peut être nécessaire de refroidir les gaz avant de les envoyer à la récupération dans les Gay-Lussac. Cette réfrigération peut être commencée par l'arrosage de la dernière chambre et des conduits mais il est plus rationnel de les refroidir dans un organe spécial; on peut utiliser pour cela les appareils employés dans le procédé de contact (Teutelew) ou une chambre dans laquelle sont disposés des tubes à circulation d'eau intérieure analogues à ceux que Th. Meyer installait dans certaines de ses chambres tangentielles.

---

(1) Voir Fairlie, *Chemical & Metall. Engineering*, 23.11.1921, p. 970.

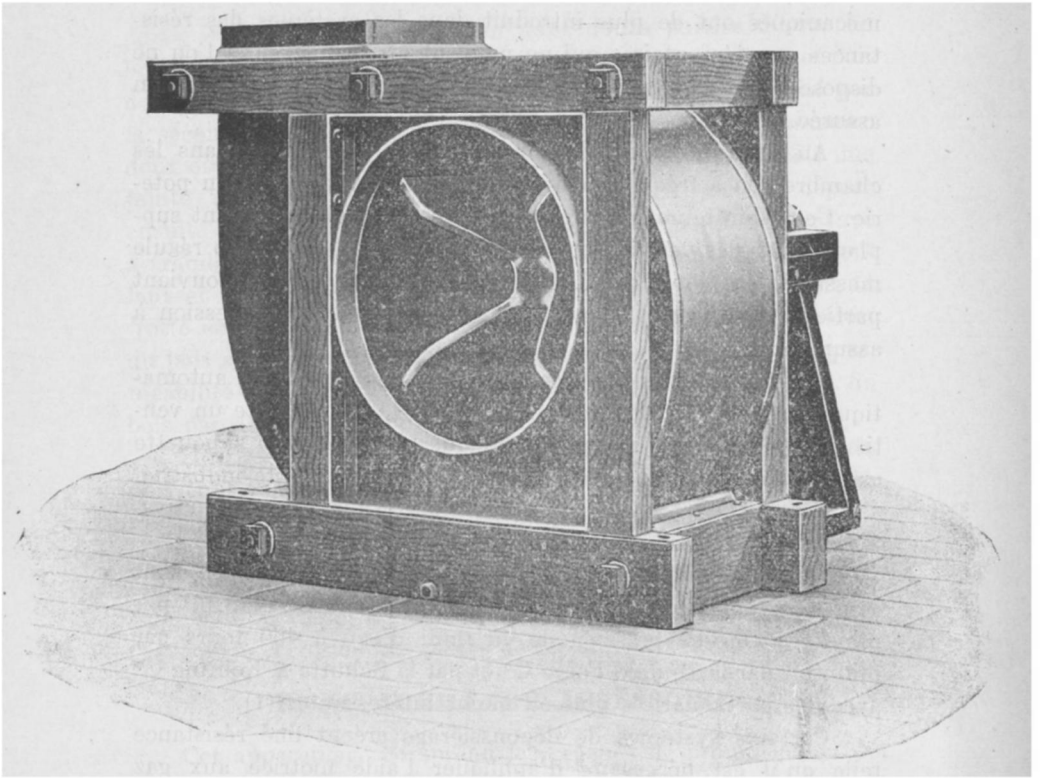


Fig. 117. — Ventilateur Kestner pour chambres de plomb.

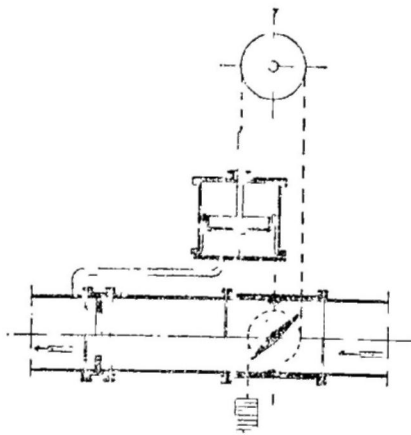


Fig. 118. — Régulateur de débit de gaz.

La régularité du débit des gaz étant un facteur essentiel de la marche normale de la fabrication on a cherché depuis longtemps à introduire dans l'organisme du système des chambres un élément régulateur automatique rendant ce débit indépendant, en poids, des fluctuations pouvant provenir des variations de l'état atmosphérique et de la température. A la vérité aucun système régulateur n'a donné jusqu'ici de résultats tels qu'il ait pu être accueilli avec faveur par les techniciens. On se contente généralement de contrôler le débit des gaz par les dispositifs connus de Venturi et autres, diaphragmes, sondes, etc... (1).

Il nous paraît cependant utile de signaler les appareils qui ont été créés et mis au point pour les besoins de nouvelles fabrications soit dans l'industrie chimique (synthèse des produits azotés) soit dans la métallurgie.

La maison Rateau construit des régulateurs de distribution de gaz permettant d'assurer une alimentation constante en débit, de circuits dont la résistance est différente et variable. Le principe de ces appareils est de commander une vanne de réglage au moyen d'un piston différentiel se déplaçant dans un cylindre sous l'action d'une différence de pression locale provoquée par un ajutage intercalé dans la conduite dont on veut régler le débit; les variations de vitesse du gaz ayant pour conséquence des variations de cette différence de pression, le piston différentiel est déplacé et par suite la vanne de réglage. La sensibilité de ces appareils peut être améliorée avec un servo-moteur dans lequel on utilise comme fluide moteur le gaz lui-même, de l'huile ou de l'eau sous pression.

Le régulateur de débit type D de la Société Le Gaz Industriel est basé sur un principe analogue au précédent comme on peut le voir sur le schéma de la fig. 118.

Le régulateur de la Bamag utilise aussi la différence locale de pression créée par un ajutage, l'obturateur est placé dans l'ajutage même; la commande a lieu par les oscillations d'une cloche en communication avec l'amont de la canalisation.

Signalons encore les régulateurs à membrane de la Société Le Gaz Industriel et W. Benedict (2).

---

(1) Voir : *Messung grosser Gasmengen*, par L. Letinsky, 1922, 1 vol. 266 p., Otto Spamer, éditeur.

(2) *Chemiker Zeitung*, 1925, N° 4, p. 36 et *l'Industrie Chimique*, 1925, N° 136, p. 220.

### Circulation, refroidissement, distribution des acides

Le travail intensif a naturellement augmenté aussi la quantité des acides à faire circuler. Certains procédés sont d'ailleurs, comme on l'a vu dans ce qui précède, basés sur l'arrosage plus ou moins abondant d'espaces de réaction. Il a donc fallu abandonner à peu près totalement les appareils de relèvement par l'air comprimé. Les progrès réalisés à la fois dans la disposition mécanique des pompes et dans la qualité des matériaux qui servent à les construire ont permis de résoudre d'une façon aussi satisfaisante qu'on pouvait l'exiger, le problème de l'élévation économique des acides à diverses concentrations.

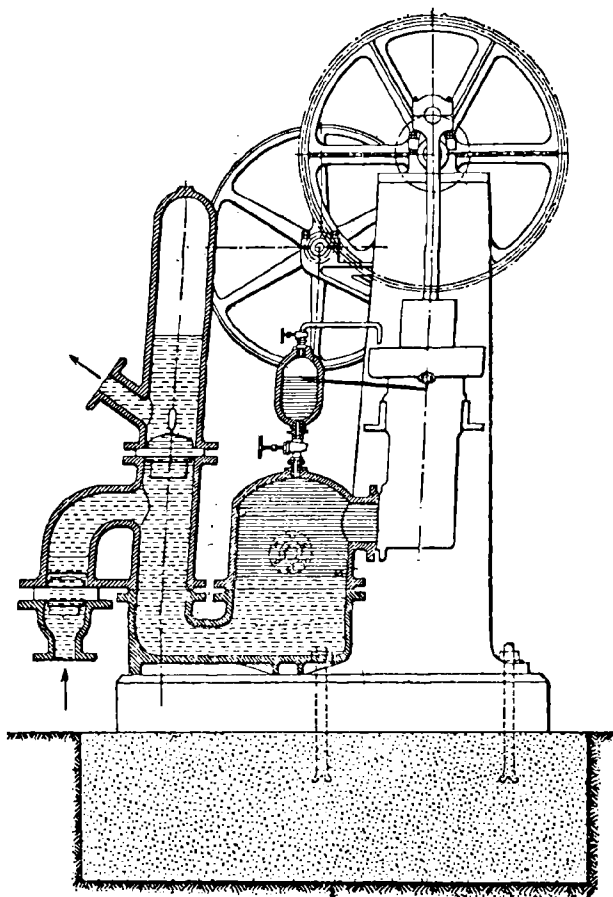


Fig. 119. — Pompe à acide Ferraris.



À l'heure actuelle le nombre de types de pompes existant dans le commerce est très important; nous ne décrivons que les plus caractéristiques et les plus connus, le nombre de leurs applications devant être pour les intéressés une indication assez sûre de leur valeur.

On peut classer les pompes pour acides en trois catégories : Pompes à piston à action indirecte, pompes à piston à action directe, pompes centrifuges (1).

### **Pompes à piston à action indirecte**

Ce sont des pompes à membrane ou sans membrane, le liquide moteur étant dans le premier cas presque toujours de l'eau, dans le second un liquide indifférent pouvant entrer en contact direct avec l'acide. Les pompes à membrane (caoutchouc ou métal flexible) sont très peu utilisées pour les acides aux concentrations à considérer dans le procédé des chambres.

Par contre la pompe Ferraris (fig. 119) où le liquide intermédiaire est de l'huile de vaseline blanche inattaquable par l'acide sulfurique concentré, a eu d'assez nombreuses applications (2), Sa faible vitesse (13 tours par minute) et sa faible dépense de force motrice (4 C. V. pour toutes les circulations d'un appareil de 35 à 40 tonnes d'acide à 50° B. par 24 heures) assurent une exploitation économique.

### **Pompes à piston à action directe**

Ce type de pompes présente l'avantage d'un rendement mécanique élevé et d'avoir des organes relativement simples fonctionnant à des vitesses réduites. Les pompes Kestner (fig. 120) ont pour caractéristique le coulissage sans jeu d'un piston dans une manchette, ces deux pièces travaillantes étant en métal spécial à base de ferrosilicium. Les pompes sont installées de telle sorte que la très légère fuite qui peut se produire entre les deux pièces retourne d'elle-même au bac d'alimentation.

La pompe E. A. Gaillard (fig. 121) comporte une disposition particulière des clapets et de leurs sièges permettant de les vérifier et de les remplacer rapidement sans avoir à toucher aux

---

(1) Voir : Emploi des pompes dans l'industrie chimique F. Jaeger, *Zetts f. Angew. Chemie*, 6.11.1924.

(2) *L'Industrie Chimique*, 1925, p. 61.

tuyauteries. Les pistons ne possèdent aucune garniture mais présentent une série de cannelures de forme spéciale empêchant le passage de l'acide bien que laissant un jeu suffisant pour éviter tout collage et échauffement anormal.

La pompe à plongeur en thermisilid Amag-Hilpert comporte comme l'indique la fig. 122 un presse-étoupe à garniture résistant à l'acide; une rigole recolte le liquide échappé de cette garniture et le retourne au réservoir sans qu'il vienne en contact avec les parties de la pompe qui ne sont pas thermisilid.

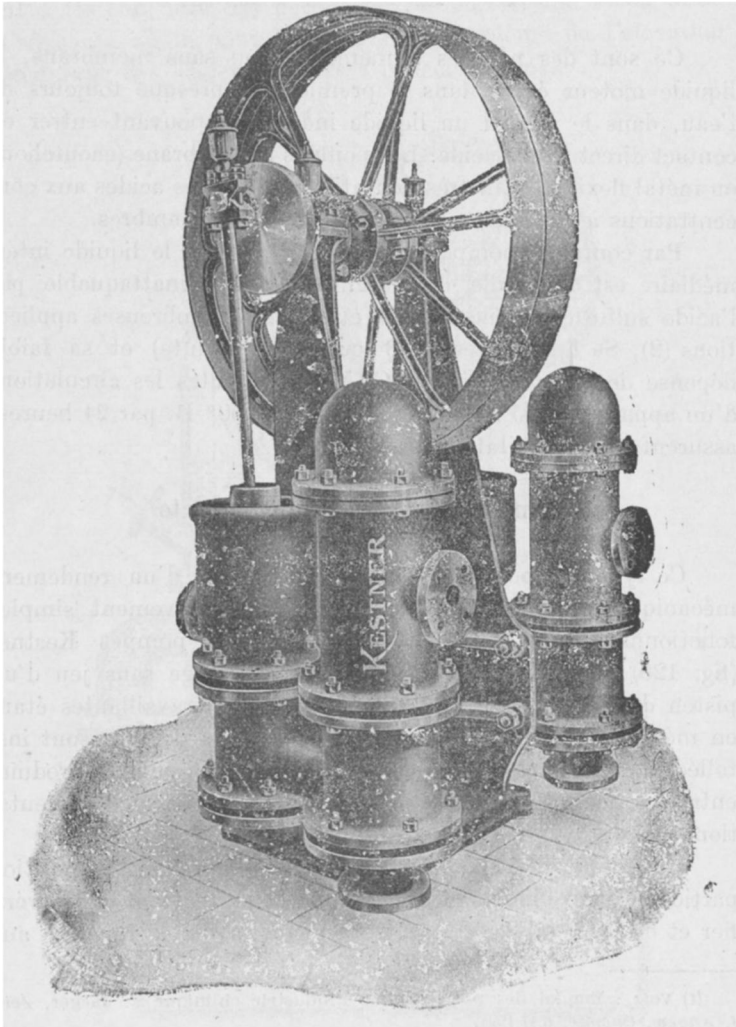


Fig. 120. — Pompe Kestner à piston pour acides.

La pompe Meldrunn (1) de la Meldrunn's Ltd de Temperley est à piston plongeur en métal spécial Meldrunn résistant aux acides.

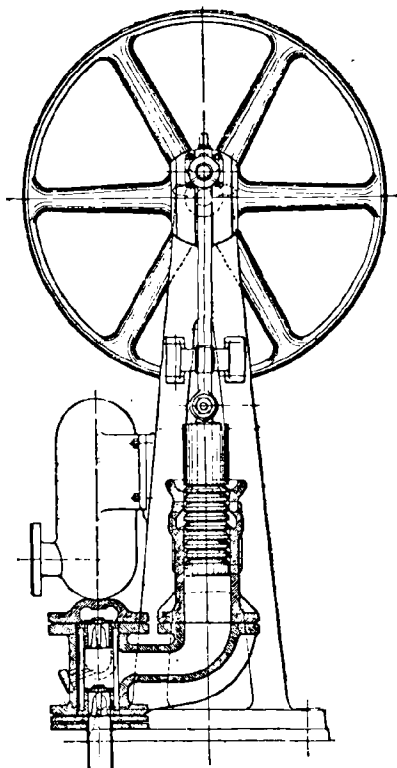


Fig. 121. — Pompe à acide E. A. Gallard.

### Pompes centrifuges

Ce type de pompe est en usage depuis assez longtemps dans l'industrie de l'acide sulfurique; il permet d'assurer facilement des débits importants et réguliers; son installation est très simple en raison de la possibilité du couplage direct sur le moteur électrique ou de l'attaque directe par courroie sans transmission intermédiaire. Toutefois ses applications ont été gênées d'une part par les difficultés de réaliser, surtout avec des acides concentrés ou chauds, des presse-étoupes parfaitement étanches et stables; d'autre part, par le rendement mécanique médiocre des pompes qui ne sont pas très soigneusement étudiées.

(1) *Chemical Age*, 20-9-1924 et *J. of. Soc. of Chem. Ind.*, 1-6-1923.

Enfin la question du matériau à employer dans leur construction n'était pas parfaitement résolue.

Dans les dernières années ces pompes ont fait l'objet de perfectionnements sérieux qui ont permis de développer considérablement leurs applications. Nous allons dire rapidement quelques mots des modèles les plus connus.

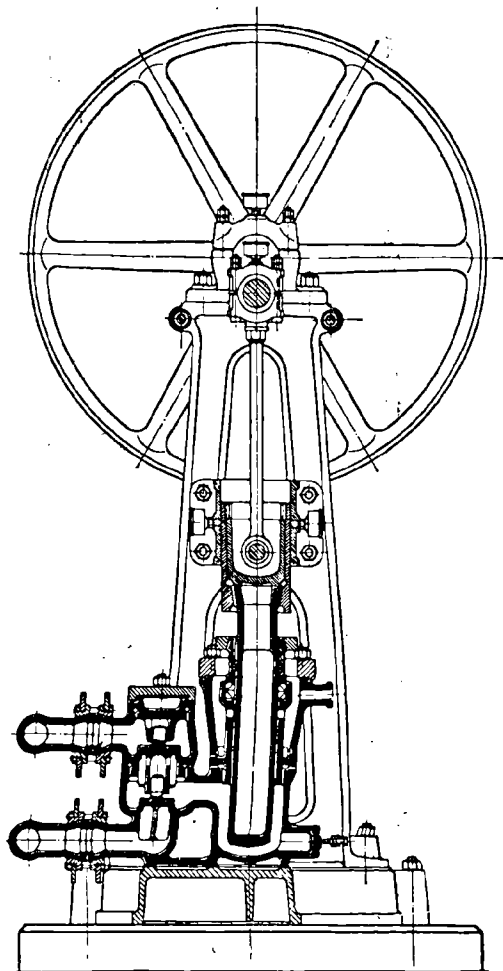


Fig. 122. — Pompe à acide de la Amag-Hilpert.

La pompe Oxus (1) mise sur le marché pendant la guerre, comporte un presse-étoupe assez long, en liaison directe avec

(1) *L'Industrie Chimique*, 1917, N° 40, p. 687.

l'aspiration. Le serrage de ce presse-étoupe se fait au moyen d'un écrou unique. Toute la pompe est établie en fonte.

R. Moritz (*E. P.* 123.743 du 17-2-1918) a breveté un type de pompe centrifuge (fig. 123) à axe vertical sans calfat dont la mise au point industrielle a été assurée par les Etablissements

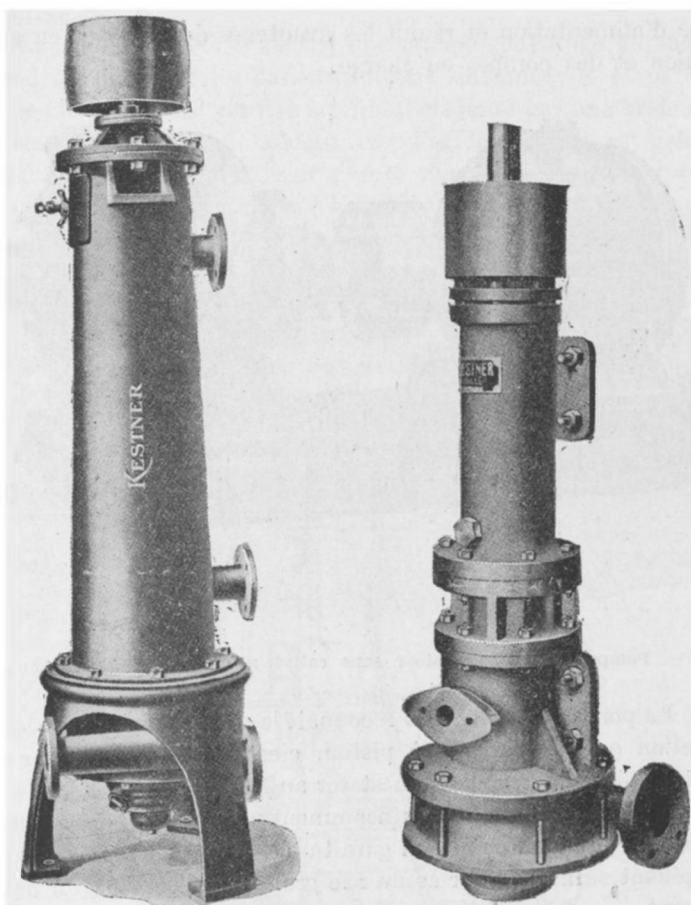


Fig. 123. — Pompe centrifuge pour acide, à axe vertical sans presse-étoupes.

Fig. 124.  
Pompe centrifuge pour acide, à axe vertical, nouveau type Kestner.

Kestner; elle ne comprend ni calfat, ni garniture; le retour de l'acide se fait par une tubulure qui doit se trouver à un niveau supérieur à celui de l'acide dans le bac d'alimentation. Cette pompe est en charge et ne peut se désamorcer.

La pompe de la fig. 124 des Etablissements Kestner est

également à axe vertical; elle ne comprend ni calfat, ni garniture, ni pièce frottante immergée dans l'acide. La turbine suspendue par un dispositif spécial n'a aucun contact avec l'enveloppe et par conséquent l'usure est réduite. Son encombrement est notablement moindre que celui des pompes du type précédent; elle s'installe à une hauteur convenable par rapport au bac d'alimentation et réunit les avantages des pompes en aspiration et des pompes en charge.

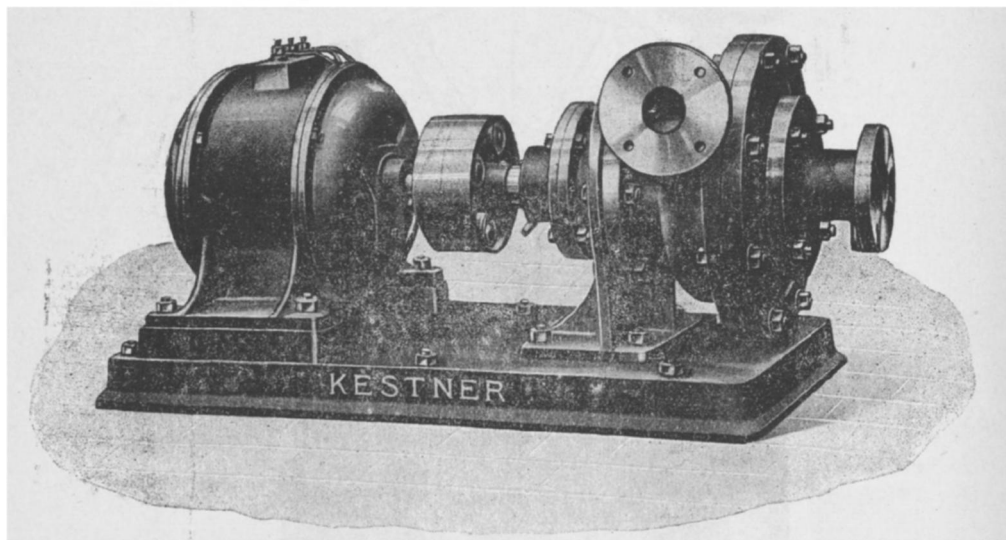


Fig. 125. — Pompe centrifuge Kestner sans calfat ni garniture à axe horizontal.

La pompe de la fig. 125 reconnaît le même principe de construction que les pompes à piston, c'est-à-dire qu'un rotor en métal spécial tourne dans un stator au ferrosilicium, le jeu existant entre les pièces étant suffisamment petit pour assurer l'étanchéité. Il n'y a ni calfat, ni garniture, l'acide sulfurique est un lubrifiant suffisant pour assurer le graissage nécessaire au mouvement.

La pompe Marcleu (1) est à axe vertical et sans presse-étoupe. La fig. 126 en donne une coupe verticale. Un flotteur annulaire A règle l'arrivée d'acide qui se fait par C et l'espace annulaire L. A est libre verticalement mais ne peut toucher l'axe. Il est guidé par des prolongements des lames M au nombre de quatre sur lesquels il repose et qui conduisent le liquide vers l'aspirateur du propulseur F qui le refoule dans la cham-

(1) R. A. S. Stewart, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1920, t. 39, N° 10, p. 1417.

bre G vers l'orifice de sortie H. L'arbre tourne dans des coussinets graisseurs K et O et est porté par un roulement à billes N.

Le corps de pompe J, le propulseur F, le revêtement E de l'arbre, le flotteur A et l'intérieur de la chambre B peuvent être construits en métal résistant aux acides ou en grés, en ébonite, en verre, etc...

La Amag-Hilpert construit une pompe centrifuge en thermisilid qui présente les caractéristiques suivantes: le corps de pompe en thermisilid est fixé à un bâti en fonte par une bride et des boulons protégés du contact avec l'acide. L'arbre est gainé de thermisilid. Le propulseur assure une dépression de 1 m. d'eau au presse-étoupe. Il n'y a qu'une partie jointive conique et rodée. Le corps de pompe est totalement en dehors du bâti proprement dit. Le presse-étoupe est double; l'acide qui peut suinter de la première garniture se rassemble dans une chambre annulaire avant le second calfat et s'écoule par une tubulure spéciale sans toucher les parties en fonte.

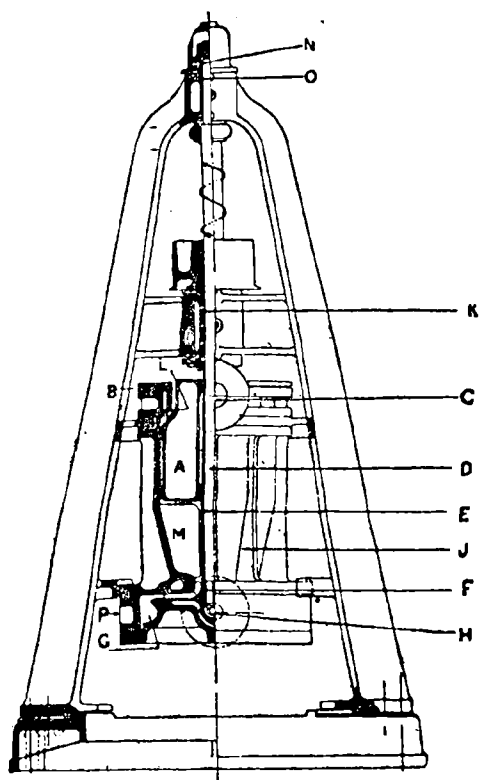


Fig. 126. — Pompe à acide Marcleu (coupe verticale).

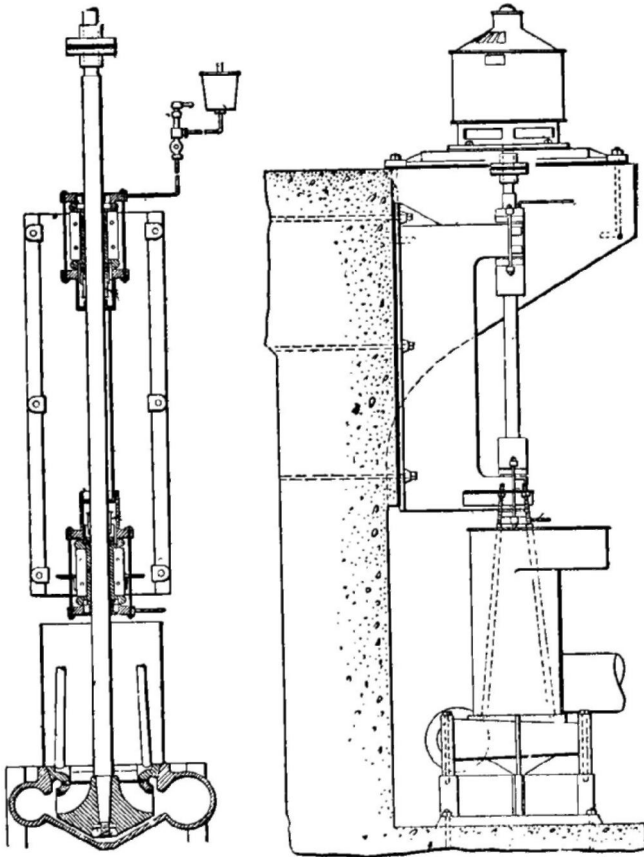


Fig. 127. — Pompe à acide Antisell de la Chemical Pump & Valve C\*.

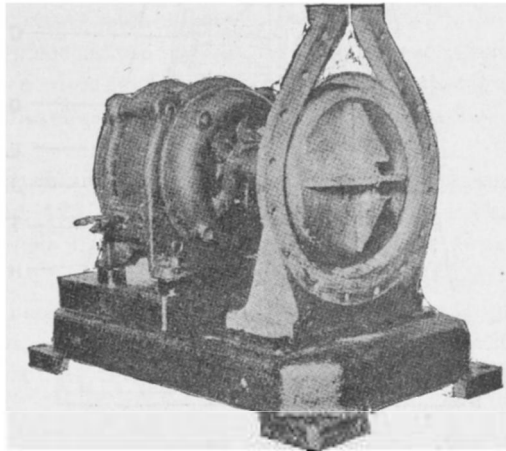


Fig. 128.  
Pompe à acide Ceco des Victor Chemical Works.



H. Finkelstein (1) décrit la pompe centrifuge Larass, à axe vertical, brevetée au nom des Chem. Fab. Weiler ter Meer d'Urdingen. Dans cette pompe l'arbre est entouré d'un tube qui reste toujours rempli jusqu'à une certaine hauteur du liquide à élever. Un récipient de 1,5 à 2,5 m. de hauteur alimente directement la pompe à l'aspiration au-dessus du propulseur et des canaux font communiquer cette aspiration avec le tube qui entoure l'arbre. A l'arrêt le niveau s'établit dans ce tube avec le bac d'alimentation. Le dessin joint à la description donne comme hauteur totale de la pompe, sans le moteur, 2,70 m.

Fairlie a décrit (2) quelques pompes à acide en service dans les fabriques d'acide sulfurique américaines. La pompe Antisell de la Chemical, Pump & Valve Co n'a pas de garniture; son propulseur horizontal est fixé à un arbre vertical et plonge dans l'acide. Celui-ci entre par gravité dans le corps de pompe qui entoure l'arbre et atteint le propulseur par une ouverture annulaire en formant joint contre les rentrées d'air. Le rendement de cette pompe (fig. 127) élevant l'acide à 30 m. serait de 45 %.

La pompe de la New Cornelia Copper Co, en plomb, est destinée à relever de l'acide sulfurique à 24 %; son débit est de 13,5 m<sup>3</sup> à 12 m. avec un rendement de 73 %. Elle n'a pas de garniture; elle est facilement démontable sans devoir isoler l'alimentation et le refoulement mais on lui reproche le porte à faux important du propulseur par rapport aux coussinets.

La pompe Ceco des Victor Chemical Works de Chicago a été spécialement étudiée pour la manutention de l'acide phosphorique mais travaille également bien avec l'acide sulfurique; elle est en plomb antimonieux et se construit en quatre grandeurs. C'est en fait une pompe à déplacement; il n'y a pas d'espace spiralé; le liquide s'échappe d'un compartiment central (voir fig 128) ou chambre de pression pour s'engager dans un espace annulaire de section uniforme ou chambre de décharge. Cette pompe pourrait propulser un liquide émulsionné par du gaz. Elle a été munie d'un système spécial d'amorçage lui permettant de fonctionner en aspiration. Elle peut élever de l'acide à 60° B. à 12-36 m.

La Compagnie Duriron Inc. of Dayton a mis dans le commerce une pompe en métal Duriron ayant les caractéristiques suivantes: Garniture sous dépression pendant la marche; propulseur hélicoïdal; accessibilité des pièces rotatives sans avoir à

---

(1) *Chemiker Zeitung*, 1921, N° 87, p. 698.

(2) *Chem. & Met. Eng.*, 23-11-1924.

démonter l'aspiration ni le refoulement. Une pompe élevant par heure 30 tonnes d'acide à 60° B à 24 m. consommeraît 7 C. V. L'arbre est gainé de duriron.



Fig. 129.  
Pompe à acide Lewis.

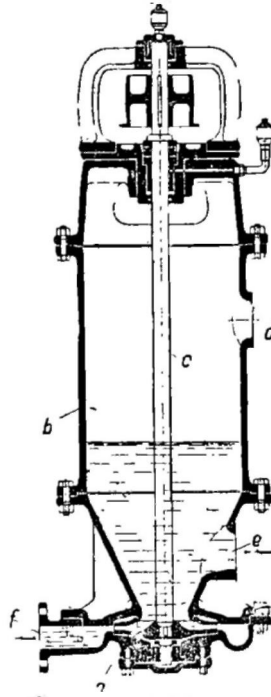


Fig. 130.  
Pompe à acide F. Hahn.

La pompe Lewis (fig. 129) de la Cie Charles S. Lewis de Saint-Louis est comme la pompe Antisell, du type à arbre vertical sans garniture; toutes les parties sont en fonte. Elle peut élever 10 tonnes d'acide à 60° B. à 21 mètres en consommant 2.5 C. V.

F. Hahn (1) décrit une pompe rotative sans presse-étoupe. La fig. 130 dispense de toute description. Toutes les parties au contact du liquide sont en matériaux réfractaires.

La Wesseling Gusswerk G. (2) construit des pompes à acides sans presse-étoupe (fig. 130 bis) en *Antacid*, alliage à 16-18 % de silicium et en *Wegucit* alliage acier-nickel breveté. L'*antacid* résiste pratiquement à presque tous les acides à toute

(1) *Chem. Apparatur*, 1924, t. 11, N° 4, p. 193.

(2) *Zeits f. Angew. Chemie*, 1926, N° 1, p. 31, annexe.

concentration et à toute température, à l'exception des acides halogénés. Le wegucit est inattaquable à l'acide nitrique à toutes les concentrations et températures. Un type spécial dit pompe pour mélanges est montée avec coussinets doubles à rouleaux et sans presse-étoupes. Pour des hauteurs de pression normales les dispositifs sans presse-étoupe de ces pompes tiennent des pressions de plusieurs atmosphères dans les conduites d'aspiration.

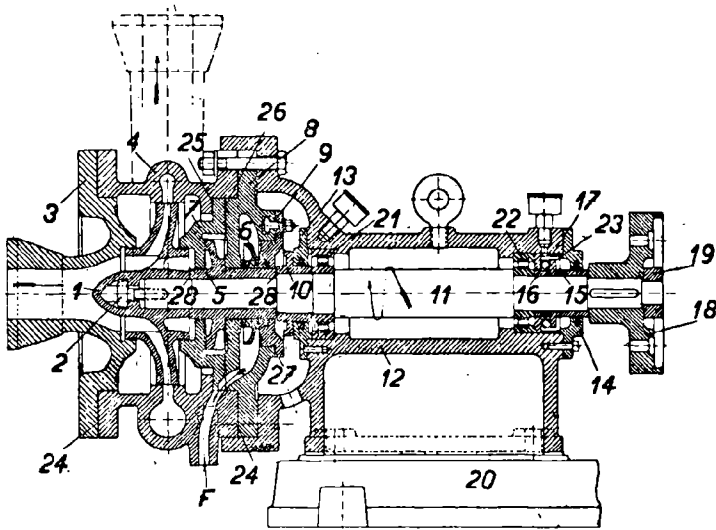


Fig. 130 bis. — Pompe à acide de la Wesseling Gusswerk G.

Les **canalisations d'acide** s'établissent suivant les cas, en plomb, en fer ou en fonte et leur section est le plus souvent fixée suivant des données acquises par l'expérience. Nous croyons utile de rappeler ici une étude peu connue faite en 1890 par A. Lambert et publiée en son temps (1). Il a constaté que les formules servant à l'étude des conduites d'eau ne sont pas applicables à l'écoulement de l'acide sulfurique. C'est ainsi que pour le premier élément  $\alpha$ , de la résistance  $R$  de la formule classique :

$$V^2 = \frac{2gh}{1 + R}$$

élément qui correspond à la résistance d'entrée du fluide dans le tuyau, Lambert a trouvé pour l'acide sulfurique 60° B. une moyenne de 0.676, chiffre dix fois plus élevé que celui que l'on constate pour l'eau.

(1) *Bulletin de la Société Chimique.*

Pour les coudes, deuxième élément  $z^2$  de R, il a trouvé:  
Coudes brusques à 90°, moyenne  $z^2=2.525$ .

Coudes brusques à 60°, 0.925.

Coudes arrondis ( $z^3$ ) rayon de courbure 15 cm., diamètre intérieur du tuyau 35 à 45 m/m, moyenne=0.803.

En ce qui concerne la résistance de la tuyauterie dans les parties droites ( $\lambda$ ) la vitesse du liquide a une importance beaucoup plus grande dans le cas de l'acide sulfurique que dans celui de l'eau; pour les vitesses comprises entre 0.10 et 2.50 m., Lambert a trouvé

$$\lambda = \frac{v}{0.042001}$$

En utilisant ces coefficients pour corriger la formule appliquée pour la circulation de l'eau, on peut calculer rationnellement les conduites pour l'acide sulfurique 60° B.

Le **contrôle du débit** des tuyauteries ou des coulages présente un grand intérêt. Le mesurage par les appareils à bascule ne s'est pas encore introduit dans la fabrication de l'acide sulfurique en raison des difficultés de réalisation des appareils en matériaux inattaquables et aussi des dangers de corrosion des organes délicats par les dégagements de vapeurs acides ou les projections. D'une façon générale d'ailleurs, les appareils indicateurs de débit des canalisations de liquides ne fonctionnent correctement que si ces liquides ne sont pas incrustants et s'ils ne sont pas chargés d'impuretés insolubles. Il n'est pas facile de réaliser actuellement ces conditions dans la fabrication de l'acide sulfurique par les chambres de plomb. Nous nous contenterons de renvoyer aux ouvrages classiques et en particulier à un exposé de H. Rabe (1) pour la description de ces appareils.

Pour le réglage des coulages, Kaltenbach (2) a établi un modèle de robinet contrôleur basé sur le principe du tube de Pitot déjà appliqué sous d'autres formes dans d'autres industries (3). Le bec d'écoulement du robinet (fig. 130 *ter*) est remplacé par une buse fixe ou amovible dont la section est inférieure à celle de l'orifice de la clé. Au delà de la buse le robinet se prolonge pour aboutir à une tubulure dans laquelle vient s'insérer un tube de niveau.

(1) *Chemiker Zeitung*, 1921, N° 24, p. 191.

(2) *Chimie et Industrie*, 1923, février, p. 228.

(3) L. Chevalet, *Chimie et Industrie*, 1923, octobre, p. 656

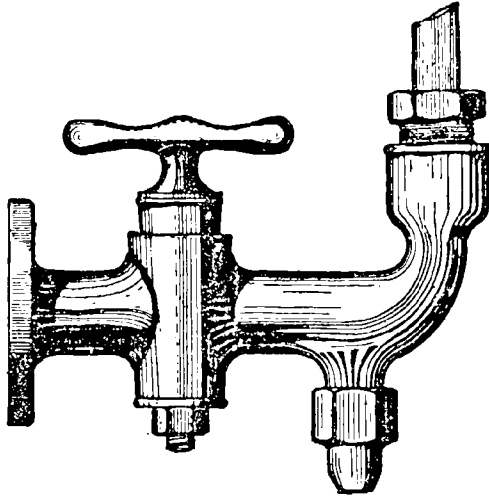


Fig. 130 ter. — Robinet contrôleur de débit.

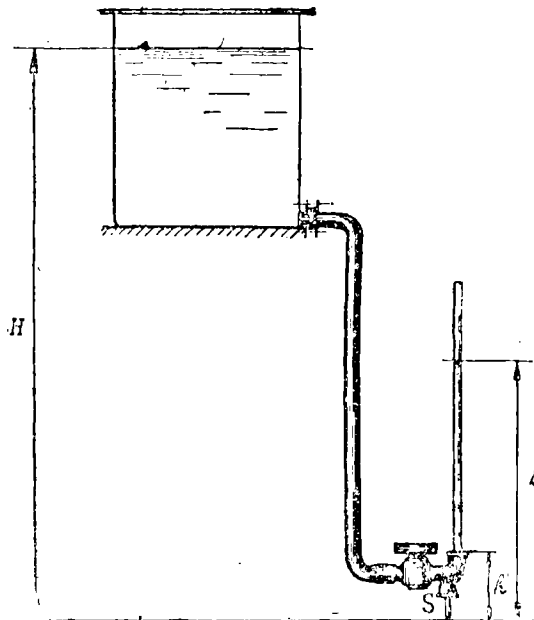


Fig. 131.  
Schéma de montage du robinet contrôleur de débit.

Si  $S$  est la section d'écoulement,  $H$  la hauteur manométrique en charge sur la buse,  $h$  la hauteur du liquide dans le tube niveau au-dessus du même plan (fig. 131), le débit  $V$  de liquide sera déterminé par la formule :

$$V = K S \sqrt{2gh}$$

dans laquelle  $K$  est une constante qui dépend de la forme de la buse, de la résistance de la tuyauterie et de la viscosité du liquide. Comme  $S$  est constant le débit est proportionnel à  $\sqrt{h}$ .

On tare le robinet et on établit une graduation sur le tube de niveau pour les différents débits. La différence  $H-h$  dépend de la position de la clé du robinet que l'on manœuvre pour ramener le niveau dans le tube, et par suite le débit, à une valeur prédéterminée.

R. Moritz (*B. F.* 543.675 du 18-11-1921) a breveté un bac mesureur à jaugeage exact consistant en un bac principal pouvant être mis en communication au moyen de robinets avec des bacs accessoires placés dans ce bac principal. Ces divers bacs sont au préalable jaugés exactement; on vide le bac principal plus le nombre voulu de bacs accessoires pour avoir le volume désiré, la commande du robinet à plusieurs voies du bac mesureur étant automatique.

Gianoli (1) a rappelé des dispositifs connus pour rendre plus efficaces la **réfrigération** dans les appareils à coulottes. Pour le calcul des surfaces nécessaires, il se réfère à l'étude de Braidy (2).

Les chiffres proposés pour le coefficient  $R$  de transmission de la chaleur à travers la paroi de plomb des réfrigérants sont assez variables et ne s'appliquent d'ailleurs toujours qu'au métal propre. Dès que des dépôts, des boues ou des incrustations apparaissent, le coefficient en question perd toute signification. C'est donc l'état d'entretien des appareils qui, en fait, domine leur rendement, les dimensions ayant été convenablement choisies d'après des exemples relevés dans la pratique et en observant que les vitesses de circulation élevées sont favorables à une transmission active et défavorables aux dépôts.

---

(1) *Giornale d. Chim. ind. ed appl.*, août 1920.

(2) *L'Industrie Chimique*, 1919, p. 71 et 201.

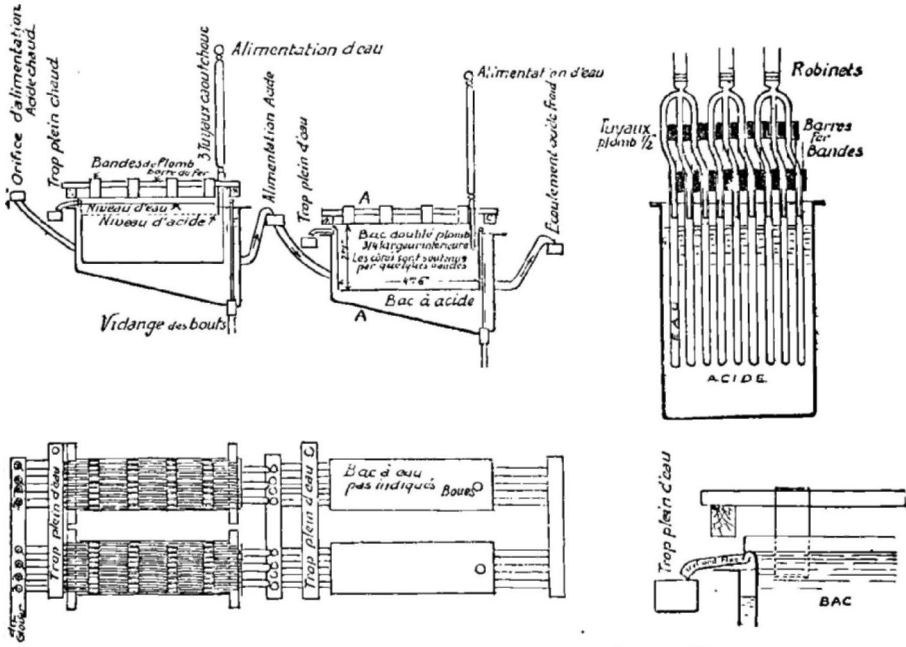


Fig. 132. — Réfrigérant à acide sulfurique 60° B. de Donaldson.

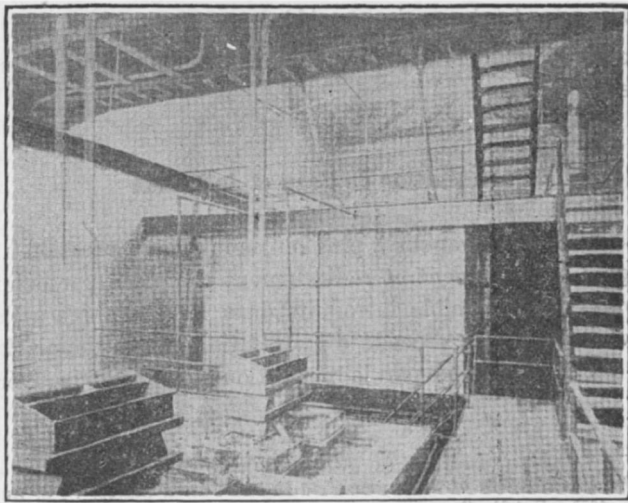


Fig. 133. — Distributeurs d'acide américains pour les tours de Glover et de Gay-Lussac.

Les grands réfrigérants de la Calumet & Arizona Mining C° décrits par Wells et Fogg (1) ne paraissent pas intéressants en raison des quantités de plomb immobilisées et de la complication de la construction.

La fig. 132 représente schématiquement un réfrigérant décrit par Donaldson (2) et donnant sous un faible encombrement une très grande surface de réfrigération.

Kestner (*B. F.* 560.398 du 27-12-1922) préconise un réfrigérant fermé dans lequel on assure une vitesse de circulation élevée pour l'acide sulfurique pour réaliser une transmission active sans dépôt de sulfate de fer.

La fig. 133 représente des distributeurs américains sur les tours de Glover et de Gay-Lussac d'après Fairlie (*loc. cit.*). H. Rabe (3) a rappelé les principes qui doivent présider à l'établissement des distributeurs de liquides sur les tours de réaction ou d'absorption. La fig. 134 représente un distributeur à tuyaux et coulottes assez compliqué et qui exige des acides propres pour avoir un fonctionnement régulier.

La fig. 135 est relative à un distributeur conique dont les points de coulage sont alimentés par des rainures. Ce système ne fonctionne correctement qu'avec des débits assez importants ou des charges périodiques; il se place naturellement sous le ciel ce qui en rend la surveillance et le nettoyage difficiles.

Les distributeurs par trombes ne sont généralement pas employés pour les tours du procédé des chambres.

Nous avons décrit précédemment le distributeur Oszag Petersen.

### Pulvérisation de l'eau et de l'acide

L'emploi de la vapeur à plus ou moins basse pression a été à peu près généralement et radicalement remplacé par celui de l'eau ou de l'acide faible introduits dans les chambres à l'aide de pulvérisateurs; ce procédé d'hydratation connu depuis longtemps a été développé par le perfectionnement des pulvérisateurs.

---

(1) *The Manufacture of Sulphuric Acid in the United States*, U. S. Bureau of Mines, 1920; Fairlie (*loc. cit.*).

(2) *Chem. Eng. & Mining Review*, 5 mars 1923.

(3) *Chemiker Zeitung*, 1922, n° 23 et n° 29, p. 169 et 220.



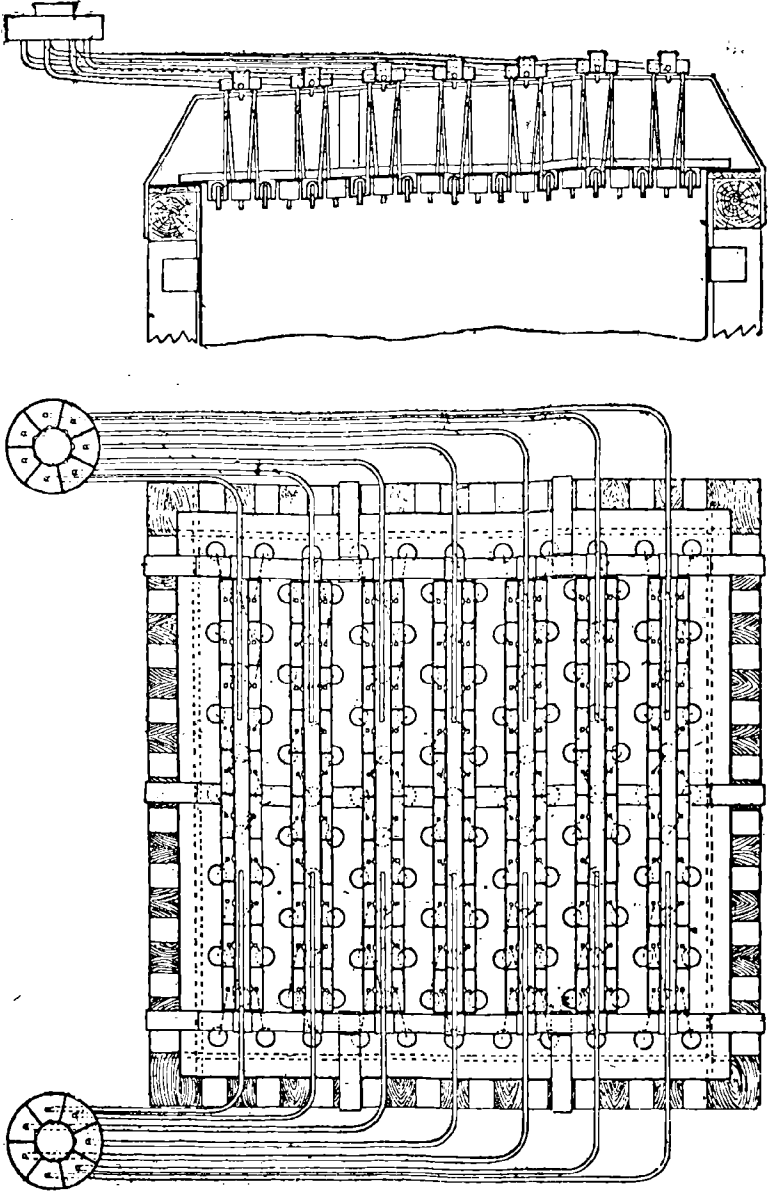


Fig. 134 — Distributeur d'acide à tuyaux et coulottes pour tours.

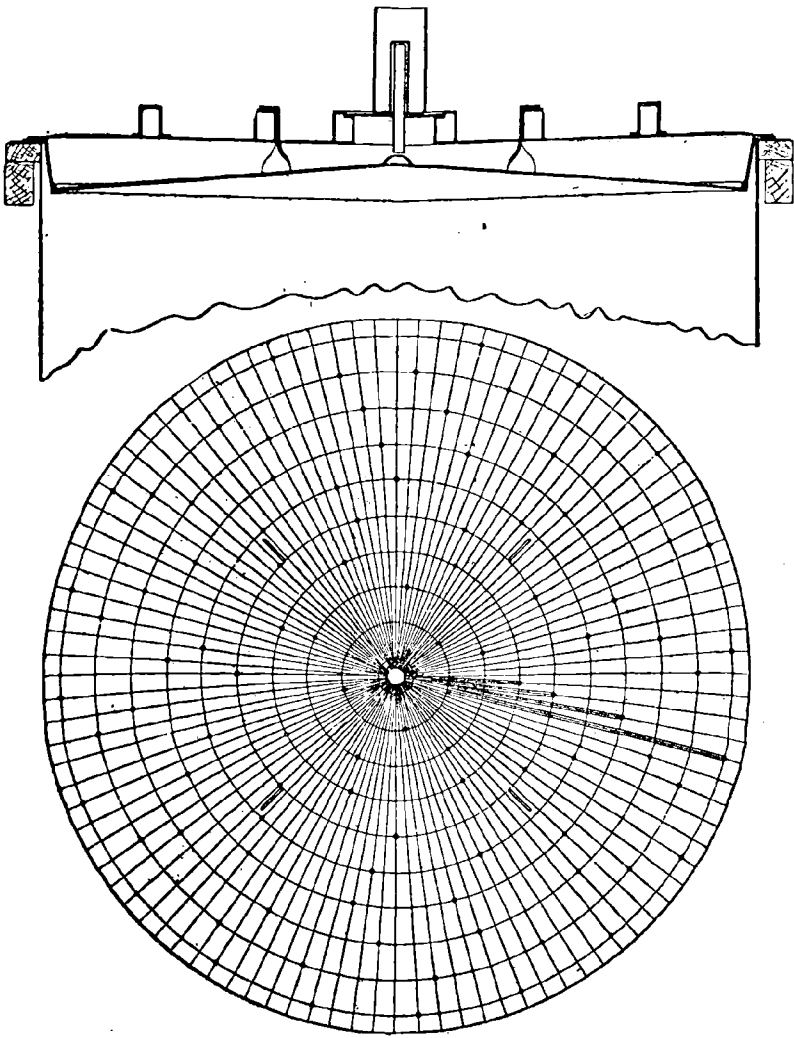


Fig. 135. — Distributeur d'acide conique pour tours.

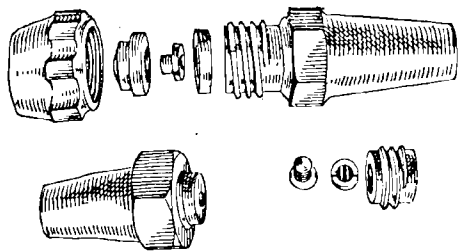


Fig. 136. — Pulvérisateur Monarch.

Nous décrivons quelques modèles nouveaux spécialement adaptés à l'alimentation des chambres de plomb.

Le pulvérisateur Szigoti (1) est un appareil en plomb durci où le platine de l'ajutage est remplacé par une pièce de tantale.

Le pulvérisateur Monarch (U. S. P. 1.099.028) en poterie est représenté par la fig. 136. Dans le type fileté (premier dessin), le disque a deux ou trois surfaces cannelées creusées tangentiuellement à la circonférence d'un espace circulaire concave

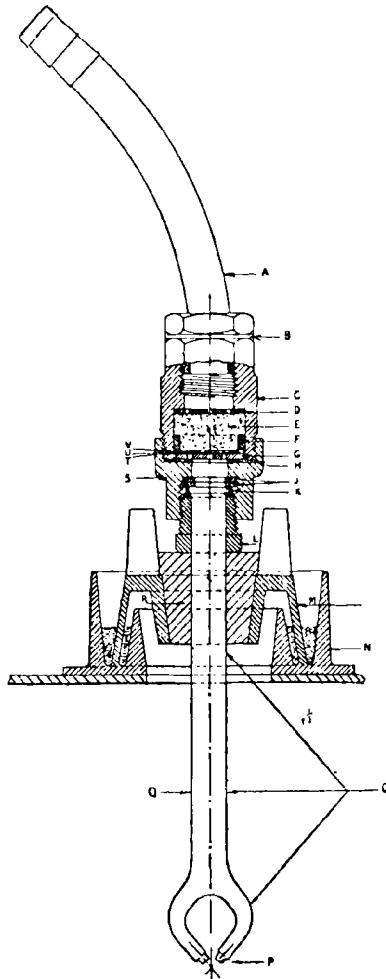


Fig. 137. — Pulvérisateur en verre Beck.

(1) *Chemiker Zeitung*, 1918, p. 115

du fond. Ces rainures sont séparées par des distances égales. L'eau qui y est forcée contre l'espace circulaire concave acquiert un mouvement giratoire et est éjectée par l'orifice à l'état de fin brouillard; le second dessin figure le type à bride. Ce pulvérisateur peut être débouché facilement à la marche en soulevant le disque avec une épingle, sans démontage ni arrêt d'eau. Le Monarch se monte après un filtre en toile métallique ne présentant rien de particulier.

Truchot (1) recommande le pulvérisateur Beck en verre représenté par la fig. 137 et qui comporte aussi son propre filtre.

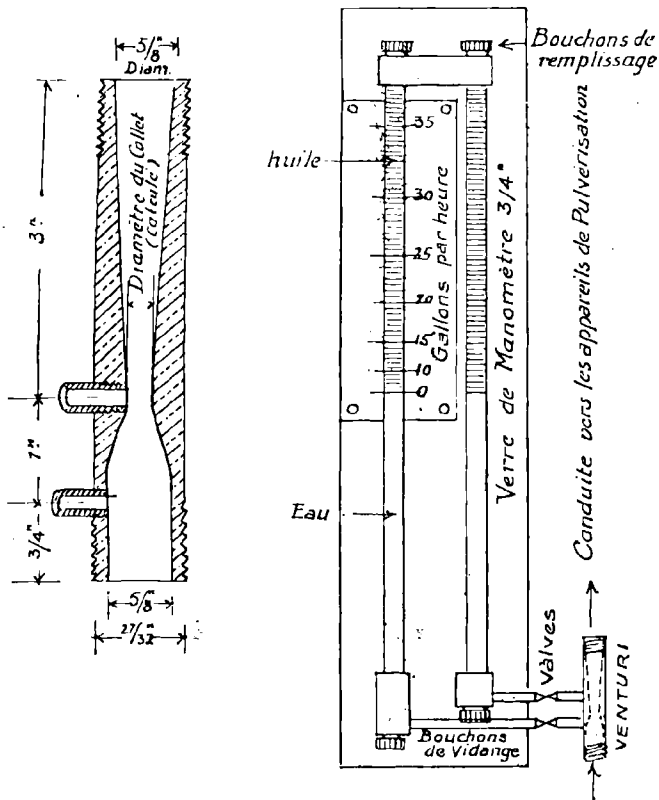


Fig. 138. — Indicateur de débit pour pulvérisateurs.

Pour permettre le contrôle de la marche et du débit des pulvérisateurs sans avoir à les sortir de la chambre, Donaldson (*loc. cit.*) recommande de les réunir par groupes à un indicateur de débit type Venturi suivant la disposition de la figure 138.

(1) *Chimie et Industrie*, 1922, août, p. 189.

### Matériel de transport

Les conditions économiques de l'après-guerre ont favorisé le développement du transport des acides en vrac (1). Pour les cas où l'emploi des wagons ou voitures citernes n'est absolument pas possible, le fût fer tend à déplacer la tourie de grès et la bouteille de verre dont le prix de revient et le coût d'emballage, de manutention et d'amortissement ont monté dans des propor-

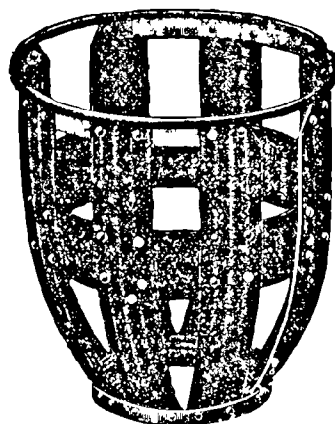
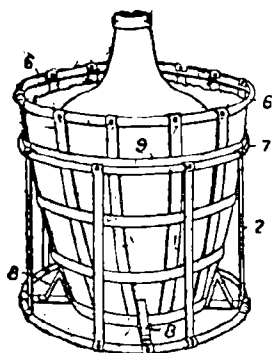


Fig. 139. — Panier métallique R. Leigh      Fig. 140. — Panier métallique pour touries grès ou bouteille verre renforcé pour touries ou bouteilles.

tions très élevées. La fabrication du fût fer a pu profiter de tous les perfectionnements de la construction métallurgique moderne et le prix de revient de son emploi ramené à l'unité de poids transportée devient plus avantageux que celui des récipients en grès ou en verre.

R. Leigh (*E. P.* n° 208.502 du 18-10-1922) a, pour assurer une meilleure stabilité des touries, imaginé un système de panier (fig. 139) qui doit évidemment renforcer l'emballage et en diminuer les possibilités de renversement sur parc et sur wagon; le poids mort est toutefois augmenté dans une mesure assez appréciable.

La fig. 140 représente un panier à touries de construction allemande extrêmement robuste.

Le matériel de transport en vrac sur route a vu substituer la traction automobile à la traction animale et a par suite dû

---

(1) Sur les avantages du transport des liquides en vrac, voir *Chemiker Zeitung*, 1925, N° 61, p. 432.

modifier en conséquence les aménagements sur les châssis supports.

Pour le transport par chemin de fer on tend à augmenter de plus en plus la capacité des réservoirs montés sur les wagons. On a d'ailleurs créé de nouveaux types de châssis spécialement étudiés dans ce but. On arrive ainsi à diminuer le poids mort par rapport au poids utile transporté. Ces wagons sont munis de freins nouveau type comme les autres wagons à marchandises et peuvent entrer dans la composition des convois circulant à vitesse accélérée.

La Dortmunder Union (1) construit des wagons-citernes montés sur quatre essieux dont le réservoir a une capacité de 45 m<sup>3</sup> pour un poids mort de 26 tonnes seulement. Le m<sup>3</sup> utile n'a donc qu'une tare de 577 kg.; on a gagné 100 kg par m<sup>3</sup> par rapport aux wagons à réservoirs de 19 m<sup>3</sup>. La longueur entre tampons est de 12,45 m., plus avantageuse pour la composition des convois que celle des anciens types.

La même société construit pour la Badische Anilin und Soda Fabrik des wagons à réservoirs de 12,6 m<sup>3</sup> en aluminium pour l'acide nitrique concentré dont on trouvera également la description à la même source.

Tous ces wagons-citernes à grande capacité peuvent en général être vidangés par l'air comprimé.

Il est assez exceptionnel que l'on ait à transporter de l'acide sulfurique à un degré de concentration trop faible pour admettre le contact avec le fer. Toutefois Fr. Hilscher et la Saline Ludwigshalle (*D. R. P.* 374.850 du 29-7-1922) ont fait breveter une construction de récipients en plomb. Le récipient est constitué par un réservoir en plomb laminé entouré d'un fût en bois dont le fond et le couvercle sont soudés à la partie cylindrique par des coutures soudées et renflées qui, comme le boudin du fond du réservoir, viennent se placer en trois cercles à l'intérieur des douves du fût.

Fairlie (*loc. cit.*) décrit un dispositif breveté de vidange par pompe Ceco dans lequel le réservoir à vidanger est mis en communication par un siphon avec un récipient sur lequel aspire la dite pompe qui refoule dans un second barillet d'où se fait ensuite la distribution.

La mise en fûts des citernes ou réservoirs peut se faire maintenant avec une grande rapidité et sans crainte de perte avec les dispositifs de la Turboflex G. Six fûts peuvent être mis

---

(1) *Chemiker Zeitung*, 1925, N° 37, p. 273.

en remplissage en même temps et le coulage s'arrête automatiquement grâce à un système de clapet Autostop commandé par l'obturation de l'ajutage pénétrant dans le fût, par la montée du liquide.

### C) CONTROLE CHIMIQUE DE LA FABRICATION

Nous ne nous occuperons que des méthodes ayant un intérêt spécial pour la fabrication de l'acide sulfurique.

#### Analyse des matières premières

*Pyrites. Dosage du soufre.* — F. G. Hawley (1) a proposé une méthode qui doit éviter les difficultés qui se présentent parfois avec les minerais riches en sulfure de cuivre ou de zinc. On traite de 0.5 à 10 gr. de matière par 10 cc. d'une solution de chlorate de sodium à 20 % et de 7 à 15 gouttes d'un mélange à parties égales de brome et d'acide acétique cristallisable; on ajoute 10 cc. d'acide nitrique presque saturé de chlorate de potassium, et l'on agite le mélange; après 2 à 3 minutes, le soufre est oxydé et le mélange est évaporé à siccité; au résidu froid, on ajoute 5 cc. d'acide chlorhydrique à 60 %, et, après dissolution à chaud, la solution est diluée à 150 cc. et neutralisée par l'ammoniaque. S'il y a du plomb, on ajoute environ 1 gr. de carbonate d'ammonium; on fait bouillir pendant une minute; on filtre et on lave; on chauffe pour chasser l'ammoniaque; on acidule par l'acide chlorhydrique et l'on ajoute 15 cc. d'une solution de chlorure de baryum à 10 %; on fait bouillir pendant 10 minutes; on filtre, on lave et l'on calcine.

A. Bartsch (2) a établi une méthode rapide de dosage du soufre des sulfures dans la pyrite en se basant sur le fait que la pyrite donne la totalité du soufre sulfure à l'état d'acide sulfhydrique lorsqu'on la soumet à l'action de l'acide bromhydrique en présence de mercure.

On peut utiliser l'appareil employé pour la détermination du soufre dans le fer ou l'acier. On introduit dans l'appareil environ 20 cc. de mercure, puis 0,25 gr. de l'échantillon finement pulvérisé. L'air est chassé par un fort courant d'acide carbonique. La pyrite est dissoute dans 50 cc. d'acide bromhydrique exempt de chlore; le ballon est chauffé doucement;

(1) *Eng. & Min. Journ.* 1918, p. 385.

(2) *Chem. Zeit.*, 1919, p. 33.

l'acide sulfhydrique est absorbé dans 600 cc. d'une solution de 25 gr. d'acétate de cadmium et 20 cc. d'acide acétique par litre; après dissolution complète, on fait bouillir pendant quelques minutes; on fait ensuite passer un fort courant d'acide carbonique pendant 15 minutes; on ajoute 50 cc. de solution d'iode à 19,778 gr. par litre et, après addition de 50 cc. d'acide chlorhydrique (1.1) l'excès d'iode est titré en retour par l'hypo-sulfite de sodium: Chaque cc. de solution d'iode correspond à 1 % de soufre.

L. Gadais (1) s'est livré à une étude détaillée des modes d'exécution de la méthode classique de Lunge appliquée pour les transactions commerciales. Pour les expertises il est indispensable de séparer la gangue avant la précipitation par l'ammoniaque. Suivant la composition et la richesse des pyrites, on peut éviter la filtration et le lavage de la gangue en amenant l'attaque à un volume connu et prenant une fraction de ce volume après filtration simple.

Il indique ensuite une méthode rapide de contrôle. On attaque 1 gr. de pyrite en suivant toutes les précautions habituelles. Le résidu de l'attaque est repris par 2 cc. d'acide chlorhydrique et 80 cc. d'eau distillée. On chauffe pendant un quart d'heure au bain-marie, afin de dissoudre le magma adhérent au fond du bécher; on fait passer le liquide dans un ballon jaugé de 1 litre; on amène à 800 cc.; on ajoute un léger excès d'ammoniaque et l'on abandonne pendant 2 heures en agitant fréquemment; on amène le volume à 1 litre. On prélève 500 cc. de liquide filtré; on concentre et l'on continue comme dans la méthode de Lunge.

Chaudron et Juge-Boirard (2) ont recherché la raison pour laquelle certaines pyrites donnent à l'attaque par l'eau régale une séparation de soufre cause de perte et de résultat trop faible dans le dosage. Les variétés de pyrites de fer facilement attaquables (marcassite ou pyrite contenant des sulfures de cuivre ou de zinc) donnent dès que la température dépasse 60° une séparation de soufre. Si la réaction se fait à froid l'oxydation du soufre est totale. Cette méthode est à préconiser malgré l'inconvénient de la durée de l'attaque variant de 5 à 12 heures (0,5 gr. de pyrite passée au tamis 120, 10 cc. d'eau régale).

---

(1) *Annales de Chimie analytique*, 1921, p. 330.

(2) *C. R. de l'Acad. des Sciences*, 6 mars 1922, p. 683.



Erik J. son Virgin (1) a rendu compte des recherches faites à l'Institut d'essais de l'Etat à Stockholm sur le dosage du soufre dans les pyrites. Les analyses ont été faites d'une part en suivant le mode opératoire recommandé par Lunge et d'autre part celui de E. Huitz et H. Weber (2). Les deux méthodes donnent des résultats concordants et exacts si, comme le recommandent les prescriptions, on agite vigoureusement lors de l'addition de la solution de chlorure de baryum.

Il décrit ensuite un procédé d'analyse pour le dosage du soufre et de l'humidité qui se rapproche étroitement du mode opératoire de Lunge; des indications très détaillées sont données pour la préparation de l'échantillon.

Pendant la porphyrisation de l'échantillon trois causes d'erreur peuvent agir: 1° l'oxydation par l'oxygène de l'air avec formation de sulfate; 2° l'absorption de l'humidité de l'air; 3° l'entraînement d'impuretés par la silice du mortier et du pilon d'agate. Quand la préparation est faite normalement il n'y a pas d'erreur importante, mais si le broyage est prolongé trop longtemps, on arrive à des valeurs trop faibles pour le soufre. Les prescriptions de son Virgin ont été incorporées dans la méthode officielle pour la Scandinavie.

Voici les modifications apportées au mode de précipitation: 1° Dans la précipitation du fer et le lavage de l'hydroxyde ferrique, le filtrat n'est porté qu'à 350 cc. au lieu de 450 cc.

2° La précipitation de l'ion sulfate dans le filtrat a lieu par addition de 20 cc. d'une solution bouillante de chlorure de baryum à 110 gr. Cl<sup>2</sup> Ba, 2 aq. par litre (au lieu de 20 à 24 cc. de solution à 10 % dilués à 100 cc.).

On a admis comme équivalente à la méthode de Lunge un second procédé proposé par C. R. Gyzomder (3); le liquide obtenu après filtration de la gangue est additionné de 20 cc. d'une solution de chlorure d'hydroxylamine à 20 gr. et de chlorure d'ammonium à 100 gr. par litre. La précipitation de l'ion sulfate a lieu alors immédiatement dans ce filtrat porté à 350 cc.

D'après cette méthode officielle le dosage du soufre doit toujours se faire sur un échantillon séché à l'air à 45° au plus; sur une autre partie de cet échantillon on fait un dosage d'eau

---

(1) *Statens Provningsanstalt, Stockholm Meddelande*, 12, 1923 ; 22, 1924.

(2) *Zeits. f. angew. Chemie*, 1906, t. 45, p. 31 ; W. D. Treadwell, t. 2.

(3) *Chem. News*, 1906, t. 93, p. 213.

à 105°; on rapporte le résultat du dosage du soufre à la matière séchée à 105° C.

*Blendes.* — M. W. Stahl (1) a indiqué une méthode de dosage des métaux, du soufre total, du soufre à l'état de sulfate, du soufre à l'état de sulfures, éventuellement du sulfate de baryte dans les blendes.

L. de Rochaschmidt et R. Kruger (2) discutent les procédés de dosage du fluor et les modifications proposées par Penfield, Treadwell, Bullheimer et Drawe et recommandent le mode opératoire suivant: 1 gr. de blende, séchée à 100°, finement pulvérisée, est mélangé intimement sur un papier noir brillant avec 2 gr. de poudre de quartz, 2 gr. de sable de mer purifié par ébullition avec de l'acide sulfurique concentré, lavage à l'eau et calcination, et 5 gr. de sulfate de cuivre déshydraté. Ce mélange est introduit dans le matras de décomposition de Treadwell et recouvert de 10 gr. d'acide chromique; on relie avec le dispositif d'absorption. Toutes les parties de l'appareil doivent être desséchées, de préférence sur l'anhydride phosphorique. On fait passer un courant d'air décarbonaté et séché sur chlorure de calcium, puis sur acide sulfurique, à la vitesse de deux bulles à la seconde. On fait couler dans le matras 20 cc. d'acide sulfurique exempt d'eau obtenu en évaporant aux 2/3 de l'acide sulfurique chimiquement pur et laissant refroidir dans un exsiccateur à vide absolument sec; on chauffe progressivement à 130-140° au bain de paraffine; la décomposition à 130-140° est terminée en 3 heures. On continue à faire passer le courant d'air à 3-4 bulles à la seconde durant 1/2 heure. On titre par la soude 0,1 N en présence d'une solution fraîche de cochenille, l'acide chlorhydrique formé dans le tube de Pélilot; il se produit un virage du jaune au rouge violet.

Les éléments pouvant gêner le dosage du fluor (chlore, huiles, graisses, etc.) doivent être éliminés de la blende avant le dosage.

### Analyse des gaz des fours

On dose dans ces gaz l'acide sulfureux, l'acide sulfurique et les poussières.

Le dosage de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique si simple en apparence est cependant très délicat en raison de la rapidité avec laquelle les solutions de sulfites sont susceptibles

(1) *Metallbörse*, 1923, p. 1112.

(2) *Zeits. f. angew. Chemie*, 1924, p. 29.

de s'oxyder et de la difficulté d'absorber totalement par des lessives alcalines l'acide sulfurique véhiculé à l'état de brouillard.

Ce n'est qu'assez récemment que les études de divers chimistes ont permis d'aboutir à des méthodes précises. Ces travaux ont été résumés et discutés par A. Graire (1) et par Glaser (2). Nous ne croyons pas utile de reproduire ici cette discussion; nous reproduirons seulement le mode opératoire recommandé par A. Graire et qui tient compte des travaux antérieurs. On intercale entre la prise de gaz et un flacon d'absorption de Schilling un tube à amiante qui retient l'acide sulfurique. L'analyse est conduite de la manière ordinaire en aspirant le gaz jusqu'à décoloration de 25 cc. d'iode 0.1 N. On lit alors le volume d'eau écoulé qui sert à calculer la teneur du gaz en  $\text{SO}_2$ . Pour ce calcul, il y a évidemment lieu de faire toutes les corrections imposées par les circonstances du dosage: température, pression, dépression produite par l'aspirateur, pour que le volume d'acide sulfureux déterminé soit correct.

Puis, sans modifier l'appareil on fait à nouveau passer les gaz jusqu'à ce que l'on ait aspiré 8 à 10 litres. Il ne reste plus alors qu'à doser l'acide sulfurique retenu par l'amiante et à ramener les résultats à un même volume de gaz.

Depuis la publication de Graire, H. Gille (3) a proposé de retenir l'acide sulfurique par un tampon d'ouate de 10 cm. de long placé dans un tube de 15 mm. de diamètre; on y fait passer le gaz à l'allure de deux litres en 15 minutes. On lave ensuite l'ouate à l'eau distillée et dans la solution on titre l'acide sulfureux et l'acide sulfurique par l'iode et par la soude.

E. Schmidt (4) procède par lavage du gaz dans trois absorbeurs contenant le premier 25 à 30 cc., le second 5 cc. d'iode 0.1 N et le troisième 25 cc. de soude 0.1 N. Il réalise l'absorption complète du brouillard sulfurique en fermant les extrémités des tubes barboteurs par des plaques filtrantes en verre de Schott et Gen d'Iéna; on aspire à l'allure de 2 à 3 litres à l'heure. Les liquides sont réunis et titrés pour déterminer l'acide sulfureux et l'acide sulfurique.

E. Schmidt a de plus montré que l'humidité normale de l'air utilisé au grillage est plus que suffisante pour transformer

(1) *Moniteur Scientifique*, Quesneville, 1925, février, p. 25.

(2) *Zeits. f. analyt. Chemie*, 1926, t. 68, n° 1 et n° 2, p. 49.

(3) *Zeits. f. angew. Chemie*, 1926, N° 12, p. 401.

(4) *Papier Fab.*, 1925, t. 23, p. 229 et *Zeits. f. angew. Chemie*, 1926, N° 23, p. 732.

en acide, l'anhydride sulfurique formé par catalyse au cours du grillage.

Tous ces procédés de dosage sont destinés au contrôle chimique courant par le laboratoire; pour la technique de la fabrication, aussi bien dans le procédé des chambres que dans le procédé de contact, il est désirable d'avoir des dosages très fréquents renseignant sur les variations momentanées de la richesse des gaz. Ce contrôle continu ne peut évidemment être pratique qu'à l'aide d'analyseurs automatiques du genre de ceux que l'on utilise pour le contrôle de la composition des gaz de combustion des foyers industriels. Mais en raison des propriétés corrosives des gaz de grillage ces appareils ne peuvent être utilisés que s'ils sont entièrement en verre.

A. Abramski (*D. R. P.* 309.981 du 15.12.1917) a établi un appareil automatique enregistreur (fig. 141) constitué par la combinaison d'un appareil de Reich avec une cellule de sélénium *a*, une source de lumière constante *x* et un circuit de courant électrique dont dépendent plusieurs autres circuits de courant. On emploie trois sources séparées de courant 11, 12 et 13. La source faible 11 est reliée avec la cellule de sélénium *a* et un galvanomètre *b* et sert à fermer un second circuit alimenté

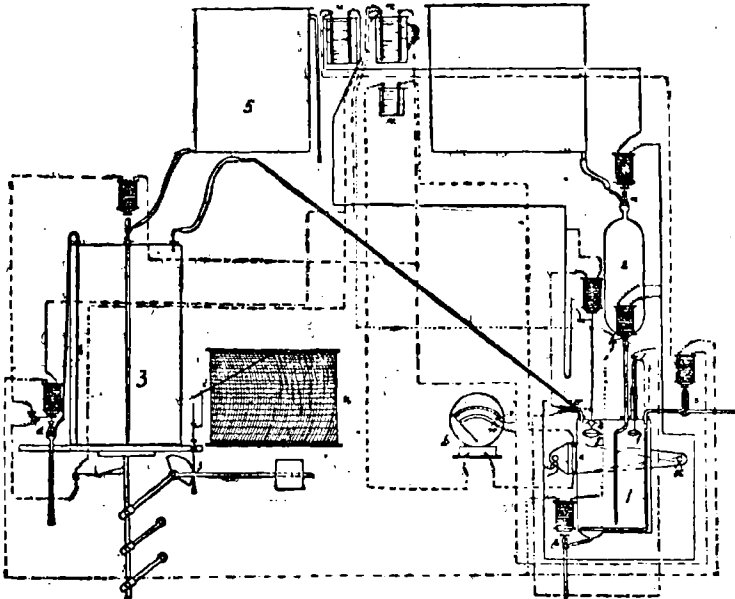


Fig. 141. — Appareil A. Abramski pour le dosage automatique et continu de l'anhydride sulfureux dans les gaz de grillage.

par une source plus forte 12. De ces circuits en dépendent d'autres partiellement alimentés par la troisième source 13. Les deux sources 12 et 13 servent à l'actionnement indépendant de soupapes et de groupes de contact. Le gaz de grillage à analyser est aspiré du récipient 3 par le petit tube 6. Le gaz entre en contact dans le flacon 6 avec une quantité déterminée de liqueur d'iode 0.1 N, de solution de bicarbonate de sodium et d'eau. D'un côté de 1 se trouve la petite lampe électrique *x* qui éclaire au travers du flacon la cellule *a*. L'intensité lumineuse est telle qu'elle ne peut traverser la solution iodurée d'amidon; plus le liquide se décolore par  $\text{SO}_2$  plus la cellule reçoit de lumière jusqu'à ce qu'à la fin l'éclairage total se produise. Cela occasionne la fermeture d'un circuit et le galvanomètre *b* indique une grandeur croissante jusqu'à ce que l'aiguille touche le plot *v*. Un contact *w* ferme alors un nouveau circuit. L'électroaimant est ainsi actionné, ferme la soupape *c* à obturation par glycérine et arrête l'arrivée du gaz. En même temps la soupape *d* est fermée et l'eau cesse de couler du vase 3. Le volume d'eau écoulé correspond à la teneur du gaz en  $\text{SO}_2$ . Le récipient 3 est placé sur une balance qui actionne par *s* et *t* un enregistreur. En même temps que *c* et *d* la soupape *e* est ouverte et la solution d'iode décolorée peut s'écouler. Le contact *q* est également fermé, la soupape *p* est ouverte et 5 litres d'eau coulent du réservoir 5 dans le flacon 3. La balance se remet en mouvement et *p* se ferme. Une combinaison du même genre regarnit le flacon 1 et une nouvelle analyse peut recommencer.

Siemens et Halske ont établi (1) un appareil électrique basé sur la mesure de la conductibilité calorifique qui est une constante caractéristique pour chaque gaz et indépendante de la pression.

La conductibilité thermique de  $\text{SO}_2$  n'est que de 34 % de celle de l'azote composant principal des gaz de grillage; l'oxygène a une valeur presque égale à celle de l'azote. On a établi que des mélanges d'anhydride sulfureux et d'azote ont une conductibilité thermique qui peut se calculer d'après les proportions des constituants. Le même principe a d'ailleurs déjà été appliqué dans des appareils pour le dosage de l'acide carbonique dans les fumées. Pratiquement on mesure la conductibilité thermique au moyen d'un bloc de métal portant une cavité

---

(1) H. Grüss, *Zeits. f. angew. Chemie*, 1925, t. 38, p. 488 et *L'Industrie Chimique*, 1925, n° 138, p. 311.

cylindrique dans l'axe de laquelle est tendu un fil que l'on chauffe électriquement. La température que prend le fil pour une grandeur déterminée d'énergie électrique ne dépend, abs-

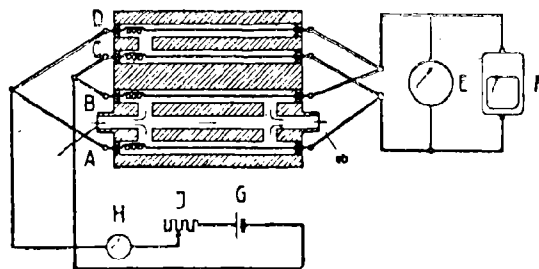


Fig. 142. — Appareil électrique Siemens et Halske pour le dosage de l'anhydride sulfureux.

traction faite des constantes de l'appareil, que de la conductibilité du gaz qui l'entoure. On peut alors mesurer la conductibilité électrique de celui-ci au moyen d'un pont de Wheastone et par suite suivre la température du fil d'après sa résistance.

La fig. 142 représente le schéma d'un appareil. Dans un bloc de métal sont forées quatre cavités cylindriques A, B, C, D, dans lesquelles sont centrés exactement des fils minces de platine que des ressorts de platine iridié peuvent tendre à une extrémité. Dans A et B circule le gaz à analyser; dans C et D l'atmosphère de comparaison (air). Les quatre fils sont connectés à un pont de Wheastone alimenté par une source de courant G, J étant une résistance de réglage et H un indicateur de courant.

Le courant passe dans les appareils indicateurs E et enregistreur F étalonnés exactement pour l'acide sulfureux. Contrôlé par la méthode de Reich cet appareil aurait donné des résultats exacts à 0,1-0,2 % près.

Dommer (1) décrit un autre appareil automatique qui aurait été en service continu pendant un an. Le principe de la mesure est la poussée du gaz qui est utilisée non seulement pour effectuer la mesure elle-même, mais aussi pour aspirer de l'air par une fine ouverture dans la canalisation de mesure entre l'appareil et le tube mesureur. Cette quantité d'air est insignifiante car la poussée n'est que d'une fraction de millimètre; elle suffit

(1) *Chemiker Zeitung*, 1926, n° 56, p. 382.

cependant pour éviter la diffusion des gaz dans l'appareil sans influencer la précision de l'indication par la dilution du gaz à essayer. Le tube mesureur est ouvert en bas et fermé en haut. Le gaz tombe donc par sa propre gravité et est retourné dans la conduite d'aspiration par un interrupteur de tirage. La consommation de gaz peut osciller dans des limites telles qu'il ne se produise pas de pression dynamique dans le tube mesureur; elle peut varier de 10 à 60 litres à l'heure. Pour rendre le courant gazeux visible et observer approximativement la quantité de gaz, un compteur de bulles est intercalé avant l'appareil. Aucune intervention n'est nécessaire. La précision est d'environ 0,2 % et sur la feuille d'inscription 5 mm. correspondent à 1 % de SO<sup>2</sup>. Le gaz doit traverser le tube mesureur sous pression.

La fig. 143 représente l'appareil enregistreur, la fig. 144 l'ensemble du montage. Constructeur, Union Apparatenbau G. Carlsruhe.

*Le dosage des poussières dans les gaz de grillage* présente des difficultés particulières en raison de la présence de brouillard d'acide sulfurique qui est retenu par les filtres en même temps que les poussières et de celle d'acide arsénieux très facilement volatil.

Des méthodes en usage dans la sidérurgie (1) on ne peut retenir que les prescriptions sur les précautions à prendre pour avoir des prélèvements de gaz corrects.

W. Allner (2) a bien précisé ces conditions. Un dosage exact de poussières exige que l'équilibre des particules de ces poussières dans le courant gazeux ne soit pas détruit; que l'ouverture d'aspiration du tube d'épreuve soit entièrement opposée au courant des poussières et enfin que l'aspiration soit réglée de telle sorte que la vitesse dans l'ouverture d'aspiration soit égale à celle qu'a le courant de poussières à l'endroit où l'on fait la mesure.

L'auteur a établi un nouveau procédé de prélèvement qui assure automatiquement des vitesses égales et des rapports de pression statique et dynamique également égaux. Le tube d'aspiration est muni de deux sondes auxiliaires dont l'une indique la pression statique dans le courant principal et l'autre la même pression dans le courant partiel aspiré. Il ne peut y avoir de vitesse égale que si les pressions sont aussi égales, un instru-

---

(1) Voir Geräte und Verfahren zur Untersuchung von Gasen, *Mitteilung* 62 der Warme Stelle der Vereins deutscher Eisenhüttenleute. 20.7.1924.

(2) *Zeits. f. angew. Chemie*, 1925, n 51, p. 1170.

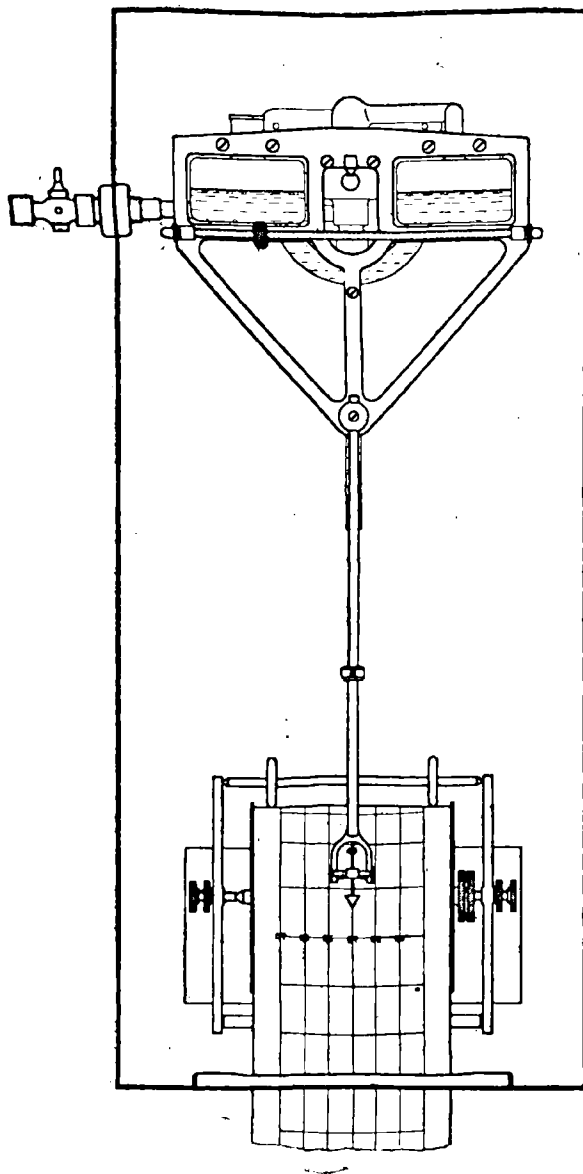


Fig. 143. — Appareil de Dommer pour le dosage de l'anhydride sulfureux ; détail de l'enregistreur.



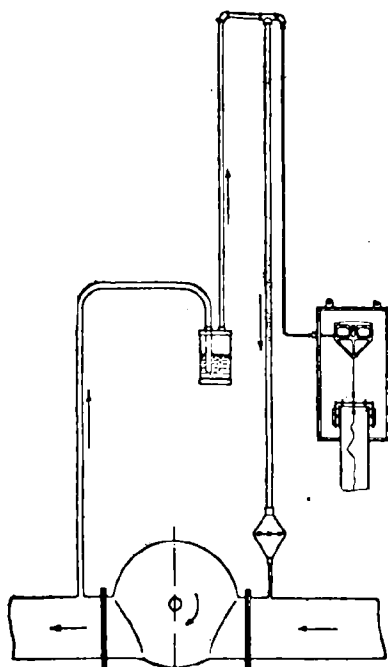


Fig. 144. — Appareil Dommer  
pour le dosage de l'anhydride sulfureux. Ensemble.

ment de mesure intercalé entre les deux points de sondage se mettant au zéro. La fig. 145 donne le schéma du montage de l'appareil; *a* est la conduite de gaz sur laquelle on opère le prélèvement; *b* le tube de prélèvement; *c* et *d* les tubes sondes correspondant au manomètre; la fig. 146 représente l'exécution de la sonde et ses prises manométriques. Pour des cas spéciaux l'appareil est disposé pour que la filtration de la poussière puisse se faire sans variation de température, le filtre pouvant être chauffé par des lampes électriques. L'humidité du gaz peut ensuite être condensée ou absorbée.

Parmi les méthodes de dosage des poussières ainsi recueillies on doit éliminer toutes celles qui procèdent à une calcination qui volatiliserait l'acide arsénieux et celles qui utilisent un médium filtrant susceptible de se détériorer sous l'action de l'acide sulfurique concentré retenu en même temps que les poussières.

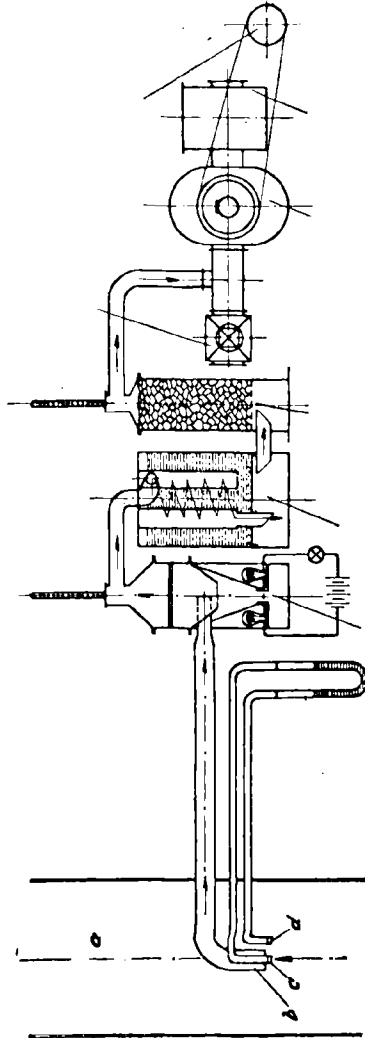


Fig. 145. — Ensemble de l'appareil W. Almer pour le prélèvement d'un gaz pour le dosage des poussières.

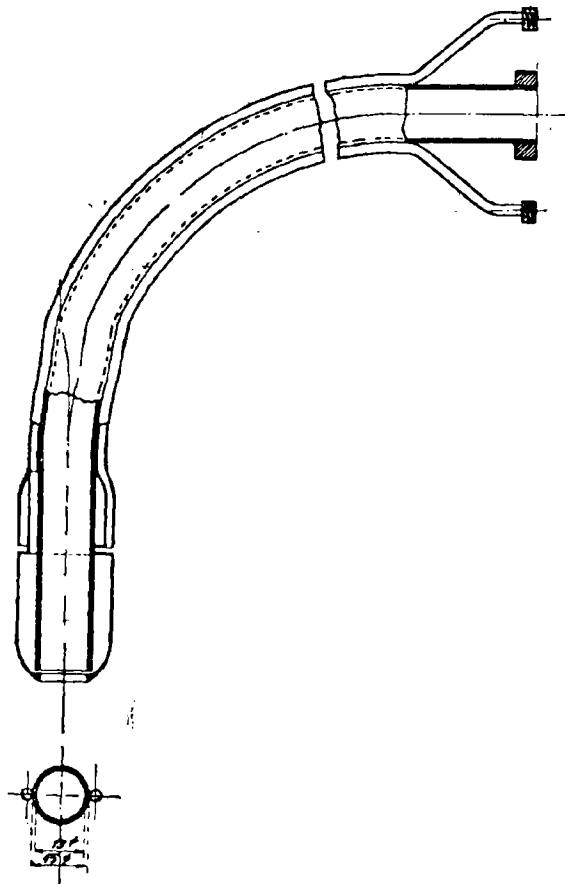


Fig. 146. — Sonde de l'appareil W. Allner (fig. 145).

Pasteur (1) a indiqué un procédé de dosage des poussières de l'atmosphère qui consiste à filtrer l'air sur du fulmi-coton; on dissout ensuite ce filtre dans l'alcool et pèse le résidu insoluble. On ne sait pas ce que ce lavage à l'alcool pourrait enlever d'éléments solubles aux poussières des gaz de grillage.

L'appareil E. Opderbeck et E. Raven (*D. R. P.* 337.963 du 7.1.1920) dans lequel on impressionne par une lueur de flamme la conductibilité d'une cellule à sélénium n'est applicable qu'à des gaz combustibles.

---

(1) *Compte rendu de l'Acad. des Sciences*, t. 50, p. 302, et t. 85, p. 178.  
25.

Hermann Salmang (1) a décrit un appareillage qui ne comporte aucun médium filtrant puisqu'il réalise en petit la précipitation électrique; on doit recueillir ainsi, plus ou moins quantitativement, les poussières mélangées à l'acide sulfurique précipité en même temps qu'elles. L'auteur n'a pas envisagé le cas des gaz de grillage et il faudrait perfectionner le procédé pour doser séparément les deux sortes d'impuretés retenues.

Les méthodes où le filtre est simplement séché avant la pesée sont aussi insuffisantes; on obtient ainsi l'ensemble poussières et acide à une concentration en relation avec la température de séchage.

On a établi des appareils pour le contrôle technique rapide de la teneur des gaz en poussières:

Le robinet d'épreuve Drory (2) dans lequel un disque de papier préalablement humecté est exposé un temps déterminé au courant d'une prise de gaz débitant sous pression.

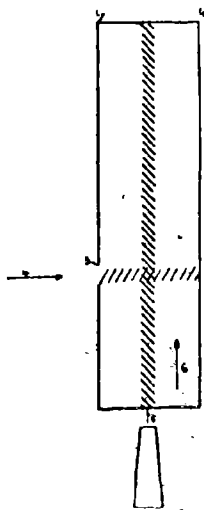


Fig. 147. — Schéma de l'appareil Gelsenkirchener Bergswerks A. G. et H. Rohmann pour l'appréciation de la charge de poussières d'un gaz.

(1) *Zeits. f. angew. Chemie*, 1924, N° 6, p. 97.

(2) *Catalogue de la Bamag*, Nouveaux appareils pour usines à gaz, 1909, p. 312.

Le Kapnographe (1) dans lequel une prise de gaz soufflé sur une bande de papier entraînée par une minuterie; il s'y forme une trace que l'on estime d'après une échelle de comparaison.

Ces procédés techniques ne peuvent évidemment donner que des indications approximatives; ils n'ont pas été éprouvés pour les gaz des fours de grillage.

La Gelsenkirchener Bergwerks A. G. & H. Rohmann ont breveté (D. R. P. 401.023) un procédé pour la mesure de la grandeur et du nombre des particules en suspension dans les gaz. Un courant de gaz poussiéreux traité par un champ électrique ionisant est soumis à l'action d'un autre courant de gaz ou d'air exempt de poussières; la partie ionisée du champ est étroite par rapport à celle de la largeur du courant de gaz pur que doivent traverser les particules en suspension. Dans le dispositif proposé (fig. 147) il y a précipitation des grosses particules à peu de distance (calculée par rapport à la plaque 2 placée vis-à-vis de 3); les particules ténues se précipitent à une distance croissante avec leur ténuité. Cette distance de précipitation donne la mesure de la grandeur des particules et est appréciable d'après l'aspect de l'image qui se forme sur la plaque 2.

E. Schmidt (*loc. cit.*) a mentionné qu'il a employé des plaques filtrantes en verre d'Iéna pour le dosage des poussières dans les gaz de grillage mais sans indiquer la méthode qu'il applique.

### Analyse des gaz au cours de la fabrication

Pour suivre la marche des réactions au cours de la fabrication dans les tours et les chambres, il faudrait pouvoir doser rapidement et avec précision  $\text{SO}^2$ ,  $\text{SO}^3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}^2$ ,  $\text{NO}^2\text{H}$ ,  $\text{O}^2$  et  $\text{H}^2\text{O}$ .

Malheureusement les méthodes analytiques actuelles ne le permettent pas encore. D'une part on ne peut saisir instantanément ces corps dans l'état où ils se trouvent dans la phase gazeuse; dès qu'on les absorbe ou qu'on les fixe d'une façon quelconque, des réactions secondaires interviennent. D'autre part, la séparation des oxydes de l'azote existant seuls dans un mélange gazeux présente de grandes difficultés qui augmentent encore en présence d'acide sulfureux et d'acide sulfurique.

A Graire (*loc. cit.*) a fait une étude critique très serrée de

---

(1) *Praktische Maschinenkonstrukteur*, 9 avril 1924, p. 118 et *Stahl u. Eisen*, 1914, p. 1346.

la question ; nous renvoyons à l'original pour le détail de la discussion et nous ne reproduirons que les conclusions.

Les méthodes analytiques de dosage des gaz des chambres doivent être encore considérées comme très imparfaites. Si l'on fait exception du procédé Reich-Raschig qui permet de doser avec exactitude l'anhydride sulfureux, il faut reconnaître qu'on ne peut faire crédit à aucun des autres modes opératoires examinés. Pourtant la méthode à la soude est susceptible de fournir sur la marche des chambres, des données utiles chaque fois que les résultats analytiques peuvent être clairement expliqués. Les conditions d'emploi, les irrégularités observées sont cependant telles qu'une généralisation de l'analyse ne paraît pas praticable. Graire espère pourtant une amélioration progressive à la faveur de certains faits nouveaux.

Il importe d'utiliser un absorbant qui modifie la nature des gaz, dès leur absorption, de telle manière que la solution obtenue soit stable.

Les phénomènes des chambres de plomb ainsi que ceux qui prennent naissance au cours de l'analyse sont particulièrement des phénomènes d'oxydation et de réduction. Pour bloquer complètement les réactions, il suffit que l'absorbant soit un réducteur ou un oxydant. Mais comme on ne peut utiliser de réducteur en présence des produits azotés, par suite de la formation d'hydroxylamine ou de protoxyde d'azote, on est donc logiquement conduit à rechercher l'emploi des oxydants  $MnO^4K$ ,  $NO^3H$ ,  $Cr^2O^7K^2$ ,  $H^2O^2$ .

On peut par exemple, par une solution titrée de  $MnO^4K$  oxyder à l'état d'acide nitrique le bioxyde et le peroxyde d'azote, ainsi que tous les acides ou oxydes supérieurs au protoxyde  $N^2O$ . De même le gaz sulfureux sera oxydé en  $SO^4H^2$ . On obtiendra donc après passage des gaz, une solution étendue de  $NO^3H$  et  $SO^4H^2$  dans un excès de  $MnO^4K$ . L'analyse peut se faire en déterminant :

1° La quantité de  $MnO^4K$  réduit par  $SO^2$ ,  $NO$  et  $NO^2$  ;

2° La quantité de  $SO^4H^2$  dans la solution à l'état de  $SO^4Ba$  ;

3° L'acide nitrique total provenant de l'oxydation de  $NO$  et  $NO^2$  (par la méthode Schlœsing).

On obtiendrait ainsi trois équations permettant de déterminer les trois inconnues  $NO$ ,  $NO^2$  et  $SO^2$ . Mais en fait quand on veut appliquer cette méthode, on se heurte à une difficulté imprévue. La première équation ne peut être utilisée parce que

l'oxydation du gaz sulfureux par le permanganate n'est pas quantitative. Les équations (2) et (3) permettent donc encore de fixer les acidités sulfurique et nitrique des gaz mais il n'est plus possible de différencier NO et NO<sup>2</sup>.

### Analyse des acides

En dehors du titre en acide sulfurique on peut avoir à doser dans les acides en cours de fabrication ou sortant des appareils, à 60 ou 53°B., les impuretés provenant des matières premières ou de la fabrication elle-même, acide sulfureux, produits nitreux, plomb.

Ces dosages se font d'après des méthodes classiques; nous ne nous occuperons que de quelques cas spéciaux.

*Produits nitreux.* — A. Vaverka (1) a trouvé que l'addition de permanganate de potassium à l'acide pour le dosage au nitromètre, fausse le dosage si l'acide contient de l'acide chlorhydrique ou très peu de produits nitreux. Il croit qu'un acide de Glover peut être à la fois sulfureux et nitreux. Si les matières premières employées contiennent du sélénium, l'acide du Glover est rouge lorsqu'il est bien dénitriqué et refroidi, par suite de la présence de sélénium rouge.

Jones (2) signale que la méthode au nitromètre n'est pas exacte quand l'acide contient du fer. Il recommande le procédé par réduction de Dewarda et titrage à l'état d'ammoniaque.

Graire (*loc. cit.*) préconise le dosage de l'azote total par le chlorure ferreux (méthode Schlœsing) et le dosage de l'acide nitrique par le procédé Bowmann et Scott: On prépare une solution très sulfurique de sulfate ferreux que l'on titre par le permanganate. D'autre part, 25 cc. de l'acide à analyser sont ajoutés peu à peu en refroidissant à 25 cc. d'acide à 92.5 % SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>; puis dans la liqueur obtenue on fait couler la solution de sulfate ferreux jusqu'à apparition d'une teinte rouge persistante. 1 gr. de fer correspond à 0.562 gr. de NO<sup>3</sup>H.

M. J. Wilson (3) a signalé que la 1.5 dihydrooxyanthraquinone est un réactif sensible de NO<sup>3</sup>H dans l'acide sulfurique. Cet indicateur se dissout dans l'acide sulfurique concentré exempt d'acide nitrique en donnant une solution rouge vif. En présence d'une trace d'acide nitrique il se développe une colo-

(1) *L'Industrie Chimique*, 1924, n° 125, p. 253.

(2) *Jl of Ind. & Eng. Chem.*, 1925, février.

(3) *J. Soc. Chem. Ind.*, t. 44, 1925, août, p. 438.

ration jaune très nette. A 10 cc. de l'acide à examiner, qui doit renfermer au moins 0.002 % de  $\text{NO}^2\text{H}$ , on ajoute une goutte de réactif préparé par dissolution de 0,2126 gr. de 1.5-dihydroxyanthraquinone dans 250 cc. d'acide sulfurique pur concentré. Après repos d'une minute on compare la coloration obtenue avec celles de solutions types.

*Acide sulfureux.* — D'après Ditz et Kanhauser (1) on peut déterminer la teneur en  $\text{SO}^2$  de l'acide sulfurique pur par titrage direct au moyen de l'iode après dilution avec de l'eau à la température de la glace fondante. Cette méthode ne peut être appliquée pour les acides du commerce qui contiennent souvent des impuretés oxydables et des acides arsénieux et sélénieux. Pour déterminer l'acide sulfureux de ces acides on fait passer pendant 2 ou 3 heures un courant régulier d'acide carbonique pur dans une quantité pesée d'acide. Le gaz passe ensuite dans un tube d'absorption de Lunge à 10 boules contenant une solution d'iode 0.01 ou 0.1 N; on purifie l'acide carbonique en le lavant dans des solutions de bicarbonate de sodium et de ferropyrophosphate de soude qui éliminent l'oxygène et l'acide sulfurique.

*Sélénium.* — E. Schmidt (2) recherche le sélénium en petites quantités dans l'acide sulfurique en secouant 10 cc. d'acide avec 10 mgr. de phosphate de codéine; il se produit une coloration verte passant au bleu verdâtre en présence de traces d'acide sélénieux (0,0005 gr.). Cette réaction est beaucoup plus sensible que celle de l'hydrosulfite de sodium (coloration rouge due à la mise en liberté du sélénium). L'acide sulfurique contenant de l'acide sulfureux ne donne rien avec le phosphate de codéine; la coloration verte caractéristique apparaît quand on ajoute 0,0001 % d'acide sélénieux. L'acide tellureux ne donne d'abord rien; mais au bout d'un certain temps, il se produit une coloration rouge ou bleu pâle. Si l'on ajoute alors de l'acide sélénieux; la coloration verte apparaît très nette mais plus lentement qu'en l'absence d'acide tellureux.

L. P. J. Palet (3) signale une réaction très nette et très sensible du sélénium; si dans une ou deux gouttes de l'acide sulfurique à essayer on met un tout petit cristal d'aspidospermine et si l'on chauffe sur la flamme d'un bec Bunsen jusqu'à émission de vapeurs d'acide sulfurique, le petit cristal d'abord,

(4) *Zetts. f. analyt. Chemie*, 1925, t. 64, p. 28.

(1) *Archiv für Pharmacie*, t. 252, p. 161; *Analyst*, t. 39, p. 419.

(2) *Annales de Chimie analytique*, t. 23, 1918, p. 25.



puis tout le liquide, prennent une splendide coloration violette intense, beaucoup plus visible que la coloration rouge obtenue par les réactifs réducteurs ou le vert fugace de la réaction à la codéine. L'aspidospermine ne donne aucune réaction avec l'acide sulfurique pur et exempt de sélénium; si l'acide renferme un oxydant ( $\text{ClO}^3\text{K}$  ou  $\text{PbO}^2$ ) on obtient une coloration rouge qui ne peut pas être confondue avec la coloration violette produite par le sélénium.

*Arsenic.* — Graire (*loc. cit.*) recommande le procédé indiqué dans le *Vade mecum* de Lunge.

J. B. Peregrin (1) a comparé cette méthode au procédé pondéral classique. Il a constaté que la première donne des chiffres plutôt un peu faibles, mais une fois le coefficient de réduction établi, les résultats sont très satisfaisants.

M. J. Gribier (2) a proposé une méthode qui repose sur une réaction indiquée en 1874 par Moyençon et Bergeret et qui consiste à faire agir l'hydrogène arsénié sur un papier au chlorure mercurique. L'originalité de la modification proposée par Gribier réside dans le fait que le papier est développé au moyen d'une solution d'iodure de potassium après le traitement précédent. La teinte obtenue ainsi est très stable et la sensibilité très notablement accrue par ce développement.

Pour éviter l'intervention de corps pouvant agir sur le papier, hydrogène sulfuré ou phosphoré par exemple, la solution dans laquelle on doit rechercher l'arsenic est traitée préalablement par le permanganate de potasse dont l'excès est détruit par quelques gouttes d'eau oxygénée.

A. A. Kohr (3) a indiqué des procédés rapides pour doser l'acide arsénieux et l'acide arsénique dans l'acide sulfurique brut.

1° Arsenic à l'état de  $\text{As}^2\text{O}^3$ . 20 gr. d'acide sont dilués avec un peu d'eau, neutralisés avec une solution saturée de carbonate de soude jusqu'à coloration rose faible et additionnés de 2 gr. de bicarbonate de soude en poudre. Le liquide est dilué à 250 cc. avec de l'eau et titré avec l'iode 0.1 N en présence d'amidon. On fait en même temps un essai à blanc avec les réactifs employés.

(1) *Annales de Chimie analytique*, t. 22, 1917, p. 24.

(2) *Société de Pharmacie*, 6 juillet 1921.

(3) *Pharm. Wekblad*, 1921, p. 194.

2° Arsenic à l'état de  $\text{As}^2\text{O}^5$ . On chauffe pendant 1 heure à  $105-110^\circ$  dans un becher 20 gr. d'acide; après refroidissement, on dilue avec un peu d'eau, et l'on neutralise avec une solution de carbonate de soude jusqu'à faible réaction alcaline; on fait bouillir, on filtre et on lave. On ajoute au filtrat 3 gr. de bicarbonate de soude, puis lentement, en agitant, 150 cc. d'acide chlorhydrique fort et finalement 1 gr. d'iodure de potassium; après 5 minutes, l'iode mis en liberté est titré par l'hyposulfite 0.1 N.

La réaction  $\text{AsO}^3\text{H}^3 + \text{I}^2 + \text{H}^2\text{O} \rightleftharpoons \text{AsO}^4\text{H}^3 + 2 \text{IH}$  s'effectue de gauche à droite quand la concentration en ions H est faible ou qu'il n'y a en présence que des ions OH; l'excès de bicarbonate ne gêne pas. En présence de beaucoup de ClH la réaction s'effectue de droite à gauche. Elle est quantitative dans les deux cas. Les sels de cuivre ne gênent pas le dosage de l'arsenic à l'état de  $\text{As}^2\text{O}^5$ ; habituellement la quantité de cuivre est si faible qu'elle peut être négligée. En cas de grande quantité on le dose et l'on compte qu'une molécule de Cu libère une molécule de  $\text{I}^2$  du IK. Les autres corps gênants sont éliminés au cours du dosage: les acides nitrique et nitreux par le chauffage; le fer par  $\text{CO}^3\text{Na}^2$ .

### Résidus du grillage du mineral

J. B. Pérégrin (1) a examiné la méthode rapide de Lunge pour le dosage du soufre des sulfures dans les résidus de pyrites et de blends (attaque à sec et au rouge par le bicarbonate de soude, dissolution et titrage alcalimétrique de la solution). Il a trouvé que, d'une manière générale, cette méthode donne des résultats sensiblement moins élevés que l'attaque classique à l'eau régale; d'après une moyenne de plus de 2.000 essais on trouve par exemple  $1/4$  à  $1/3$  en plus. Cet écart est à peu près constant. Cette méthode rapide est satisfaisante pour un contrôle de fabrication.

---

(1) *Annales de Chimie analytique*, t. 22, 1917, p. 26.

## COMPLEMENT

Depuis le début de la publication de cette étude il est paru encore un certain nombre de travaux intéressants et des perfectionnements nouveaux se sont faits jour. Nous croyons utile de les résumer rapidement afin que cet exposé soit aussi complet que possible et renseigne sur l'évolution de la fabrication de l'acide sulfurique jusqu'à la fin de l'année 1926.

Il est à peine besoin de rappeler que tout ce qui concerne la production du gaz sulfureux s'applique aussi bien au procédé de contact qu'au procédé des chambres de plomb.

On a d'ailleurs pu se rendre compte que les perfectionnements apportés au procédé des chambres de plomb l'ont mis, comme nous le disions dans notre avant-propos, en mesure de concurrencer efficacement le procédé de contact dans beaucoup de cas. Il faut bien reconnaître d'ailleurs que l'intérêt porté, aussi bien dans l'enseignement que dans le public et la presse technique au procédé de contact était dû au moins autant à sa nouveauté relative qu'à son intérêt propre; il s'y ajoutait une sorte d'engouement dû à sa simplicité qui au fond n'est qu'apparente et au prestige quelque peu mystique dont jouit encore tout procédé qui se réclame de la catalyse.

En fait, depuis la guerre, le développement de la production de l'acide sulfurique s'est fait pour la plus grande partie par le procédé des chambres de plomb; et s'il en est ainsi c'est que pour les acides jusqu'à la concentration de 92.5 % son économie est supérieure à celle du procédé de contact.

### SOURCES DE SOUFRE

Productions de soufre en tonnes :

Années	Etats-Unis	Sicile
—	—	—
1924	1.220.560	241.000
1925	1.409.240	203.000

Prix du soufre :

1923-1924 :	14 à 15 \$	départ mine
1925	18 à 19	—
1926	17	—

H.-C. Lint (1) a fait un exposé complet de l'état actuel de l'industrie du soufre et de ses perspectives de développement. Mc. Dowell (2) a traité le même sujet.

(1) *Chem. Met. Eng.*, mars 1925.

(2) *Chem. Met. Eng.*, mai 1926.

La production d'acide sulfurique aux Etats-Unis (6 à 7 millions de tonnes pour 214 usines) dans ces dernières années a été assurée pour les 2/3 par le soufre, pour 1/6 par les pyrites et pour le reste par des gaz sulfureux provenant de diverses opérations métallurgiques. La consommation de pyrites a été ainsi ramenée à moins de 500.000 tonnes.

Cependant les Etats-Unis importent encore un peu d'acide sulfurique; environ 17.000 tonnes pour les sept mois se terminant au 31 mars 1926.

La France possède 87 fabriques d'acide sulfurique et tient le quatrième rang de la production après l'Amérique; l'Allemagne et l'Angleterre. On y a traité en 1923, 270.000 tonnes de pyrites de Saint-Bel, 425.000 d'Espagne, 5.600 du Portugal et 25.000 de Norvège (1).

La production d'acide sulfurique de 1924 a été de 1.550.000 tonnes et en 1925, 1.610.000 tonnes (2).

D'après sir Max Muspratt (3), président de la United Alkali Co, il y a en Angleterre 120 fabriques d'acide sulfurique qui produisent environ 848.000 tonnes d'acide soit, d'après le *Chemical Trade Journal*, 78 % du tonnage d'avant-guerre.

L'Allemagne aurait produit (4) 1.040.000 tonnes en 1922, représentant 70 % de la production d'avant-guerre des mêmes usines.

Production mondiale de pyrites (5) en 1.000 tonnes :

	1913	1921
Espagne .....	3.119.0	2.563.7
Norvège .....	434.2	227.4
Portugal .....	428.9	201.1
Etats-Unis .....	341.3	157.1
Italie .....	312.2	440.7
France .....	306.2	169.2
Allemagne .....	224.7	—
Autres pays.....	549.5	940.4
Production totale.....	5.716.0	4.700.0

La production d'acide sulfurique par les blends augmente

(1) *Die Chemische Industrie*, 1926, n° 1, p. 14.

(2) *Die Chemische Industrie*, 1926, n° 23, p. 493.

(3) *Die Chemische Industrie*, 1926, n° 29, p. 859.

(4) *Die Chemische Industrie*, 1925, n° 49, p. 846.

(5) D'après *Chambers of Commerce Atlas*, 1925.

rapidement en Angleterre; en 1924 la Sulphide Corporation a produit 10.630 tonnes par cette matière première; on compte arriver à 100.000 tonnes (1). L'emploi des pyrites est en régression; 46 % en 1925 au lieu de 88 % en 1914. Sur la production totale d'acide sulfurique 24 % proviennent du soufre, 23,8 % des masses d'épuration et 5,6 % de l'industrie du cuivre et du zinc (2).

La production allemande d'acide sulfurique a été indiquée comme suit dans l'annuaire statistique de 1925 (3).

	1921	1922
Usines .....	68	67
Consommations en 1.000 tonnes:		
Pyrites .....	700	799
Blendes .....	73	82
Autres minerais.....	95	83
Autres matières premières sulfurées....	25	58
Productions en 1.000 tonnes:		
Acide sulfurique monohydraté.....	862	1.040
Résidus de pyrites et d'autres minerais.	580	659
Blendes grillées.....	64	74

Aux minerais offerts jusqu'ici aux fabricants d'acide sulfurique est venu s'ajouter la pyrite de Chypre dont un gisement assez puissant est exploité à Scouriotissa par une société américaine, la Cyprus Mines Corporation; en voici une analyse (4) :

Soufre .....	50.9 %
Fer .....	44.7
Cuivre .....	1.5 à 2.0
Silice .....	0.81
Aluminium .....	0.71
Chaux .....	0.22
Magnésie .....	0.16
Manganèse .....	0.01
Arsenic .....	0.018
Argent .....	0.012
Plomb .....	Traces
Zinc .....	Traces
Gangue .....	1.342

(1) *Die Chemische Industrie*, 1925, n° 77 p. 107.

(2) *Die Chemische Industrie*, 1926, n° 23, p. 486.

(3) W. J. Müller, *Zetts. f. angew. Chemie*, 1926, n° 37, p. 1101.

(4) D'après les indications de la Metallgesellschaft. M. Ilgner, *Die Rohstoffversorgung der Deutsche Schwefelsäure Industrie*, 1923.

Eustis de la Virginia Smelting Co (1) a mis sur le marché des pyrites pratiquement pures provenant de la flottation des résidus d'une usine productrice de cuivre. Ce produit titre 49 à 50 % de soufre et se présente en grains très fins. On peut obtenir ainsi une pyrite ne contenant que 2 % de matières étrangères.

Un accord a été conclu (2) entre la Société Norvégienne Orkla et la Société du Rio-Tinto relativement aux ventes de pyrites; la Rio-Tinto garantit un chiffre minimum d'exportation à l'Orkla dont la production annuelle est d'environ 200.000 t.

La Société Montecatini, bien que productrice de pyrites, a équipé sa nouvelle usine de Sinigo pour produire l'acide sulfurique par le soufre; les gaz plus riches de cette combustion permettraient d'augmenter le travail des chambres de plomb.

W. Heyer a donné (3) une description très détaillée de l'installation de chambres de plomb réalisée à la Friedrichshütte, à Tarnowitz (Haute-Silésie), pour utiliser à la fabrication de l'acide sulfurique les gaz provenant du traitement des minerais de plomb par le procédé Hurtington-Heberlein. Ces gaz de composition très variable suivant la période de l'opération métallurgique (de 4 à 13 % SO<sup>2</sup>), moyennés par le décalage de la marche de quatre convertisseurs sont livrés à la fabrication de l'acide sulfurique à une teneur de 4,8-5,0 % SO<sup>2</sup>, à une température de 290-320° C. et avec une teneur en eau d'environ 100 grs par m<sup>3</sup>. Nous reviendrons par la suite sur les particularités de marche des chambres avec ces gaz. Notons dès maintenant que le procédé des chambres a été jugé plus apte à leur utilisation que le procédé de contact.

H. Molitor (4) a étudié les ressources en gypse de l'Allemagne dans la région de la Moselle.

D'après W. J. Müller (5) si l'on fabriquait en Allemagne par le gypse la même quantité d'acide sulfurique qu'en 1913, soit 1.700.000 t., on aurait une production secondaire de ciment correspondant au cinquième de la production actuelle. Müller donne aussi des indications sur la répartition des ressources de l'Allemagne en sulfate de calcium.

Ce mode de fabrication aurait été repris aux usines Bayer à Leverkusen (6).

---

(1) *Chem. and Met. Eng.*, 15-12-1924.

(2) *Central News*, août 1926.

(3) *Metall. u. Erz.*, 1925, f. 18, p. 439.

(4) *Kunstdünger und Leimindustrie*, 8-9-1925.

(5) *Zeitschrift f. angew. Chemie*, 1925, n° 37, p. 794.

(6) *Chemiker Zeit.*, 1926, n° 35, p. 375.

## SOURCES D'AZOTE NITRIQUE

L'emploi de l'ammoniac brûlé en oxydes de l'azote par un catalyseur convenable pour alimenter directement les chambres de plomb se répand de plus en plus.

En outre des appareils Carmicael on trouve maintenant dans le commerce des appareils Frank et Caro construits par la Bamag qui peuvent brûler 30 à 35 kgr. d'ammoniac par jour. La fig. 148 représente un appareil complet pour traitement d'eau ammoniacale avec gazomètre; cet organe est en fait inutile pour les installations d'alimentation des chambres.

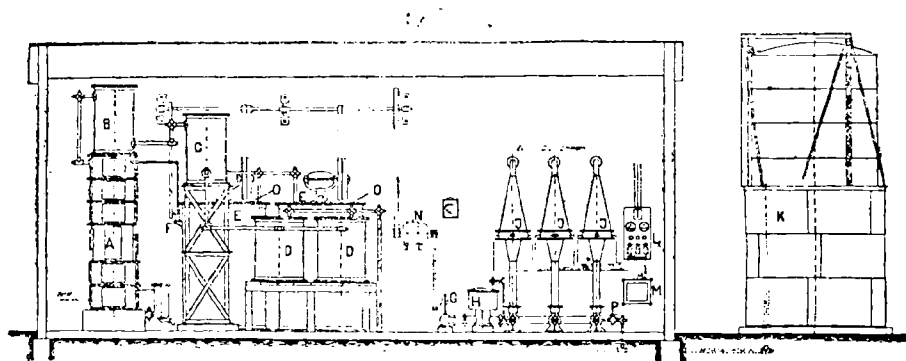


Fig. 148. — Appareillage Frank-Caro construit par la Bamag pour l'alimentation des chambres en oxydes nitreux provenant de combustion d'ammoniac

## PRODUCTION DE L'ACIDE SULFUREUX

### 1° Par le soufre

L'appareil A. T. Prentice (E. P. 197.845 du 9.6.1922) est un type de four dont la chambre de combustion primaire est entourée d'une carneau dans lequel s'achève la combustion. Ce carneau est lui-même entouré d'autres où se réchauffe l'air primaire et secondaire. La chambre de combustion comporte deux étages de grilles.

Dans le four C. S. Smison (E. P. 202.078 du 22.5.1922) les carneaux sont construits de telle façon que les gaz sont maintenus en contact avec les parois et la sole de la chambre de combustion puis dirigés sous cette sole dans un carneau en chicane et enfin dans le collecteur.

Dans le four Houseman (E. P. 205.244 du 19.6.1922) l'anhydride sulfureux est produit par la combustion d'une mince pellicule de soufre dans l'oxygène et réalisée de façon que cette

pellicule soit maintenue en contact avec les gaz après avoir dépassé le point d'arrivées de l'oxygène, la chaleur étant éliminée de manière à éviter la production de vapeur de soufre. L'appareil se compose (fig. 149) d'un tambour A, qui tourne en plongeant dans le soufre en fusion D contenu dans l'auge C en ne laissant à la partie supérieure qu'un espace assez étroit  $x$ . L'oxygène arrive par les tuyaux  $C_2$  et s'échappe par une fente ou une

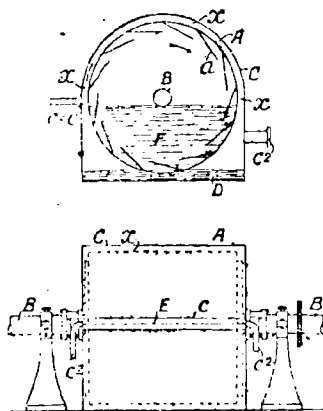


Fig. 149. — Forces à soufre Houseman

série de trous E, le tube d'arrivée étant revêtu d'une enveloppe C. On introduit dans le tambour de l'eau de refroidissement F; la vapeur d'eau qui se dégage s'échappe par le tube B. L'anhydride sulfureux est évacué par le tuyau  $C_2$ . La vitesse de rotation du tambour est réglée de telle sorte que la pellicule de soufre soit juste brûlée lorsqu'on atteint à nouveau le soufre liquide.

Le four Metallbank et Metall G. et H. Wittenberg a été perfectionné (D. R. P. 402.265 du 1.2.1923). Un dispositif permet de prélever une partie du gaz de combustion pour les utiliser à des chauffages, en premier lieu à fondre le soufre. L'essentiel de cette nouveauté est de pouvoir faire ainsi des chauffages réglables dans des limites déterminées de température.

L. F. Pollain (B. F. 578.153 du 6.3.1924) dispose dans le caisson du four des chicanes ou des cloisons entre lesquelles l'air additionnel circule et se réchauffe. De plus on fait également de la récupération de chaleur avec le mélange de gaz primaire et d'air secondaire par la couche de soufre en combustion.



G. A. Smy (1) recommande le four rotatif Newton-Chambers qui paraît identique au four de la Glens-Falls.

W. J. Petit (B. F. 580.551 du 22.4.1924) revendique une disposition où on produit la combustion du soufre hors de l'endroit où la masse de soufre est fondue. Le soufre liquéfié dans une cuve chauffée par la combustion tombe en pluie dans une chambre où on introduit l'air comburant réchauffé par les gaz de la combustion.

J. C. Boertlein (Br. Can. 263.599 du 17.8.1926, E. P. 240.801 du 19.8.1925) utilise également la chaleur des gaz de combustion pour fondre le soufre et alimenter le brûleur où se produit le gaz sulfureux.

Les appareils Clayton (B. F. 568.420 du 6.7.1923) (2) sont plus spécialement destinés à la production de petites quantités de gaz sulfureux pour des buts de blanchiment ou de désinfection.

Les Raffineries internationales de soufre (B. F. 607.632 du 17.3.1925) assurent l'alimentation du four à soufre en laissant tomber celui-ci par gravité sur le passage des gaz chauds dont la chaleur provoque la fusion continue du soufre solide. Celui-ci est contenu dans une trémie et la vitesse d'alimentation est réglée par l'agencement, à la base de la trémie, de deux tubes concentriques dont l'un est fixe et l'autre mobile; ce dernier coulissant dans le premier, règle la hauteur du cône d'éboulement sur la dalle et par suite le débit de la trémie.

Mentionnons encore le procédé C. S. Robinson (E. P. 238.621 du 23.5.1924) pour la combustion du soufre sous pression et celui de J. C. Zeisberg (U. S. P. 1.545.381 du 7.7.1925) pour un brûleur assurant la combustion avec la quantité d'air théorique.

## 2° Par des sulfures métalliques

The Complexes Ores Recoveries Comp. a fait breveter D. R. P. 434.948 du 2.2.1922, publié en 1926), un procédé de grillage sulfatisant caractérisé par la réalisation d'une marche parallèle des matières solides et des gaz au début du processus de grillage dans la zone où les sulfures commencent à se décomposer. On tend ainsi à former rapidement une plus grande quan-

(1) *Chem. Eng. Group.*, 1925, p. 1 et *Chem. & Industry*, 3 juillet 1925, p. 311 T.

(2) Voir *TIBA*, juillet 1925, p. 735.

tité d'oxydes qui transforment rapidement  $\text{SO}^2$  en  $\text{SO}^3$ . Il faut qu'en cet endroit il y ait une quantité suffisante d'oxygène. On arriverait ainsi à avoir 10 à 30 % du soufre du gaz sous forme de  $\text{SO}^3$  au lieu de 1-2 % lorsque le grillage se fait en contre-courant. On réaliserait en une seule phase la décomposition des sulfures et la sulfatation. Le procédé s'applique aux minerais sulfurés de fer qui contiennent au moins l'un des métaux Cu, Pb, Zn.

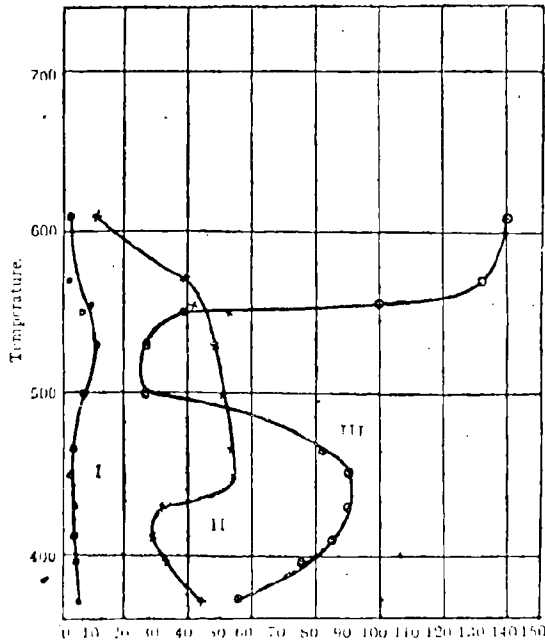


Fig. 150. — Pressions de  $\text{O}^2$  (I),  $\text{SO}^2$  (II),  $\text{SO}^3$  (III), sur la pyrite chauffée en présence d'air, en mm. D'après F. C. Thompson et N. Tillig.

F. C. Thompson et N. Tillig (1) ont étudié la désulfuration des minerais contenant de la pyrite sous l'action de divers gaz : air, air saturé d'humidité, vapeur d'eau,  $\text{CO}^2$ , CO,  $\text{H}^2$ , gaz de houille. Au point de vue qui nous intéresse il faut retenir la détermination de la tension de  $\text{SO}^2$ ,  $\text{SO}^3$  et  $\text{O}^2$  pendant l'oxydation de la pyrite de fer. Un volume connu d'air était introduit sur la pyrite chauffée à une température connue et les quantités de  $\text{SO}^2$  et  $\text{SO}^3$  étaient déterminées par absorption; l'analyse du gaz résiduel donnait l'oxygène. Les résultats sont représentés dans le graphique de la figure 150.

(1) *Chemistry & Industry*, 1924, T. 43, p. 37 T.

V. Tafet et E. Grenlich (1) ont constaté que lors du grillage de la chalcopryrite dans l'air sec, le sulfate de cuivre commence à se former à une température moyenne de 350° pour l'atmosphère de grillage; cette formation passe par un maximum à 550°, avec 60 % du cuivre transformé en sulfate; à cette température commence la décomposition en sulfate basique et de 650 à 700° se produit la décomposition en CuO et SO<sup>3</sup>; cette décomposition est terminée à 700°. La solubilité du cuivre dans ClH à 1 % commencée à 300-350°, atteint son maximum à 600°, température à laquelle tout le cuivre est dissous. A partir de cette température, il commence à se former de la ferrite difficilement soluble et du Cu<sup>2</sup>O.

La production de sulfate de fer commence à 300°, passe par un maximum à 400°, température à partir de laquelle il commence à se décomposer lentement, puis plus rapidement, pour l'être entièrement à 600°.

On a pu démontrer la présence de (SO<sup>4</sup>)<sup>3</sup> Fe<sup>2</sup> en teneurs irrégulières entre 400 et 650°.

A. E. Makowecki et K. N. Schabalin (2) ont aussi étudié la sulfatation des pyrites brûlées par l'action des gaz de grillage; ils ont trouvé que la température la plus favorable à la formation du sulfate de cuivre est 600-640° et que la sulfatation augmente avec la proportion d'acide sulfureux.

J. Baumann (3) a calculé la température théorique de combustion de la pyrite et de la blende dans les conditions de la pratique industrielle. Prenant pour bases, de la pyrite à 10 % de silice et 48 % de soufre, la combustion avec un excès d'air tel que l'on ait encore 6.5 % d'oxygène dans le gaz de queue des chambres, il arrive à une température de combustion de 1.216° C. Son calcul admet que la combinaison S Fe + S = S<sup>2</sup>Fe se fait sans dégagement de chaleur. Fr. de Rudder et M. Ferrer (4) ont fait observer que cela est inexact; en fait, cette combinaison dégage, suivant les auteurs, 18.513 ou 18.611 calories. De sorte que la température de combustion indiquée par Baumann est légèrement trop forte. La dissociation du S<sup>2</sup>Fe est la première phase du processus du grillage. Les pyrites à demi grillées contiennent de grandes quantités de S Fe. La tension de dissociation atteint 760 m/m de mercure à une température de 689° C.

(1) *Metall u. Erz.*, 1924, T. 21, p. 517.

(2) *Russian J. Chem. Ind.*, 1925, f. 3, p. 21.

(3) *Chemiker Zeit.*, 1925, n° 152, p. 1061.

(4) *Chemiker Zeit.*, 1926, n° 41-42, p. 251.

Pour la blende Baumann, part d'un minerai à 14 % de substances étrangères et 28.4 % de soufre, le gaz de queue ayant à peu près 6 % d'oxygène. Le calcul conduit à une température théorique de combustion de 1.234° C.

Ces chiffres sont, dans tous les cas, des valeurs maxima; en pratique, ils sont abaissés par le rayonnement, le grillage imparfait et les réactions secondaires.

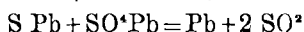
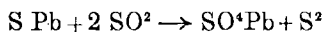
J. Milbauer et J. Tucek (1) ont apporté une contribution importante à l'étude du chimisme du grillage des sulfures et de quelques minerais. Ils ont étudié l'action de l'anhydride sulfureux à haute température sur divers sulfures artificiels et sur quelques minerais sulfurés.

Nous résumons les résultats qui nous intéressent.

*Sulfure de plomb.* — Le produit de la réaction contient :

	S Pb	SO <sup>4</sup> Pb	Pb	
	—	—	—	
à 500°	80,08	20,12	—	%
600°	42,71	53,58	4,01	—
700°	37,13	27,49	35,52	—
800°	Traces	4,68	94,98	—

Les deux réactions

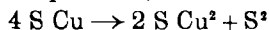


se produisent en même temps.

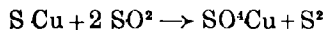
*Sulfure de cuivre.* — On a :

	SO <sup>4</sup> Cu	Cu	
	—	—	
à 500°	4,87	1,48	%
600°	4,72	6,84	—
700°	4,46	19,46	—
800°	2,30	29,24	—

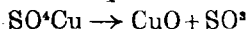
A haute température, à côté de la réaction



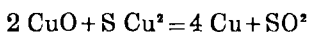
se produit aussi la réaction



qui donne du sulfate qui se décompose suivant :



et laisse se former du cuivre métal :



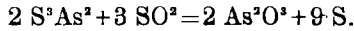
ou  $\text{SO}^4\text{Cu} + \text{S Cu}^2 \rightarrow 3 \text{Cu} + 2 \text{SO}^2$ .

(1) *Chemiker Zeit.*, 1926, n° 50, p. 323.

*Sulfure d'arsenic.* — On a :

à 300°	3,71 % As
400°	10,93 —

A basse température dans un courant d'anhydride sulfureux l'arsenic se volatilise; il se forme des mélanges à une teneur en arsenic supérieure à celle qui correspond à  $S^3As^2$ ; à 500° on trouve dans les produits volatilisés de l'acide arsénieux formé par la réaction

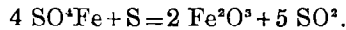
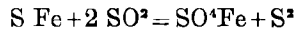


L'arsenic métallique se forme par la réaction du trioxyde avec l'anhydride sulfureux et se dissout dans l'excès de sulfure.

*Sulfure de fer.* — On a :

	SO <sup>4</sup> Fe	Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>
	—	—
à 500°	22,75	8,97 %
600°	19,84	39,35 —
700°	13,46	80,79 —
800°	—	99,63 —

Les réactions suivantes se produisent parallèlement :

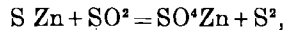


Le sulfate de fer commence à se décomposer à 590° C d'après R. Bradford.

*Sulfure de zinc.* — On a :

	SO <sup>4</sup> Zn	ZnO
	—	—
à 500°	10,18	— %
600°	15,40	7,73 —
700°	7,90	47,07 —
800°	3,80	64,67 —

A 500° on n'a que la réaction :

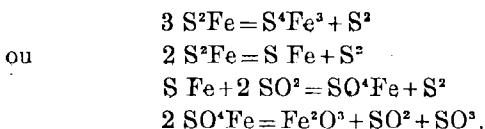


mais à plus haute température on trouve aussi du ZnO provenant du SO<sup>4</sup>Zn dans les produits de la décomposition.

*Pyrite.* — Minerai employé, Rio-Tinto à 52,91 % Fe, 42,64 % S, 0,18 % Sb; arsenic et silicate traces. Après 1 heure d'action de SO<sup>2</sup> on a :

à 500°	un produit contenant	0,77 %	SO <sup>4</sup> Fe
600°	—	1,60	—
700°	—	1,12	—
800°	—	0,82	—

Une série de réactions se poursuivent parallèlement. La pyrite se dissocie à haute température :



Il ne se forme qu'une faible quantité de sulfate et du soufre se volatilise.

*Galène.* — Le minerai contenait 86,41 % Pb et 13,31 % S avec des traces de fer.

On eut à 500°	18,22 %	SO <sup>4</sup> Pb		
600°	50,32	—	et 2,55 %	Pb
700°	26,54	—	35,14	—
800°	6,18	—	93,50	—

*Blende.* — On a employé des cristaux bien développés et transparents ;

à 500° dans un courant de SO <sup>2</sup> ,	pas de sulfate.			
600° après 1 heure	10,41 %	SO <sup>4</sup> Zn	et	5,61 % ZnO
700°	—	8,02	—	25,51 —
800°	—	4,25	—	45,32 —

En définitive les sulfures métalliques, sauf le sulfure de mercure, réagissent avec SO<sup>2</sup> suivant l'équation générale :



Certains donnent lieu à la formation de sulfates mais cette réaction commence dans des zones de température où les sulfates se décomposent déjà pour donner des oxydes.

G. F. Hüttig et P. Lürmann (1) ont fait une étude pour découvrir la raison exacte pour laquelle les dernières portions du soufre s'éliminent si difficilement dans le grillage des pyrites.

La quantité de ce soufre restant étant dans une très large mesure sous la dépendance de la qualité physique de la pyrite avant et pendant le processus, le praticien a tendance à l'attribuer à des inclusions mécaniques de sulfure de fer qui échappent à l'action des gaz de grillage pendant l'oxydation. Le scientifique approuve cette façon de voir parce que l'on ne peut expliquer, à l'aide de la règle des phases, s'appuyant sur les lois stœchiométriques l'existence constante d'au moins deux de ces phases (Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup> et S Fe) en équilibre ; un état gêné par des influences mécaniques lui paraît donc aussi vraisemblable.

(1) *Zetts. f. angew. Chemie*, 1926, n° 25, p. 759.

Les auteurs ont pu dans d'autres domaines faire des observations sur le comportement de résidus de ce genre qui sont fixés et difficiles à éliminer.

Si d'un corps de la composition BA (par exemple S Fe ou  $\text{SO}^3\text{FeO}$ ) on doit éliminer le composant B par transfert dans la phase gazeuse (par exemple S Fe  $\rightarrow$  Fe (solide) + S (gazeux) ou S Fe +  $\text{O}^2 \rightarrow$  Fe $^2\text{O}^3$  (solide) +  $\text{SO}^2$  (gazeux) ou  $\text{SO}^3\text{FeO} \rightarrow$  FeO (solide) +  $\text{SO}^2$  (gazeux) et si le phénomène peut en principe être représenté par le schéma BA (sol.)  $\rightarrow$  A (sol.) + B (gaz) — B pouvant passer dans la phase gazeuse à l'état libre ou chimiquement combiné, il se produit très souvent que les dernières portions de B à éliminer sont beaucoup plus solidement fixées que les autres. Cela reste incompréhensible si on applique rigoureusement l'équation de réaction représentant les rapports stœchiométriques. Ce phénomène a cependant été constaté dans des cas nombreux et on ne peut plus le confondre avec la conséquence d'une influence mécanique.

On a affaire à un corps unitaire homogène dont la composition se modifie continuellement par l'élimination de B de la constitution ABx vers le composant A totalement exempt de B. Dans ce sens on est autorisé à envisager la série de BxA à A comme une série de solutions solides. La température de décomposition s'élève d'autant plus que diminue la concentration de B dans A. S'appuyant sur les lois de l'osmose on a pu établir une équation qui reproduit ce comportement avec une bonne approximation et dans de larges limites.

Les essais de Hüttig et Lürmann démontrent que les dernières portions de soufre de la pyrite sont bien fixées de la façon indiquée ci-dessus et que les phénomènes du grillage dans les conditions les plus diverses sont bien justiciables de ces conceptions.

Les expériences ont été faites sur la pyrite à 700° en présence d'une phase gazeuse constituée par un mélange de  $\text{SO}^2$ ,  $\text{O}^2$ ,  $\text{SO}^3$  et la vérification de la réversibilité a été faite en opérant sur de l'oxyde de fer.

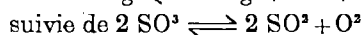
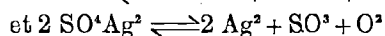
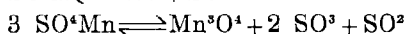
Schenck (1) a traité devant la Gesellschaft Deutscher Metallhütten u. Bergleute de la volatilité du sulfure de plomb et de sa tension de vapeur. Il a démontré par le système sulfate de plomb-oxyde de plomb l'existence de trois sulfates de plomb basiques. Les cinq corps oxygénés peuvent se transformer avec

(1) *Zeits. f. angew. Chemie*, 1926, n° 28, p. 667.

le sulfure de plomb en métal et anhydride sulfureux. Ces réactions se passent dans des conditions déterminées. Dans d'autres cas les sulfates se transforment avec le sulfure de plomb et anhydride sulfureux. Ils peuvent aussi réagir avec le plomb métal avec formation de sulfates basiques et d'anhydride sulfureux. Toutes les réactions sont réversibles. On peut concevoir 26 formes de réactions dont 13 équilibres entre trois corps de fond et l'atmosphère gazeuse, équilibres univariants, caractérisés par des tensions de réaction déterminées, dépendant d'une façon univoque de la température; de ces 13 courbes, 8 ou 9 sont accessibles à l'observation. Les phénomènes peuvent se représenter par des constructions dans l'espace dans lesquelles la composition du gaz en  $\text{SO}^2$  et vapeur de sulfure de plomb forme l'une des coordonnées et la température et la pression les deux autres.

Dans une E. P. N° 273.343 du 9.7.1925 relative à la décomposition des sulfates pour produire des oxydes métalliques et de l'anhydride sulfurique, R. Jacobson mentionne que le sulfate ferrique peut être décomposé à  $630^\circ$  sous un vide de 50 mm.

Mlle G. Marchal (1) a étudié les réactions du type :



sur les sulfates d'argent, de manganèse, de nickel, de cobalt, de cadmium, de béryllium et de magnésium jusqu'à la température de  $1.000^\circ$ .

**A. Fours à pyrites.** — Le four de Breitfeld Danek & Cie dénommé « Breitdanek » traite 5 à 12 tonnes de pyrites, normalement 8 à 9 t., 10 t. avec un fort tirage. Sa commande permet de faire varier la vitesse du tour de 24 à 42 secondes. Il comporte la possibilité d'élever ou de baisser l'arbre et les bras pour faire varier la couche de pyrites et l'espace de circulation du gaz; de faire des rentrées d'air à divers stades du grillage et d'obtenir des gaz très riches en  $\text{SO}^2$ . La surface de sole est de  $72 \text{ m}^2$ . (Fig. 151.)

Il a six soles et un séchoir; un bras par étage. Le refroidissement est fait par l'air soufflé à haute pression, chaque bras ayant sa circulation d'air indépendante et réglable. L'air sort chauffé à  $300^\circ$ . Les dents sont amovibles. L'actionnement du four exige 1 c.v., celui du ventilateur de réfrigération 1,8, soit au total 2,5 c.v. par four.

(1) *J. Chim. Phys.*, 1925, t. 22, p. 412.



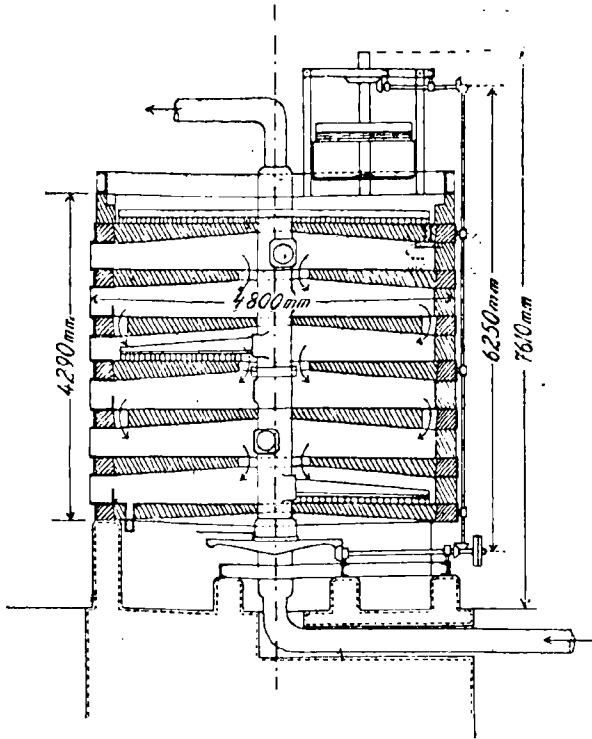


Fig. 151. — Four à pyrites Breiffeld Danek et Cie.

La distribution de la pyrite est faite par une boîte cylindrique fendue suivant une génératrice; deux bras descendants évacuent régulièrement une certaine quantité; le réglage de la distribution est complété par un râcleur porté par le bras de la première sole supérieure.

La Lurgi G. f. Chemie u. Huttenvesen a annoncé la création d'un nouveau type de grand four 1 C.7.3 refroidi à l'air et d'un très gros tonnage.

Farsotte (E. P. 123.741 du 26.10.1923) propose de griller la pyrite, la blende, la galène ou le speiss par pulvérisation dans un courant d'air. Le brûleur débouche dans une chambre de combustion en forme de tour étroite suivie d'une chambre annulaire où les parties brûlées les plus lourdes se déposent, puis d'une chambre de dépoussiérage.

Pour remédier à la détérioration rapide des dents en fonte des bras de râblage on tend à employer pour ces organes des

métaux spéciaux (1). On indique la Fahrite C.S., alliage fondu à haute teneur en chrome, employé dans les fours Wedge; la durée de service de ces dents passerait à plus de 5.000 heures. Information donnée par E. L. Malane, de la Shell Foundry C° et J. R. Barrett, de la Bethlehem Foundry Machine C°.

A. Zerkowitz (D. R. P. 415.849 du 13.11.1921) crée entre les soles des fours mécaniques des passages communs pour la matière en grillage et pour les gaz mais qui descendent vers la sole inférieure autant qu'il est possible pour ne pas gêner le travail des bras. On obtiendrait ainsi un meilleur régime des températures. Cela peut résulter de ce que la veine de gaz chauds au lieu de lécher l'intrados des voûtes est obligée de suivre un parcours plus rapproché de la matière en grillage sur les soles.

La Société de Vedrin (B. F. 406.373 du 31.9.1922) a modifié les dispositions de son four tubulaire. A l'entrée de la matière à griller la section est polygonale et libre; vient ensuite une séparation diamétrale puis quatre divisions radiales de sorte que les surfaces de grillage augmentent au fur et à mesure que la richesse en soufre de la matière en grillage diminue.

Le four Leggo (D. R. P. 415.719 du 8.2.1922) est de construction très ramassée et à soles superposées.

M. B., M., E., et E. Kauffmann (D. R. P. 406.163 du 5.9.1922) réalisent une circulation assez particulière du gaz dans le four. L'air passe en courant parallèle avec la matière à griller et la chaleur nécessaire à l'allumage du minerai qui entre froid est prise à la chaleur de réaction en excès par l'intermédiaire d'une cloison interne en matière bien conductrice, placée entre la zone de réaction et la zone d'allumage d'un four tournant tubulaire.

Bracq-Laurent (D. R. P. 403.565 du 14.2.1922; B. F. 614.155 du 7.4.1926; 616.412 du 20.5.1926) a perfectionné dans son four l'attaque de l'organe qui assure le mouvement de pelletage, le moteur étant placé sur une plate-forme rotative; le dispositif du démontage du bras est rendu plus facile et le refroidissement plus certain.

P. Parrish a publié (2) une étude assez complète de la combustion des matières sulfurées dans les fours à mains et mécaniques. Il a décrit les fours à soufre, à pyrite, à blende et à matières d'épuration. Nous en extrayons un schéma (fig. 152)

(1) *Chem. and Met. Eng.*, octobre 1926.

(2) *Journ. of the Soc. of Chem. Ind.*, 1925, Nos 27, 28, 29, p. 307, 321 et 368r

montrant le travail du râblage dans les fours Bracq-Laurent; le bras râbleur est représenté en C, le sens du travail étant celui de la flèche D. Le mouvement procède par périodes dans lesquelles sont décrites une série d'ellipses A B. Une suite de tranches ou de sillons est coupée dans la matière et est déplacée lentement vers la partie la plus basse du four.

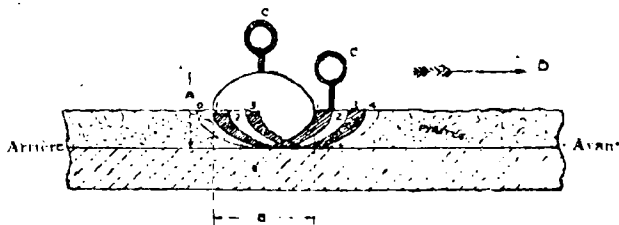


Fig. 152. — Travail du râblage dans les fours Bracq-Laurent.

La Erzröest G. et J. Walmrath (D. R. P. 368.275 du 11.9. 1920) revendiquent un mode de fixation des bras de fours à pyrites par un support annulaire prolongé et un boulon.

La Maschinenfab. Fr. Gröppel, Bochum, construit des fours à pyrite tubulaires rotatifs que C. P. Debuch (1) a décrit en détail; il y a deux types: l'un, pour 20 tonnes de pyrites, a 24 m. de longueur; l'autre, pour 10 tonnes, a 17 m. Ce genre de fours produit facilement des gaz riches en acide sulfureux et par la facilité du réglage de l'admission de l'air sur la longueur il se prête au grillage sulfatissant.

La Société minière et métallurgique de l'Orb (B. F. 587.623 du 28.12.1923) a observé que les minerais arsénio sulfurés grillés rapidement à l'air perdent au début du grillage la presque totalité de l'arsenic et à la fin seulement le soufre. On faisait toujours cette opération en deux temps: le premier grillage dans un four rotatif pour éliminer l'arsenic; le second grillage dans un four ordinaire. Le brevet revendique l'opération sur un seul four circulaire comprenant deux groupes de soles séparées. Deux soles supérieures servent au départ de l'arsenic; un dispositif distributeur permet au minerai de descendre mais s'oppose au passage du gaz. Le gaz arsenié et le gaz sulfureux sont collectés par des conduits indépendants. Le râblage des soles supérieures est plus rapide que celui des soles où se fait la combustion du soufre.

(1) *Der Papier Fabrikant*, t. 25, f. 24, du 12.6.1927.

La Chem. Fab. Kalk G. (D. R. P. 425.771 du 25.9.1924) a établi un appareil de distribution qui ressemble assez à celui des fours Wedge; la pyrite est poussée dans des godets fermés à leur partie inférieure par un clapet qui est ouvert périodiquement par le mouvement du four. Ce système prétend éviter les rentrées d'air et les échappements de gaz sulfureux.

La Metallbank & Metall. G. (B. F. 617.114 du 5.6.1926) propose de faire le grillage des pyrites en deux temps; on désulfure d'abord la pyrite brute en grains fins jusqu'à une certaine teneur dans un four de grillage et on termine après refroidissement et mouillage dans un appareillage semblable à l'appareil Dwight Lloyd avec addition éventuelle de gaz combustible et frittage simultané. On obtient ainsi directement des agglomérés. On peut envoyer les gaz du Dwight Lloyd dans les fours de premier grillage.

**B. Fours à blendes.** — Le développement de la métallurgie du zinc par électrolyse impose des méthodes nouvelles de grillage de la blende dont le but est d'amener dans le produit grillé le zinc sous forme soluble (sulfate) ou facile à solubiliser. Ce genre de grillage donne en général du gaz sulfureux plus pauvre et moins chaud dont le traitement, pour la fabrication de l'acide sulfurique, exige des conditions et une technique particulières. Les méthodes et les fours de grillage pour solubilisation ne sont pas encore, et à beaucoup près, stabilisés (1); les principaux facteurs qui interviennent sont: la composition du minerai, la finesse du broyage, le tirage sur le four, la vitesse de grillage, la température et le mode de chauffage.

On indique (2) qu'en Italie on obtient de blendes à 40-45 % de zinc, 20-25 % de soufre, 3-5 % de plomb, 20-30 % de silice, en grillant à 700°, une solubilisation de 95 % du métal; les gaz de grillage sont à 4-5 % de SO<sup>2</sup>; il s'agit de l'application des brevets Siemens et Stetzert-Laszsynski.

S. Rodling (Br. suédois 52.470 du 30-6-1920), incorpore à la blende des corps non agglutinants à la température à laquelle on travaille dans le four, par exemple du sable, des débris de creusets réfractaires, des déchets de sulfures.

---

(1) Thomas French, *Engin. & Mining Journ.*, 18.2.1922.

(2) *Chimie et Industrie*, 1926, mai, p. 842.

La Société Nouvelle des Etablissements Maguin (B. F. 572.714 du 3-1-1923) a établi un type de four (fig. 153) comportant un certain nombre de chambres de chauffage 2, 2', 2'' ou seulement une seule à la base, disposées entre deux soles successives. Le chauffage est obtenu au moyen d'un semi-gazogène 15; les gaz pénètrent en 2 où ils s'enflamment,

Le four Enke (E. P. 256.861 du 30-1-1926) est cylindrique et rotatif et constitué par plusieurs chambres de grillage disposées parallèlement à l'axe du four. Le minerai suit un

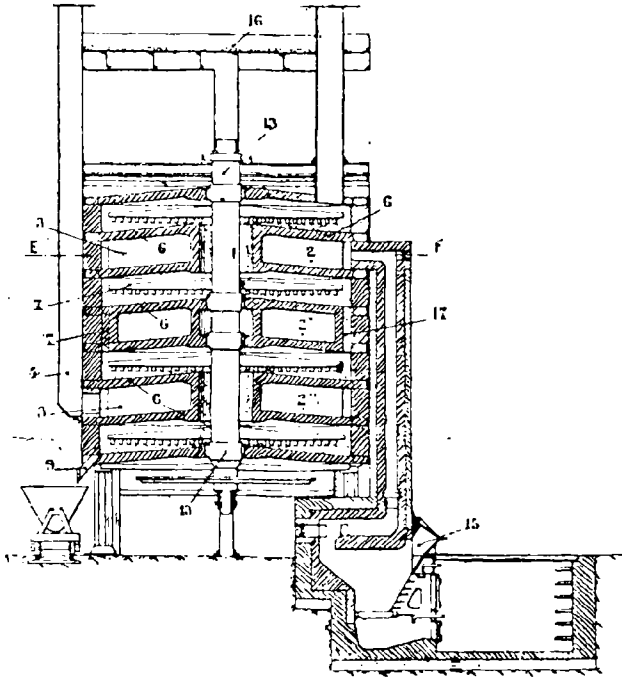


Fig. 153. — Four à blindes des Etablissements Maguin.

chemin en zig-zag et la chaleur dégagée par le premier grillage est utilisée au grillage final.

Le grillage des concentrés obtenus par flottation comporte des difficultés en raison de leur compacité. Fulon et Read (1), proposent de les brûler en suspension à la façon du charbon pulvérisé mais dans un four vertical et en direction ascendante.

(1) *Trans. Amer. Ind. Min. Met. Eng.*, octobre 1924.

Les entraînements étant importants, on sépare l'oxyde de zinc d'abord dans des chambres à chicanes, puis dans un précipiteur Cottrell. Ce système de grillage éviterait le chauffage auxiliaire.

G. A. Smy (1) donne les indications suivantes sur les résultats des fours Wedge-Ord. L'air de grillage arrive échauffé par les bras à 390°. Le gaz de la seconde sole contient 6,4 % de SO<sup>2</sup>, celui de la troisième 5,9, celui de la septième 4,1 %. La blende est grillée à 0,7-3,6 % de soufre.

J. Harris (même source) indique que le four est conduit par un seul homme, qu'il exige 108 m<sup>3</sup> d'eau de réfrigération par 24 heures et 12 CV pour son actionnement.

La Société de La Vieille Montagne (B. F. 63.436 du 9-3-1923) revendique le grillage de la blende en deux phases. Après un premier grillage aussi complet que possible on incor-

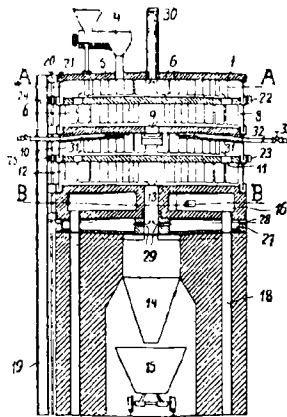


Fig. 15A.  
Four à blendés Balz.

pore du carbone à l'état de coke fin et on soumet à un deuxième grillage et combustion en amorçant par une source de chaleur extérieure et avec insufflation de gaz oxydant.

Buff a donné (2) un exposé très détaillé du travail de l'agglomération du minerai de zinc sur les tables Dwight et Lloyd à l'usine de Bartlesville de la National Zinc C<sup>o</sup>; il n'intéresse

(1) *Chem. Engin. Group.*, 1925, p. 1.

(2) *Eng. & Mining Journ.* du 8.8.1925.

la fabrication de l'acide sulfurique qu'au point de vue du réglage du premier grillage; la teneur en soufre laissée dans le minerai avant le supergrillage une fois fixée au point qui convient pour le fonctionnement correct des tables doit être très régulière, L'utilisation du gaz dégagé à la seconde phase du grillage n'est pas encore mise au point.

Le four Balz (D. R. P. 419.308 du 22-3-1924, 432.232 du 6-12-1925; B. F. 591.584 du 12-1-1925; U. S. P. 1.603.442 du 21-3-1924) (fig. 154) est une modification du four de Spirlet caractérisée parce qu'une partie de l'air entre dans le four par l'orifice de sortie du minerai grillé 13 en passant par une chambre de chauffage 27; l'autre partie pénètre par des canaux 31 sous l'intrados de la voûte et près de l'ouverture centrale 9. Cette partie du four menacée de surchauffe est ainsi refroidie et on évite l'agglomération et le frittage de la blende; le résidu est mieux grillé. La température est régulière dans toutes les parties du four et la durée du four lui-même est prolongée. L'air secondaire peut être de plus introduit du haut vers le bas et en passant par un tamis qui lui donne la direction convenable.

P. Ophüls (1) a exposé la méthode de grillage en deux temps appliquée en Australie et dont nous avons déjà parlé. W. Jackson et J. Mellersh ont aussi breveté ce procédé (E. P. 254.389 du 1-4-1926).

Harvey et Nettle (2) ont exposé les difficultés du grillage des concentrés australiens; ils recommandent de procéder toutes les semaines à un nettoyage complet des conduits de gaz, glover et ventilateur.

### 3° Par les sulfates alcalino-ferreux

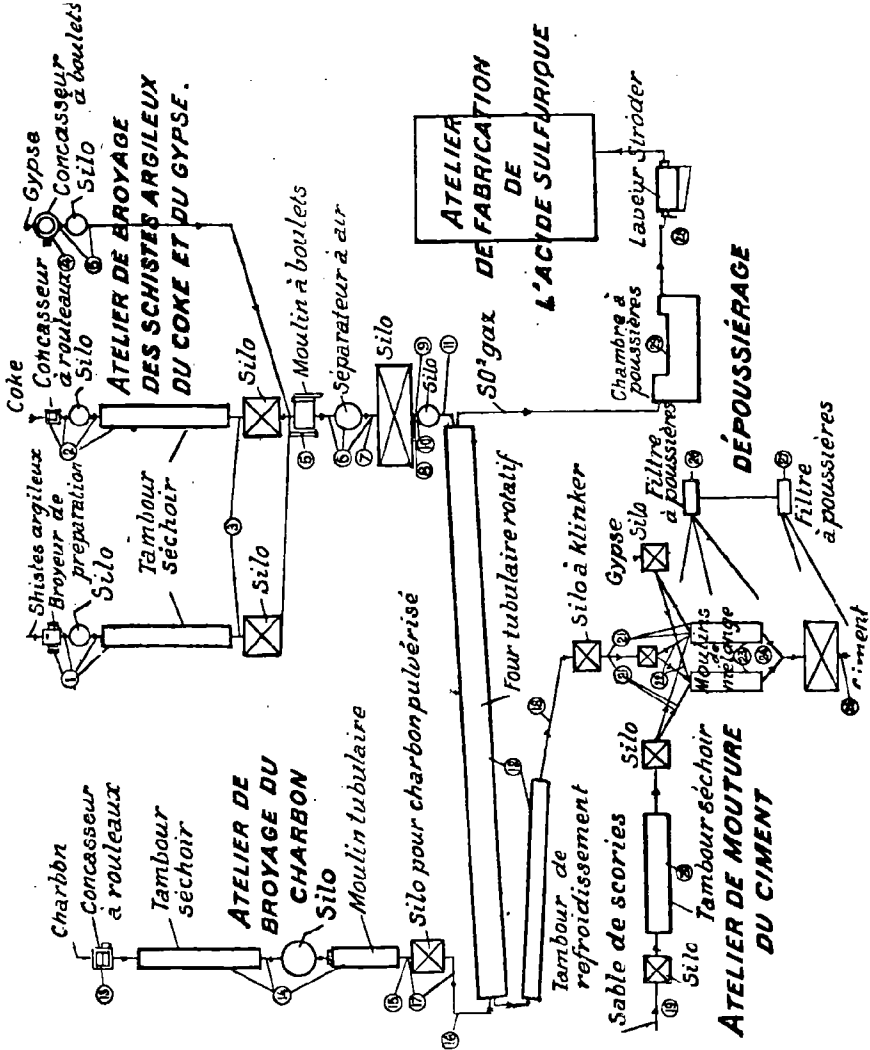
Budnikov et Vagnesenski (3) ont étudié la décomposition du sulfate de calcium par différents gaz en présence de certains corps que l'on considère comme des catalyseurs tels que la silice et le charbon de bois; les gaz étaient l'oxyde de carbone, la vapeur d'eau, l'oxychlorure de carbone, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, l'ammoniaque, le chlore, le kerosène, l'acide carbonique et l'anhydride sulfureux, l'oxysulfure de carbone.

---

(1) *Journ. of the Soc. of Chem. Ind.*, 1925, Nos 27, 28, 29, p. 307, 321 et 3687

(2) *Proc. Austr. Inst. Min. Metal.*, 1926, t. 63, p. 47.

(3) *J. russ. Phys. Chem. Soc.*, t. 56, 1925. *Chem. Ztg*, 1925, p. 430.



(D'après Zeits. f. Angew. Chemie.)

Fig. 155. — Schéma de la fabrication de l'acide sulfurique et du ciment par le gypse



La Rhenania (D. R. P. 391.602 du 9-8-1919 ; 391.603 du 6-1-1920 ; E. P. 244.078 du 2-11-1924) a continué ses recherches sur l'action du fer et de la silice dans la décomposition du sulfate de chaux.

Wolf J. Müller (1) a fait un exposé général du procédé au gypse et indiqué que le point de départ des études, à Leverkusen a été l'observation de O. Schott d'après laquelle la température nécessaire à la décomposition est notablement abaissée par l'addition de carbone. La réaction :  $\text{SO}^4\text{Ca} = \text{CaO} + \text{SO}^2 + \text{O} - 116,36\text{C}$  exige une température de  $1.590^\circ$  environ, alors que :  $\text{SO}^4\text{Ca} + \text{C} = \text{CaO} + \text{SO}^2 + \text{CO} - 87,36\text{C}$  exige environ  $900^\circ \text{C}$ .

Les essais ont montré que : 1° Pour obtenir du gaz sulfureux suffisamment concentré le mélange doit être introduit sec dans le four. 2° L'allure du four doit être faiblement oxydante ; à la marche réductrice il apparaît de l'oxysulfure de carbone dans le gaz et du sulfure de calcium dans les clinkers.

3° La teneur en carbone indiquée par l'équation théorique n'est pas correcte pour un four en marche réglée ; la réduction est trop forte et le sulfure de calcium provoque des fusions au lieu de la formation de clinkers. La pratique a montré qu'il faut s'en tenir à la moitié de la quantité théorique de carbone et marcher avec un petit excès d'oxygène. Ce procédé fait l'objet du D. R. P. 300.849. Il est appliqué à Leverkusen sur deux fours traitant par jour 200 tonnes de mélange, ayant 50 m. de longueur et 2,50 m. de diamètre. Le schéma de la fabrication est donné dans la fig. 155. La préparation des matières se fait dans les appareils 1, 2 et 4 où ils subissent un broyage préalable avant de se réunir dans un moulin à boulets 5 où le broyage est terminé ; le blutage est réglé par le séparateur à vent 6 ; le produit broyé est accumulé dans des silos. Le chauffage du tube se fait au charbon pulvérisé préparé dans les broyeurs 13 et 14 et mis en silo avant d'être soufflé par la canalisation 16.

Le gaz sulfureux produit par le four passe dans une chambre à poussières 29, puis dans un laveur Stroeder 28 avant d'arriver à l'atelier de fabrication de l'acide sulfurique.

Le produit solide de la réaction évacué du four est refroidi dans un tambour 12 avant d'être évacué au silo à clinkers. Il

---

(1) *Zeits. f. Angew. Chemie*, 1926, p. 169.

en est repris pour être envoyé au broyage à ciment où il reçoit des ajoutes convenables pour en régler la qualité.

La capacité mensuelle de l'installation de Leverkusen serait de 3.000 t. de clinkers et 2.800 t. d'anhydride sulfurique.

A. Schaarschmidt (1) a rapporté des résultats d'essais de réduction de la wanthoffite ( $\text{SO}^4\text{Mg} \cdot 3 \text{SO}^4 \text{Na}^2$ ) effectués à la Concordia Chem. Fab. Stassfurt en employant une partie de minerai et un tiers de charbon anthraciteux. La fusion commence à 650° et la température est élevée lentement à 720°-750°. Les gaz dégagés sont relativement pauvres en  $\text{SO}^2$  mais contiennent beaucoup de  $\text{CO}^2$ ; la masse fondue contient 30-35 % de sulfure de sodium que l'on peut extraire à un état de pureté commercial.

F. G. Goetzmann (B. F. 596.423 du 3-4-1925) a proposé un procédé tout à fait analogue, la réaction étant faite à 1.400-1.500°, en partant d'un mélange de matières très finement pulvérisé et humecté.

B. Waeser (D. R. P. 405.458 du 26-3-1923) fond un mélange de sulfate de magnésium et de sulfure alcalino-terreux à l'abri de l'air; il se dégage de l'acide sulfureux; voir également le D. R. P. 400.422 du 24-2-1923. Le même auteur a refait (2) un historique sommaire des procédés aux sulfates et examiné d'autres sources d'acide sulfureux: laitiers de hauts fourneaux, gaz résiduaires.

#### 4° Par les masses d'épuration du gaz

P. Parrish (3) a décrit assez longuement le grillage des masses d'épuration dans les fours à mains et mécaniques.

B. Waeser (4) a exposé l'état actuel de l'utilisation des masses d'épuration pour la production de gaz sulfureux.

## PURIFICATION DES GAZ SULFUREUX

### Epuration physique

Gypse (5) a publié une étude générale sur les aérosols dans l'industrie; un aérosol est un système dispersé ou colloïdal dans lequel un solide ou un liquide se trouve à l'état très divisé; quoique ce terme s'applique plus particulièrement aux

(1) *Zeits. f. Angew. Chemie*, 1926, p. 687.

(2) *Chem. Metall. Z.*, t. 16, Nos 30, 32 et 34, p. 817, 875, 930.

(3) *Journ. of the Soc. of Chem. Ind.* Transactions 1915, p. 3137.

(4) *Chem. Metall. Z.*, 1926, t. 16, Nos 26 et 28, p. 705 et 761.

(5) *Journ. of the Soc. of Chem. Ind.*, 18.6 et 2.7.1926.

systèmes très dispersés tels que la fumée et les brouillards, on peut l'étendre aux brumes sèches et à des systèmes plus grossiers tels que les fines poussières et les systèmes pulvérolents qui se produisent inévitablement au cours de beaucoup d'opérations industrielles. Cet auteur a exposé les propriétés de ces systèmes dispersés, leur production, les causes et les moyens d'empêcher les explosions de poussières, l'action physiologique de certaines poussières et leurs effets sur la santé des ouvriers.

Le problème de la résolution des poussières prend de plus en plus d'importance dans toutes les industries; aussi voit-on surgir presque chaque jour une nouvelle invention ayant pour but leur séparation. On pourrait consacrer un volume à les décrire. La plupart ont pour but d'améliorer par des perfectionnements de détail les procédés anciens; il n'y a à vrai dire depuis que notre exposé a paru, aucun procédé particulièrement original qui se soit révélé. Nous nous bornerons à mentionner brièvement ceux qui nous paraissent intéressants.

### Dépoussiérage par les moyens mécaniques

La Metallbank et Metallg. G. (D. R. P. 419.558 du 23-10-1921) a proposé un ensemble de segments de tubes mis en mouvement transversalement par rapport au courant gazeux et de façon à le quitter périodiquement; pendant le temps que les tubes sont hors circuit ils sont lavés pour en éliminer les poussières.

Chance et Hunt (E. P. 252.271 du 24-2-1923) opèrent par choc du courant gazeux sur un disque tournant placé derrière un diaphragme; des couteaux râcleurs détachent les poussières qui se sont collées sur ces surfaces.

L. Fiechter (D. R. P. 418.008) filtre les gaz sur des filtres fixes ou mobiles dont le médium filtrant est constitué par une substance granuleuse, amiante ou quartz, qui peut être renouvelée à la main ou mécaniquement et être nettoyée avant d'être remise en service.

E. Diehl (Demande de D. R. P. 43.146) filtre aussi les gaz mais sur un réseau de fils tendus de façon que le courant gazeux leur imprime un mouvement vibratoire.

Kinami Manshn (B. F. 581.530 du 10-5-1924) veut combiner la filtration mécanique avec la précipitation électrique, les fils constituant le filtre étant connectés électriquement à une source de courant continu.

J. G. Schulz et H. J. M. Lorient (B. F. 596.156 du 4-7-1924) remplacent les rideaux par des paquets de chaînes reposant librement sur un support perforé ne laissant que des espaces libres très réduits.

### Dépoussiérage électrique

Depuis la publication du chapitre relatif à ce mode de séparation il a été pris ou demandé plus de 75 brevets ayant pour objet des dispositifs de perfectionnement. Siemens-Schuckert, Lurgi Apparatenbau, Metallbank et Metallg. G., Kirchoff, Elektrische Gasreinignug G., sont les noms qui reviennent le plus souvent dans ce catalogue d'inventions. On comprendra que nous ne puissions entreprendre ici l'analyse de tous ces brevets qui ne sont d'ailleurs relatifs qu'à des détails de l'appareillage. Aucune disposition essentielle n'a été proposée.

Nous signalerons comme nouveauté une méthode de précipitation de T. Uemoto (1) basée sur la décharge induite. L'appareil a deux caractéristiques intéressantes: 1° L'électrode est à bas potentiel. 2° Il fonctionne sans redresseur. La précipitation électrique des poussières constituant dans son ensemble une des applications de l'induction électrostatique, l'auteur explique ce phénomène en partant de la théorie de l'ionisation par choc. Cette explication permet de mieux comprendre quelques-uns des phénomènes d'induction tels que la charge superficielle, la charge résiduelle et la rupture des isolateurs. De plus elle permet de justifier qu'au point de vue isolement, il faut faire attention non seulement à la matière isolante elle-même, mais aussi à l'état des gaz ou liquides environnants. Pour ce qui est de la précipitation, les particules poussiéreuses sont soumises à la résultante des forces d'attraction et de répulsion entre leurs charges superficielles et celles de l'électrode. Par suite, lorsque la direction de cette résultante coïncide avec celle du courant gazeux, on peut obtenir les meilleurs résultats.

On lira avec intérêt un article d'Olivier Lodge (2) sur les méthodes employées dans les recherches ayant conduit à la précipitation électrique des poussières et aux autres applications pratiques réalisées par Cottrell.

G. Barrière (3) a étudié à Firminy un appareil d'essai de la Société de purification industrielle des gaz installé à la

(1) *Journal of the Institution of Electrical Engineers of Japan*, juillet 1926, n° 456, p. 725.

(2) *World Power* (ancien *Beama*), novembre 1925.

(3) *Rev. Metall.*, 1925, t. 22, p. 21.

suite d'un haut fourneau. Le rendement d'épuration a été de 94 % avec une dépense moyenne de 8,9 kw-seconde par m<sup>3</sup> de gaz. On a constaté dans ces essais l'importance de la protection des isolateurs contre l'humidité et les poussières, de la fixité du bon centrage des fils axiaux, de leur résistance à l'oxydation, du chauffage modéré des tubes épurateurs et de leur battage continu, du chauffage et de la vibration des fils axiaux.

Gruhl (1) dans un exposé général sur la purification électrique des gaz signale que dans la fabrication de l'acide sulfurique on peut, en soumettant à la précipitation électrique des gaz suffisamment refroidis, en séparer totalement l'acide arsénieux et obtenir d'une part cet acide presque pur et d'autre part de l'acide sulfurique exempt d'arsenic.

J. J. Jakosky (2) a exposé comment il survient parfois des radiations électromagnétiques par lesquelles est gênée la transmission des ondes radiales. Les études de la Western Précipitation Co et de la Research Corp., aux Etats-Unis, ont conduit à l'établissement d'un dispositif normal qui évite totalement les perturbations de ce genre. Des applications ont été faites avec succès entre autres dans les usines de la Magnolia Refining Co (Beaumont, Texas, récupération d'acide); de l'Alpha Portland Cement Co, Cementon N. Y.; United Verde Copper Co, Clarkdale, Arizona; Lodge Cottrell Ltd.

E. Zopf (3) a décrit de nouvelles applications de l'épuration électrique du gaz, mais sans donner de renseignements intéressants sur les dispositions des installations récentes.

H. Zschoke (B. F. 579.925 du 8-4-1924) décrit un nouveau type d'électrode de charge constitué par un petit tube métallique rigide qui entoure un fil ou un câble métallique tendu dans une position exactement centrale ou verticale. Ce dispositif permet de donner facilement à l'électrode les secousses périodiques nécessaires au bon fonctionnement du dépoussiérage.

La Metallbank u. Metallg. fait intervenir dans le précipiteur des corps formant obstacle, électriquement neutres, pour retenir les particules et placés symétriquement par rapport aux surfaces de décharge des électrodes.

II. Froitzheim (4) a fait un exposé de l'utilisation des appareils de dépoussiérage électrique Siemens Schuckert dans de grandes installations métallurgiques. Il signale la grande impor-

(1) *Zells. f. Angew. Chem.*, 1925, t. 38, p. 565.

(2) *Chem. & Met. Engineering*, 1926, p. 221.

(3) *Chem. Zeitg.*, 1926, t. 50, p. 81.

(4) *Stahl u. Eisen*, 1926, T. 46, p. 941.

tance de la température du gaz à l'entrée du filtre; la vitesse peut varier, dans des limites assez larges sans compromettre le résultat; la charge du gaz brut en poussières n'influence pas beaucoup la pureté du gaz filtré. La consommation d'énergie est de 0,3 kwh. par 1.000 m<sup>3</sup> de gaz épuré contre 7-8 consommés par l'épuration humide; les frais de premier établissement sont sensiblement les mêmes.

La Lurgi Apparatenbau G. (D. R. P. 429.856 du 23-12-1924) introduit dans les précipiteurs électriques un principe nouveau: le gaz est conduit avec une vitesse graduée dans deux ou plusieurs champs électriques à haute tension. Les dispositifs constituant les gradations de vitesse forment entre eux des unités égales.

### Epuration chimique

Soc. Erzröst G. et J. Schlossberg (D. R. P. 383.319 du 6 juillet 1922) séparent l'arsenic, le sélénium et le fer en faisant passer les gaz dans des chambres de grandeurs diverses avec changements de direction, puis dans un canal refroidi à parois vibrantes. Ils sont ensuite lavés dans une tour avant d'être envoyés au Glover.

### Concentration du gaz sulfureux

L'Amer Smelting and Refining Co. (B. F. 549.043 du 17 mars 1922) revendique un procédé d'extraction de l'acide sulfureux par lavage à l'eau combiné pour utiliser la chaleur du gaz initial à l'épuisement des solutions sulfureuses obtenues et pour refroidir en même temps ce gaz.

Max Schröder (D. R. P. 421.725 du 3 août 1924) absorbe l'acide sulfureux dans l'eau ou dans des lessives alcalines en faisant intervenir la pression pour augmenter le taux de dissolution.

La Rhénania Ver. Chem. Fab. (D.R.P. 388.706 du 7 mars 1922 addition au 368.465) fixe d'abord l'acide sulfureux à l'état de sulfite alcalino-terreux et le libère ensuite à l'état de pureté par décomposition du sulfite par un acide.

J. Enckell (1) a étudié la solubilité de SO<sup>2</sup> dans les solutions de bisulfite de calcium, dans l'eau, les solutions d'acide sulfurique et de sulfate de sodium jusqu'à la température de 100° C. et à différentes pressions. Les solubilités constatées ne permettent pas d'employer ces liquides comme absorbants en vue de la concentration des gaz pauvres.

---

(1) *Papier fab.*, 1925, T. 23, p. 633.

Il en est de même des constatations faites par Hudson (1) sur la solubilité de  $\text{SO}^2$  dans les solutions aqueuses de chlorure de potassium et de sulfate de sodium. On trouvera aussi dans ce travail des chiffres de solubilité de  $\text{SO}^2$  dans l'eau jusque  $90^\circ$  et pour des pressions allant de 719 à 960 m/m.

Mentionnons dans le même ordre d'idées les études de T. K. Sherwood (2) sur la solubilité de  $\text{SO}^2$  et  $\text{NH}^3$  dans l'eau, de W. A. Felsing et G. Stiles (3) sur la chaleur de dissolution de l'anhydride sulfureux.

En ce qui concerne l'extraction de l'acide sulfureux par les solvants organiques la Allg. Ges. f. Chem. Ind. (B. F. 615.554 du 3 mai 1926) a breveté une forme d'appareillage dans laquelle la solution à désaturer est chauffée par l'extérieur en montant dans un tuyau et s'épand chaude dans un récipient qui lui permet de s'étaler sur une assez grande surface et où le gaz qui se libère peut se détendre sans entraîner de solvant.

W. F. Seyer et J. L. Hugget (4) ont étudié les solubilités mutuelles du cetène (hexadécène) et de l'anhydride sulfureux et W. F. Seyer et A. F. Gill (5) celles de l'hexane normal et de l'anhydride sulfureux.

D'après Howard (U. S. P. 1.606.299 du 9 novembre 1926), en l'absence d'eau et de phénols un hydrocarbure cyclique liquide forme avec l'anhydride sulfureux des composés qu'on peut séparer du gaz sec qui le contient. L'hydrocarbure et l'anhydride sont séparés et récupérés par chauffage. Pour obtenir des gaz plus concentrés, Koki Kudoh (E. P. 252.928 du 17 juillet 1925) et la G. f. Linde Eismaschine (D. R. P. 437.910 du 30 novembre 1926) font la combustion des matières sulfurées dans l'air enrichi en oxygène ou même dans l'oxygène pur.

Pour absorber plus facilement l'anhydride sulfureux des gaz pauvres les Farb. Bayer (D. R. P. 304.262) injectent le charbon de bois pulvérisé dans le gaz. Le charbon saturé libère  $\text{SO}^2$  par chauffage à  $300^\circ$  et retourne ensuite à l'adsorption.

E. Urbain (B. F. 580.600 du 13 juillet 1923) a fait breveter des dispositifs pour l'adsorption sélective par des charbons à haut pouvoir adsorbant.

---

(1) *Journ. of the Soc. of Chem. Ind.*, juin 1925.

(2) *Ind. Eng. Chem.*, 1925, p. 165.

(3) *Jl of the Amer. Chem. Soc.*, juin 1926, p. 1.543.

(4) *Trans. Roy. Soc. Canada*, 1924, T. 18, p. 213. *Abstracts*, 1925, p. II 504.

(5) *Trans. Roy. Soc. Canada*, 1924, T. 18, p. 209. *Abstracts*, 1925, p. II 504.

F. A. Henglen et M. Grzenkowski (1) ont étudié l'adsorption des gaz par le charbon de bois sous pression ; à 25° sous 3.35 atm. le charbon peut absorber 62 % de son poids d'acide sulfureux sans être saturé.

W. A. Patrick et C. E. Greider (2) ont déterminé la chaleur d'absorption de l'anhydride sulfureux et de l'eau par le gel de silice.

La séparation de l'anhydride sulfureux et d'autres gaz par diffusion continue à faire l'objet d'études mais ne semble pas avoir jusqu'ici été réalisée industriellement dans des conditions économiques. Nous mentionnerons le B. F. 572.898 du 23 février 1923 d'E. Urbain et P. Vérola et les E. P. 270.286 et 270.287 des 27 avril et 1<sup>er</sup> mai 1926 d'E. Urbain ; le B. F. 578.877 du 19 mars 1924 pris par H. Andriessens et la Ciba et enfin une étude assez complète de R. Lorenz et A. Magnus (3) sur la séparation des mélanges gazeux par diffusion.

## OXYDATION DE L'ACIDE SULFUREUX EN ACIDE SULFURIQUE

### I. — Théorie du procédé des chambres de plomb

Th. Schmiedel (4) a exposé sa conception du chimisme de la formation de l'acide sulfurique dans les chambres à cylindres de pulvérisation ; le gaz sulfureux réduit l'acide nitrosylsulfurique en *acide bleu* qui se décompose facilement en acide sulfurique et oxyde d'azote ou qui peut être retransformé facilement en acide nitrosylsulfurique par les oxydes supérieurs de l'azote. L'oxydation de l'acide sulfureux et la réduction de l'acide nitrosylsulfurique ont lieu par dissociation de l'eau en hydrogène et oxygène de la même manière que la réaction entre l'iode et l'acide sulfureux en solution aqueuse.

D'après Salesski (5)  $SO^3$  est le premier des produits intermédiaires dans le processus des chambres de plomb ; on ne peut l'isoler ni le déceler dans les gaz, mais sa formation est démontrée par voie indirecte. Il se produit directement de  $SO^2$  et  $NO^2$ . La formation d'acide nitrosulfonique par l'acide bleu nitro-

(1) *Zeits. f. angew. Chemie*, 1925, n° 52, p. 1187.

(2) *J. Physical Chem.*, 1925, T. 29, p. 1031.

(3) *Zeits. anorg. Chem.*, 1924, T. 136, p. 57.

(4) *Zeits. f. Angew. Chem.*, 1925, T. 38, p. 672.

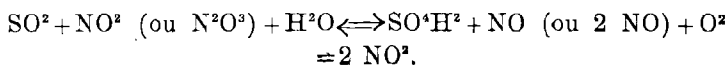
(5) *J. Chem. Ind.*, 1926, p. 1279, d'après *Shurnal Promytshevnosti*.



sulfonique et l'acide hydroxylamindisulfonique n'a d'importance que parce qu'elle cause une perte de  $\text{NO}^2$ .

A. Graire (1) a étudié le mécanisme de la formation de l'acide sulfurique dans le procédé des chambres de plomb en s'appuyant sur les études antérieures, plus particulièrement sur celles de E. Bitterli, M. Rossignol et M. Forrer que nous avons déjà analysées et sur les résultats de ses propres recherches. Bien qu'il ait, comme nous l'avons dit, constaté la réversibilité de la réaction de la formation de l'acide sulfurique dans les chambres, Graire n'admet pas que l'on puisse considérer cette réaction comme relevant de la catalyse, tout au moins au sens où ce vocable a été employé par Ostwald.

Si l'on excepte les phénomènes consécutifs à l'introduction du nitre dans les appareils, on peut admettre que le peroxyde d'azote en phase gazeuse et le trioxyde d'azote en phase liquide sont les corps actifs de l'oxydation de l'acide sulfureux. Les réactions des chambres peuvent être représentées par les équations globales :



L'intervention de corps intermédiaires est possible, mais Graire considère leur existence comme douteuse.

Les coefficients établis par Bodenstein pour la vitesse d'oxydation du bioxyde d'azote permettent de constater que cette vitesse est sensiblement la même en tous les points d'un appareil à acide, l'augmentation de  $k$  étant à peu près compensée par une diminution de la teneur en oxygène.

Il y aurait proportionnalité entre la concentration de  $\text{SO}^2$  et la vitesse de fabrication de l'acide.

La réduction de l'acide sulfurique, c'est-à-dire l'inversion de la réaction tend à devenir très facile quand la composition gazeuse se rapproche de celle réalisée en queue des appareils.

Les phénomènes des chambres apparaissent comme une succession d'échanges entre les phases liquide et gazeuse; en queue d'une chambre l'état d'équilibre est atteint et les gaz ne diffusent pas assez loin pour le modifier; il faut le refroidissement que provoque le passage dans le conduit de communication entre deux chambres pour rompre cet équilibre et permettre au jeu des réactions de reprendre de l'activité.

---

(1) *Chimie et Industrie*, 1928, juillet, p. 3, et août, p. 181.

Les phénomènes de décomposition de l'acide sulfurique sont souvent accompagnés d'une réduction des oxydes de l'azote.

La vitesse de fabrication est extrêmement sensible aux variations des concentrations en  $\text{NO}^2$  (ou  $\text{N}^2\text{O}^3$ ), cette sensibilité étant maxima pour les faibles concentrations et s'atténuant progressivement avec l'augmentation du rapport  $\text{NO}^2/\text{SO}^2$ .

La réduction de l'acide sulfurique dans les Gay-Lussac est exaltée par l'augmentation de la production des appareils.

La vitesse de fabrication est généralement accrue par le refroidissement des gaz et des acides. Il existe une température optima de fabrication et une tension optima de vapeur d'eau variables avec la composition des gaz. La température exerce une action double sur les conditions de l'équilibre et sur la tension de vapeur des acides.

Si la composition de la phase liquide reste constante la vitesse de fabrication ne dépend que de la composition et du débit des gaz. Si les compositions des phases gazeuse et liquide sont constantes, la vitesse de fabrication ou de réduction de l'acide sulfurique dépend du rapport des débits des acides et des gaz.

Il semble qu'il existe une relation de cause à effets entre certains phénomènes de nature différente: Rétention de l'acide sulfurique dans le milieu de réaction; impossibilité de produire un contact effectif des substances réagissantes; ionisation des gaz par les réactions ou par le passage dans les dépoussiéreurs électriques; diminution de la vitesse de fabrication de l'acide.

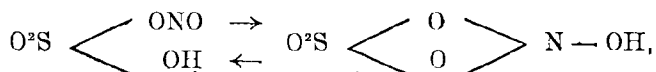
Graire conteste, relativement à l'action de l'ionisation provoquée par les précipiteurs électriques sur l'allure des réactions, les raisons données par l'*International Precipitation Cy* et il conclut à l'intervention de phénomènes purement physiques.

G. A. Elliot, L. L. Kleist, F. J. Wilkins et H. W. Webb (1) ont étudié la constitution et les propriétés de l'acide nitrosylsulfurique préparé suivant diverses méthodes. Ces acides ont la même forme cristalline (prismes rhombiques) et même point de fusion ( $73^{\circ}5$ ). Les auteurs ont fixé l'action du chlorure de benzoyle, du chlorure d'acétyle, de l'anhydride acétique, de la diméthylaniline. L'acide nitrosylsulfurique se décompose à partir de  $73^{\circ}$  avec formation de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ ,  $\text{N}^2\text{O}^3$ ,  $\text{HS}^2\text{O}^8\text{N}$ . Les auteurs n'ont pas obtenu d'anhydride en chauffant l'acide avec des agents déshydratants. Ils ont étudié la solubilité de l'acide nitrosylsulfurique dans  $\text{SO}^4\text{H}^2$  à différentes températures et dans les acides

---

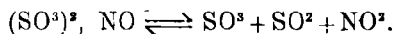
(1) *Chem. Soc.*, 1926, T. 129, p. 1219.

à diverses concentrations. La solubilité augmente lorsque la concentration de l'acide atteint 73 %. Il semble d'après la forme des courbes qu'il y ait peut-être formation d'anhydride. Il semble possible que l'acide nitrosylsulfurique existe sous deux formes tautomères :



en équilibre lorsque l'acide est en solution dans  $\text{SO}^4\text{H}^2$  ou lorsqu'il est à l'état fondu.

W. Manchot, J. König et S. Reimlinger (1) ont étudié la combinaison du trioxyde de soufre avec l'oxyde nitrique. Celui-ci réagit avec  $\text{SO}^3$  à  $60^\circ$  pour donner le composé  $(\text{SO}^3)^2$ ,  $\text{NO}$  extrêmement hygroscopique, point de fusion  $215-220^\circ$  après ramolissement à  $180^\circ$ , point d'ébullition  $275$  à  $715$  m/m; ne fumant pas à l'air. La substance est décomposée par l'eau en acide sulfurique et oxyde nitrique mais ne réagit pas avec le sulfate ferreux ou le sulfate de cuivre dissous dans l'acide sulfurique concentré. Si on le chauffe il se décompose suivant :



Si on met en contact  $\text{SO}^2$  et  $\text{NO}^2$  à l'état humide il se forme de l'acide nitrosylsulfurique dans lequel apparaît après quelque temps des gouttes d'*acide bleu*. Les gaz réagissent aussi à sec ce qui contredit l'ancienne indication de Davy. Les auteurs pensent que la composition et la constitution de l'*acide bleu* sont encore inconnues. Ils indiquent des raisons contre la formule  $\text{SNO}^3\text{H}^2$ . La conception de Raschig d'après laquelle l'*acide bleu* a la composition  $\text{SNO}^3\text{H}^2$  est rendue improbable par l'observation que son spectre d'absorption ne ressemble pas à celui des composés  $\text{SO}^4\text{Cu NO}$  et  $\text{SO}^4\text{Fe NO}$ .

F. Raschig (2) s'élève contre les indications de Manchot qui précèdent; il rappelle les raisons de sa conception de l'*acide bleu* comme étant l'acide nitrosisulfonique  $\text{NO} (\text{SO}^3\text{H}) (\text{OH})$  et en donne de nouvelles, basées surtout par la façon dont se fait la réduction de l'acide nitrosulfonique par le mercure et l'argent.

(1) *Ber.* 1926, T. 59 B, p. 2672.

(2) *Ber.* 1927, T. 60, p. 616.

D'après M. Matsui, H. Hayashi et T. Sakamaki (1) la concentration de l'acide sulfurique entre 71 et 95 % n'influe pas sur son pouvoir d'absorption des oxydes de l'azote à la température de 30° C.; mais à 60° C. l'acide concentré absorbe davantage. Les mêmes auteurs ont constaté que les gaz sortant des Gay-Lussac sont plus riches en SO<sup>2</sup> qu'à leur entrée et admettent la réversibilité de la réaction déjà indiquée par d'autres chimistes.

Matsui (2) a essayé d'expliquer les réactions qui se produisent dans les diverses parties d'un système de chambres d'après l'élaboration des tensions de vapeur de l'acide nitreux en phase gazeuse et en phase liquide dans ce système.

D'après T. L. Bailey (3) la réaction de l'acide nitreux avec l'acide arsénieux est extrêmement lente en présence d'acide sulfurique. Un maximum existe pour l'acide entre  $d$  1,39 et 1,47.

## II. — Pratique du procédé des chambres de plomb

R. Moritz (B. F. 598.627 du 19.1.1925) préconise la pulvérisation d'acide nitrique dilué dans les chambres au lieu d'eau atomisée.

Un économiseur automatique de nitrate est constitué (4) par un récipient muni d'un tube d'écoulement du bisulfate avec une alimentation mécanique en nitrate et en acide par doses versées périodiquement. Le réglage du nitrate et de l'acide se fait entièrement de l'extérieur, la réaction ayant lieu à l'intérieur du Glover; il peut être modifié par la variation de la vitesse de la machinerie.

W. Heyer dans sa description (5) de l'emploi des gaz de grillage de la galène aux chambres mentionne que les gaz venant des fours sont réchauffés dans des tubes en chamotte pour qu'ils aient 290-310° à l'entrée du Glover.

La Société de Montecatini (E. P. 264.840 du 19.1.1927) revendique des chambres étroites dans lequel le gaz sulfureux est projeté avec le réactif nitreux.

Le système Mills-Packard a reçu divers perfectionnements relatifs à la construction (E. P. 239.397 et 247.644 du

(1) *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1926, T. 29, p. 64.

(2) *Ebenda*, p. 58.

(3) *62nd Ann. Report on Alkali, etc., Works*, 1926, p. 12.

(4) *Chemiker Zeit.*, 1926, T. 50, N° 62, p. 538.

(5) *Metall. u. Erz.*, 1925, f. 18, p. 439

17.11.1924; D. R. P. 440.339; B. F. 598.453 du 22.4.1925 et (15.477). Il se construit maintenant en cinq types de grandeur ayant respectivement les capacités: 207, 311, 336, 414 et 530 m<sup>3</sup> (1).

La Soc. Ame de Pont Brûlé, Etablissements Duché (B. F. 592.146 du 26.1.1925) préconise le soutirage de l'acide sulfurique formé dans les chambres ou dans les tours au fur et à mesure de sa production.

La Metallbank u. Metallurgische G. et Klencke (D. R. P. 421.786 du 3.6.1924; B. F. 597.479 du 30.9.1925; E. P. 253.344 du 21.5.1924) font intervenir un champ électrique pour réduire le cube des chambres, accélérer la séparation de l'acide sulfurique formé et obtenir des concentrations plus fortes en fin de réaction.

La Dansk Svølvlsyre & Superphosphat Fabrik Kjobenlvaven a apporté au procédé des chambres de plomb un perfectionnement original: la réfrigération des gaz de la chambre de tête par circulation dans un réfrigérant tubulaire plongé dans l'eau; un ventilateur assure le roulement du gaz entre la chambre et le réfrigérant.

L'utilisation des fumées des concentrations d'acide sulfurique à l'alimentation des chambres en eau indiquée par la Rhenania et Frank est protégée par les D. R. P. 435.094 du 23.2.1924 et B. F. 592.561 du 22.2.1924.

R. Gallardo y de Sotto et V. Rodriguez veulent activer les gaz avant le Glóver en faisant agir sur eux les rayons  $\alpha$   $\beta$  et  $\delta$  du radium (E. P. 265.857 de 1926).

L'I. G. Farbenindustrie combine le procédé des chambres et celui de contact (D. R. P. 427.650 du 13.12.1923; 434.911 du 19.4.1924; E. P. 245.903 du 5.12.1924). Cette combinaison permet de faire produire beaucoup plus d'anhydride à la même quantité de platine de sorte que la quantité de celui-ci est réduite à 1/6 et même 1/10 de celle que l'on emploie normalement. On élimine SO<sup>3</sup> formé et le reste de SO<sup>2</sup> est oxydé pour donner de l'acide à 60° B. en appliquant les méthodes indiquées dans les E. P. 149.648, 187.016 et 184.966.

Les appareils Schmiedel ont été étudiés par Bush et Grounds (2) qui considèrent qu'ils constituent une adjonction

---

(1) *Chem. Age*, 12 mars 1927.

(2) *Chemical Age*, 12 mars 1927.

utile aux chambres ordinaires dans le cas de traitement de gaz pauvres dont la concentration varie rapidement. Ils recommandent d'incorporer les boîtes Schmiedel de façon à ce qu'ils soient suivis d'une tour de réaction où les gaz puissent réagir énergiquement.

La fig. 156 représente l'appareil disperseur à réaction de la Erzroest G. que nous avons décrit précédemment.

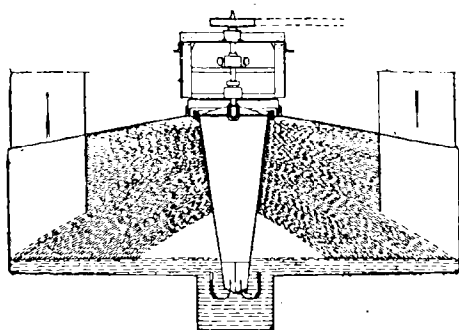


Fig. 156. — Appareil disperseur de la Erzroest Gesellschaft.

La Metallbank u. Metallurgische G. et H. Kleneke continuent le perfectionnement du procédé basé sur l'emploi de doses massives de produits nitreux sur les gaz sulfureux dans diverses conditions (D. R. P. 421.786 du 3.6.1924; 427.541 du 4.4.1925; 429.835 du 1.3.1924; B. F. 577.830 du 27.2.1924). Le D. R. P. 419.559 du 27.2.1924 revendique aussi l'intervention du procédé de contact que l'on combine à celui des D. R. P. 370.369, 370.853 et 878.610 que nous avons mentionnés précédemment. D'après les D. R. P. 398.318 du 8.4.1923; 437.782 du 17.10.1924 et le B. F. 577.830 du 13.6.1924 les gaz sont d'abord mis en contact avec de l'acide nitreux à faible degré mais de pourcentage aussi élevé que possible, puis avec de l'acide nitreux de degré et de pourcentage élevés.

Lamoreaux (U. E. P. 1.617.212 du 8.2.1927) poursuit des recherches dans le même sens.

Brandenburg (D. R. P. 437.727 du 20.5.1924) opère la réaction dans un tuyau droit ou un serpentín dans lequel circulent le gaz sulfureux, de l'air, de l'eau avec addition d'acide nitrique.

W. J. Mellersch Jackson de la G. F. Hurt Engineer Corp. (E. P. 232.921 du 11.12.1923 et B. F. 578.138 du 8.2.1924)

revendiquent une forme simplifiée du procédé des chambres dans laquelle les réactions sont obtenues par pulvérisation des liquides dans les gaz circulant à contre-courant. Les acides sont refroidis. On travaille dans des caisses ou dans des canaux.

R. Wetterlein et la Chem. Fab. Schöningen (D. R. P. 416.859 du 29.11.1924) emploient un Glover et une ou plusieurs tours mises en parallèle; la différence de principe avec les autres systèmes de tours est, qu'en dehors du Glover, il n'y a qu'un espace unique de travail et aucune séparation dans le temps ni dans l'espace entre les milieux d'oxydation et d'absorption.

Le procédé Martin (1) appliqué d'abord en Espagne consiste à réduire la température où elle est trop forte et à la remonter où elle est tombée à un tel degré que les réactions diminuent, et cela en vue d'assurer les conditions optima de la réaction. On s'approche ainsi des conditions les meilleures, celles où l'oxydation de  $\text{SO}^2$  est plus grande et où en même temps la réoxydation de  $\text{NO}$  est la plus rapide. La forme des chambres ne joue aucun rôle. La régulation en question serait assurée par une pulvérisation d'acide dans les conditions convenables. Les concessionnaires du procédé Gaillard ont élevé une revendication de priorité contre le procédé Martin.

J. Fischler (2) a rappelé que la pulvérisation d'acide dilué au lieu d'eau dans les chambres de plomb avait été recommandé par Raschig, s'appuyant sur des considérations théoriques, comme susceptible d'assurer une diminution de la consommation d'acide nitrique. Il a appliqué cette méthode et en a obtenu de bons résultats.

Petersen a obtenu pour le procédé que nous avons mentionné précédemment les B. F. 597.829 du 10.3.1925; 613.828 du 1.4.1926; E. P. 249.914 du 29.12.1924; 267.885, 281.853 du 26.3.1925. J. Leemans (3) a indiqué qu'un appareil d'essai construit à Hoboken a assuré avec des gaz froids à 2-8 %, moyenne 4.3 % de  $\text{SO}^2$  une production journalière de 30 k. d'acide sulfurique 60° B. par  $\text{m}^3$  de remplissage avec une consommation d'acide nitrique de 2.01 k. % d'acide à 60° B.; avec des gaz froids à 1,5-4,5 %, moyenne 2.80 % de  $\text{SO}^2$ , la production fut de 19 k. d'acide 60° B. par  $\text{m}^3$  avec une consommation d'acide

---

(1) *L'Industrie Chimique*, 1926, p. 491.

(2) *Zetts. f. angew. Chemie*, 1926, N° 2, p. 55.

(3) *Chimie et Industrie*, Fascicule du Congrès de Bruxelles, 1927, mai, p. 93.

nitrique de 2.08 k Cette firme a décidé la construction d'une usine pour produire 100-150 tonnes d'acide 60° B. par jour.

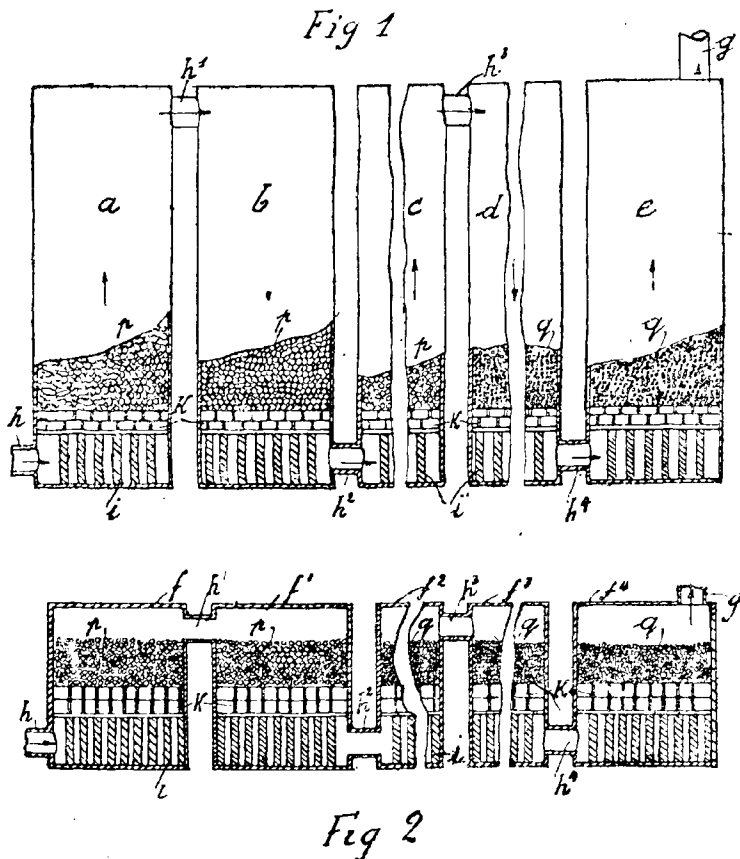


Fig. 157. — Appareil Petersen.

L'appareil Petersen décrit dans le B. F. 613.828 (1) se compose (fig. 157) de chambres de réaction *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, en forme de tours garnies de matériaux offrant une résistance assez considérable au passage des gaz; ils sont constitués par des grains d'environ 3 cm. dans les chambres de dénitrification et de 1 à 10 mm. dans les chambres d'absorption. Dans le dispositif du dessin N° 1 *a*, *b*, *c* contiennent les plus gros grains; *d* et *e* les grains fins. Dans le dispositif du dessin N° 2 les chambres de réaction ont une forme plus basse et ressemblent plutôt à des

(1) *L'Industrie Chimique*, 1927. mai, p. 214.



caisses. Dans les deux dispositifs des gaz circulent de la même manière. Les résistances sont vaincues grâce à un aspirateur de puissance convenable.

L'augmentation de l'intensité de la réaction est déterminée aussi bien par l'action répétée d'une certaine quantité des solutions relativement fortes d'acide nitrosylsulfurique sur l'acide sulfureux contenu dans les gaz traités que par le contact intime obtenu. Les réactifs gazeux et liquides agissent plusieurs fois les uns sur les autres.

Dans certains cas il peut être indiqué d'interposer entre la zone de dénitrification et la zone d'absorption une chambre de réaction servant à modérer le contact par diminution de la vitesse du courant gazeux et à achever éventuellement l'oxydation de l'acide sulfureux par l'air disponible dans cet espace additionnel. Cette chambre peut être arrosée avec de l'acide d'une concentration différente ou même avec de l'eau.

La Rhénania et W. Frank (D. R. P. 422.572 du 6.8.1923 addition au 406.490) préconisent les Gay-Lussac sans remplissage, l'acide étant mis en contact avec les gaz par pulvérisation.

Stutchbury (E. P. 260.047 du 22.7.1926) emploie deux circulations d'acide avec évacuation de l'acide mélangé des chambres en queue de l'appareil; en dehors de ce double cycle il en réalise un troisième constitué par deux chambres à ruissellement alimentées avec de l'acide nitrosylsulfurique à environ 60° B.; cet acide est entièrement dénitré dans la première chambre.

J. V. Skoglung (E. P. 266.397 du 23.9.1925; U. S. P. 1.559.292 du 27.10.1925; B. F. 605.273 du 2.10.1925) traite par l'eau les gaz sortant d'un Gay-Lussac préliminaire de petites dimensions puis les absorbe encore par de l'acide sulfurique.

La proposition de laver les Gay-Lussac par de l'acide dilué a été faite dans une étude (1) sur les économies à réaliser dans la fabrication de l'acide sulfurique. D'après l'étude du D<sup>r</sup> T. L. Bailey (2) l'acide nitrosulfonique ne peut pas produire d'acide nitreux seulement par décomposition par l'eau, mais un mélange des oxydes de l'azote. Un excès de SO<sup>2</sup> en présence d'eau produit une évolution de l'oxyde nitreux provenant de l'acide nitreux avec production d'acide hydroxyamidosulfurique HONH (SO<sup>3</sup>H). Il se forme de l'oxyde nitreux si un excès d'acide

(1) *Chemical Trade*, 1926, T. 78, p. 732.

(2) *62nd Ann. Report on Alkali and Works*, 1926, p. 12.

nitreux réagit avec l'acide sulfureux en présence d'eau. L'oxyde nitrique est lentement réduit en oxyde nitreux par  $\text{SO}_2$  en présence d'acide sulfurique de dilution  $> 1.07 d$ . Il se produit probablement de l'oxyde nitreux de cette façon dans les premières chambres au voisinage des pulvérisateurs d'eau ou des jets de vapeur.

Jones, Beavers, Fairlie et Houser (U. S. P. 1.610.288 du 14.12.1926) effectuent la séparation de  $\text{SO}_2$  et des oxydes de l'azote dans un mélange avec d'autres gaz au moyen de charbon activé.

D'après M. Matsui (1) dans les appareils à chambres le rayonnement élimine 77,2 % de la chaleur de réaction, la réfrigération des acides 22.8 %; dans les appareils à tours on aurait 57 % pour le rayonnement et 43 % pour la réfrigération des acides.

P. Parrish (2) a donné quelques renseignements avec dessins à l'appui, des applications du turbodisperseur Gaillard. Il a indiqué que cet appareil peut être monté sur des chambres rectangulaires. Le coût d'exploitation ne dépasserait pas 0 fr. 75 par tonne d'acide obtenu et on pourrait produire plus de 15 kg. d'acide à 53° B. par  $\text{m}^3$  avec une consommation d'acide nitrique 36° B. entre 0.8 à 1.0 kg. pour 100 kg. d'acide à 53° B.

M. B. Dowald et C. W. Tyson reprenant l'étude du fonctionnement des tours d'absorption (3) ont fait des essais pour étudier, dans le cas de la fabrication du bisulfite de chaux par l'acide sulfureux et le lait de chaux l'influence de la vitesse du gaz. Il y a dans tous les cas une vitesse pour laquelle le fonctionnement de la tour est optimum mais les auteurs n'ont toujours considéré qu'un point du problème: l'efficacité maxima et laissé le côté pratique de l'épuisement complet du gaz. Dans la discussion qui a suivi sa communication, Dowald a confirmé que la théorie des tours d'absorption est encore très imparfaite

E. M. Baker, T. C. Hagemann et P. D. V. Maniing (4) ont refait un exposé général du problème mais sans apporter de nouvelles précisions.

Dans le même fascicule Hagemann expose le fonctionnement des grandes tours de granit pour l'absorption du gaz

---

(1) *Journ. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1926, T. 29, p. 66 B.

(2) *Chemical Age*, vol. 15, p. 360.

(3) *Transactions of the Inst. of Chem. Eng.*, Londres, vol. I, 1923, p. 89.

(4) *Chem. and Met. Eng.*, 1923, 10 septembre.

nitreux à la Norsk-Hydro-Elektrisk à Christiania et Manning a rappelé les principes de l'établissement du garnissage des tours d'absorption.

Mentionnons encore, à titre documentaire, les études de G. Weisseberg et L. Piatti (1), de E. M. Baker (2) et de O. L. Kowalke (3) et J. Brown (4).

D'après R. C. Cautelo (5) dans une tour scrubbante à contre-courant où les vitesses du gaz et du liquide sont uniformes, la pression partielle du soluble dans le liquide en un point  $x$  est donnée par  $p = 1.314 T m/M$  dans laquelle  $T$  est la température moyenne dans la tour,  $m$  la concentration du soluble dans le gaz en lb/pc<sup>3</sup> et  $M$  le poids moléculaire du soluble. En outre:  $dx/dt = M.U/1.314 r AT' \times (1 - p'w - p')/[M/1.314 T (1 - pw) - m]$  dans laquelle  $U$  est le volume du gaz (cub.ft/hr),  $r$  la fraction d'espace libre par unité de volume,  $A$  la section transversale de la tour,  $T'$  la température absolue en haut,  $p'$  la pression partielle du soluble en haut,  $p'w$  la pression de vapeur du liquide à  $T'$ . Ces équations sont développées en vue de déterminer le taux de dissolution  $dm/dt$  ou coefficient de dissolution dans les cas suivants: 1. le soluble obéit à la loi de Henry; 2. le soluble obéit à la loi de Raoult; 3. une réaction chimique a lieu en cédant un composé de pression de vapeur négligeable, ou le soluble est très soluble dans le liquide.

P. Riou (6) a imaginé un appareil pour mesurer les vitesses d'absorption des gaz par les liquides dont l'application à l'étude des phénomènes d'absorption ou des réactions dans les tours donnerait des indications fort utiles.

Les matériaux de remplissage des tours de réaction ou d'absorption et les dispositions de ces appareils continuent à faire l'objet de nombreuses inventions; nous indiquerons brièvement celles qui nous paraissent mériter d'être mentionnées.

Le Gaz Industriel (B. F. 591.668 du 14.1.1925) divise la hauteur de remplissage en plusieurs lits séparés par espaces vides non garnis; les supports de remplissage ont une forme bombée par le bas pour ramener le fluide le plus dense vers le centre.

---

(1) *Chem. Apparatur*, 1926, v. 13, p. 233.

(2) *Amer. Inst. Chem. Eng.*, 1923, T. 15, p. 1957.

(3) *Chem. and Metall. Eng.*, 1925, T. 32, p. 506.

(4) *Chemistry and Industry*, 1925, N° 32, p. 410 T.

(5) *Chem. and Metall. Eng.*, 1926, T. 33, p. 680.

(6) *C. R.*, T. 184, N° 4 du 24 janvier 1927, p. 195.

Un joint entre le support et la paroi de la colonne ramène vers le centre le fluide dense qui ruisselle contre cette paroi.

Le garnissage de H. Bauer (B. F. 596.591 du 11.4.1925) est constitué par des baguettes ou plaquettes minces rectilignes dressées de champ et maintenues par des entretoises coudées en zig-zag.

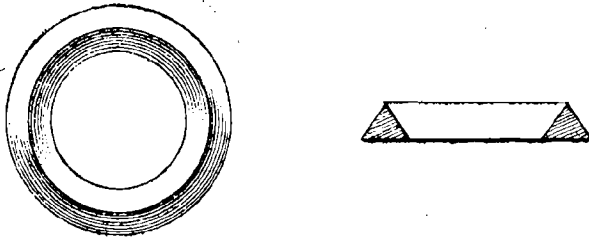


Fig. 158. — Bagues de remplissage Kestner (grandeur naturelle)

Les bagues Kestner (fig. 158) se font en grés résistant aux acides; les caractéristiques sont les suivantes :

Nombre de bagues au  $m^3$  : 234.000 ;

Volume occupé au  $m^3$  : 0.230  $m^3$  ;

Poids égoutté au  $m^3$  : 512 à 515 kg. ;

Surface utile de contact au  $m^3$  : 270  $m^2$  ;

Volume de liquide retenu par capillarité au  $m^3$  : 12 à 15 litres ;

Résistance à l'écrasement : 8 mètres (hauteur d'empilage) ;

Perte de charge : en moyenne 85 % de celle des anneaux courants type Raschig de même diamètre.

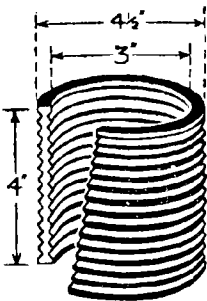


Fig. 159. — Anneau côtelé de la Accrington Brick & Tile °

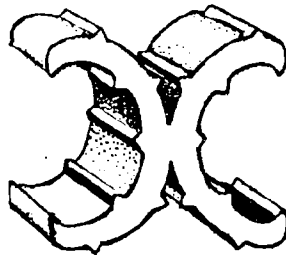


Fig. 160. — Anneaux jumeaux Schliebs

La fig. 159 représente l'anneau côtelé de la Accrington Brick & Tile C<sup>o</sup>.

La fig. 160 est celle de la pièce dite: Anneaux jumeaux Schliebs.

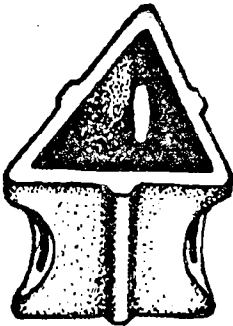


Fig. 161

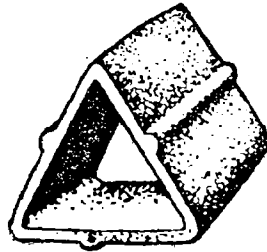


Fig. 162

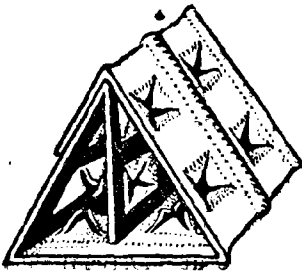


Fig. 163

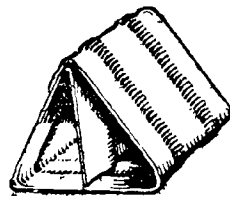


Fig. 164

Diverses formes d'exécution des anneaux Prym et C<sup>o</sup>

Les figures 161 à 164 représentent des formes d'exécution diverses des anneaux Prym & C<sup>o</sup>, de Stolberg. Cette firme a mis en outre sur le marché une série de petite anneaux à une ou deux côtes, dont la dimension descend jusque 3 mm.; ce dernier type aurait 40 millions de passages par m<sup>2</sup>, contiendrait 20 millions de pièces, donnerait 1.700 m<sup>2</sup> de surface d'échange et aurait 75 % d'espace libre.

La tuile Navratiel ou Huchage tunnel (D. R. P. 333.817;

B. F. 616.628 du 17.5.1925 pris par A. Joosten et Cie), fig. 165, se fait en trois dimensions :

Hauteur	Largeur	Longueur	Nombre au m <sup>3</sup>	Surface	Poids par pièce
140 m/m	120	280-320	140-185	25-29 m <sup>2</sup>	3,05-3,59 kg
120	100	240-320	165-270	26-30	1,87-2,43
100	80	240-320	200-350	25-34	1,43-1,98

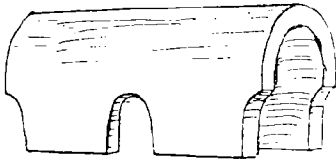


Fig. 165. — Tuile Navratiel ou ruchage tunnel

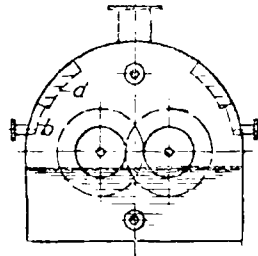


Fig. 166. — Nouvelle construction du laveur Stroeder

A. B. Scorer (1) a décrit un nouveau type de scrubbers à gaz qui est constitué par une pièce centrale qui élève l'agent de lavage et une série de battoirs qui en assurent la pulvérisation dans une chambre que traversent les gaz. C'est en somme une pompe centrifuge à faible puissance élévatoire qui n'est pas sans analogie avec le disperseur de la Erzroest G.

Mile M. Stahl propose (B. F. 582.395 du 4.9.1923) un dispositif de diaphragmes inclinés percés de trous fins sur tout ou partie de leur surface, placés dans la tour pour former des zig-zags sur lesquels le liquide ruisselle en pluie.

La Chem. Fab. Niederrhein G. Neuss et K. Ullmann (D. R. P. 417.507 du 13.11.1923) opèrent le mélange des gaz et du liquide dans une pompe centrifuge.

Le laveur Stroeder a été l'objet de perfectionnements de la part des Farbenfab. vorm. Fr. Bayer & C<sup>o</sup> et G. Rable (D. R. P. 415.586 du 5.1.1924; B. F. 589.478). La carapace du laveur est muni de poches pièges *b* (fig. 166) et de plaques pièges *d* au moyen desquelles on produit une pression de liquide en hauteur;

(1) *J. of Soc. of Chem. Ind.*, 1<sup>er</sup> juin 1923.

celle-ci produit une circulation de liquide par les disques rotatifs et les dispositifs qui y sont reliés sans pour cela augmenter la dépense d'énergie.

Le laveur Rateau (B. F. 590.879 du 23.2.1924) se compose d'un carter contenant une roue hélicoïdale refoulant les gaz à épuiser à travers des chicanes et formant un corps indépendant d'un ventilateur qui aspire les gaz au travers du laveur. Les chicanes de l'appareil sont constituées par des parois coniques concentriques inclinées alternativement dans les deux sens pour que les gaz rencontrent nécessairement plusieurs de ces parois en abandonnant à chaque fois une partie des matières à séparer

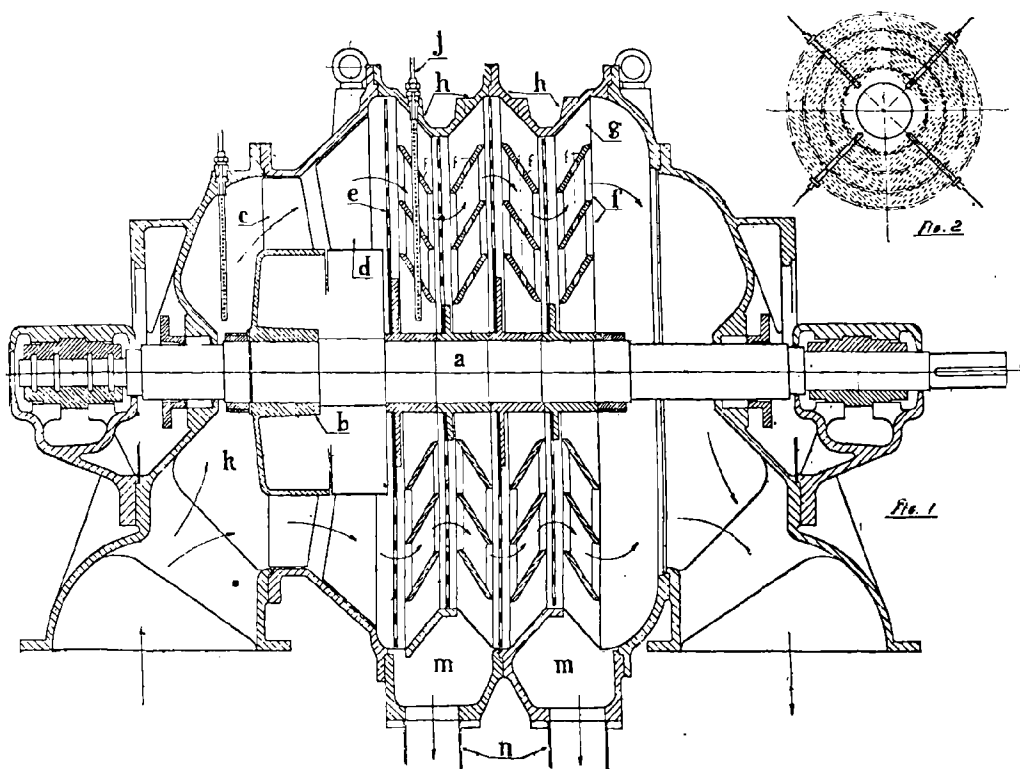


Fig. 167. — Laveur à gaz Rateau

Sur l'arbre *a* (fig. 167) est montée une roue hélicoïdale *b* munie d'ailes *c* pouvant être suivies de cloisons directrices *d* ramenant les fluides vers des séries de disques rotatifs *e* calés sur l'arbre. Ces disques sont perforés; ils sont séparés par des chicanes distributrices fixes *f* supportées par des nervures *g* reliées à des

portions de l'enveloppe *h* et sont facilement démontables; une injection de liquide peut aussi se faire dans la chambre *k* précédant la roue *c*. La vitesse de rotation des disques est déterminée par les surfaces humides nécessaires par unité de temps pour obtenir la séparation désirée.

L'appareil de l'Oxygène C° (E. P. 251.331 du 28.1.1925) est constituée par une tour à plateaux dont les trous inférieurs à 1 mm. retiennent le liquide quand la pression est égale sur les deux faces. Quand on fait passer le gaz il y a formation de mousse qui déborde dans une capacité portant une tubulure à joint hydraulique qui conduit le liquide sur le plateau inférieur.

L'appareil Theisen (B. F. 597.992 du 12.5.1925 est maintenant disposé pour produire des rideaux liquides projetés en dispersion et que doit traverser le gaz.

Mentionnons encore le laveur à gaz rotatif de Widekind & C° (D. R. P. 430.270 du 5.7.1924).

## PURIFICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE

H. Ruoss (1) a déterminé pour les plaques Schuler deux caractéristiques: la dimension moyenne des pores et la rapidité de filtration; cette dernière est en même temps une mesure de la perméabilité. Celle-ci est pour les plaques à grains fins une grandeur variable suivant le traitement qu'elles ont subi; ces différences disparaissent par un traitement préalable que l'auteur n'indique pas. Voici les résultats de ces essais:

	Rapidité de filtration (relative)	Dimension des pores en $\mu$ .	Nombre de pores par $\text{cm}^2$
Plaque grossière avec chamotte	23	52	137
» moyenne avec quartz . . .	16	33	590
» moyenne avec chamotte	5.9	27	485
» fine avec quartz . . . . .	1.9	15	1.640
» fine avec chamotte . . . .	1.1	11	3.283
» moyenne avec charbon	1.9	9	12.654
» fine avec charbon . . . . .	0.1	4	17.070
» fine avec charbon . . . . .	0.64	2	109.200

(1) *Chemiker Zeitung*, 1628, N° 14-15, p. 83.



A titre de comparaison, une installation de filtration en sable du Neckar avait une rapidité de filtration de 140 pour des pores de 147  $\mu$ . et un nombre de pores de 13.

Le filtre pour acide « Brandol » (1) fabriqué par Schumaker, de Stuttgart, se fait en 15 degrés de porosité; le type série B résiste à l'acide jusque 120° C. de température, il peut être établi en toutes formes ajustées au mm. et pour résister à une pression de 32 atmosphères.

A. Grosche (D. R. P. 428.789 du 5.4.1924) a proposé d'utiliser la siccité parfaite des gaz de queue du procédé de contact pour concentrer l'acide sulfurique dilué.

The Grasselli Chemical Cy (B. F. 607.571 du 8.12.1925) a proposé un procédé pour la distillation, la concentration et l'épuration de liquides tels que les solutions des acides chlorhydrique, nitrique, sulfurique, etc., qui consiste à délivrer d'une façon continue le liquide à distiller à l'appareil de distillation, à condenser ou absorber d'une façon continue l'élément volatil ou distillé et à retirer d'une façon continue de l'appareil le résidu de la distillation. La description donnée dans le texte du brevet s'applique au cas de la préparation de solutions concentrées d'acide chlorhydrique chimiquement pures.

La Soc. Tubize Artificial Silk Cy of America, E. Binshelder et E. W. Rugely (U. S. P. 1.565.894 du 15.12.1925; B. F. 587.440 du 15.10.1924) préparent l'hydrogène sulfuré par la réaction connue en chauffant du soufre avec de l'huile de goudron ou des produits analogues au pétrole (pétrole brut) ou de l'asphalte; la production de  $\text{SH}^2$  commence à 125° C., se poursuit assez rapidement entre 200 et 300° C.; pour compléter la réaction et obtenir le rendement le plus élevé il est nécessaire de porter la température du mélange à plus de 400°. Mais à cette température il y a aussi dégagement de mercaptans. On sépare ces impuretés en faisant passer le gaz sur des matières ayant un pouvoir adsorbant élevé, gel de silice, coke, charbon de bois ou charbon activé qui fixent les mercaptans et laissent  $\text{SH}^2$  pur. Le charbon de bois bon marché convient bien. Le chauffage se fait sous réfrigérant à reflux pour ramener les produits légers en réaction avec le soufre.

Ophüls (Demande de D. R. P. 0.15.125 de 1925) prépare l'acide sulfurique exempt d'arsenic, en particulier l'acide à 60° B., en partant d'un mélange gazeux à base d'acide sulfureux

---

(1) *Chemiker Zeitung*, 1928, N° 52, p. 248.

purifié, sous pression, envoyé dans un appareil approprié contenant des produits nitreux et de l'acide sulfurique 50-55°. Les gaz non condensés s'échappent par un dispositif de détente où l'on peut utiliser leur pression. Le brouillard d'acide résiduaire est précipité au moyen d'appareils mécaniques ou électrostatiques. Ces gaz de queue sont portés à température élevée d'abord par la chaleur de compression puis par d'autres sources de chaleur résiduaire avant leur entrée dans le cylindre d'expansion.

W. Stahl (1) et Z. Littmann (2) ont étudié l'extraction du sélénium des boues des chambres de plomb. La Mansfeld A. G. a fait breveter un procédé dans le même but (D. R. P. 426.669).

H. Meuzen (D. R. P. 426.387 du 17.3.1926) traite les acides sulfuriques résiduaires de l'épuration du benzol au moyen d'eau, de lessive de soude et d'huile par marche continue; le procédé est, de plus, caractérisé par un appareillage rendant les séparations automatiques.

D'après Dorman Long & C°, J. A. Roelofsens et L. Shuttleworth (E. P. 260.514 du 12.6.1926), l'acide sulfurique ayant servi à l'épuration des benzols, pétroles, de la naphthaline, etc., peut être employé à la fabrication du sulfate d'ammoniaque et à la récupération de la pyridine après avoir été traité par la vapeur pour récupérer les hydrocarbures et ensuite dilué avec 1 à 3 fois son volume d'eau mère de sulfate d'ammoniaque; les résines sont précipitées et écumées et le liquide acide est filtré sur sable.

Pour préparer de l'acide sulfurique pur, M. Krafft (U. S. P. 1.611.534 du 21.12.1926; E. P. 220.413) extrait l'acide contenu dans les gaz des chambres de plomb, les fait passer dans une tour-filtre en matériaux réfractaires à l'acide et les renvoie ensuite dans les chambres.

## CONCENTRATION DE L'ACIDE SULFURIQUE

J. S. Thomas et W. F. Barker (3) ont fait de nouvelles recherches sur les tensions partielles de la vapeur d'eau et de la vapeur d'acide sulfurique au-dessus des solutions concentrées d'acide sulfurique aux températures élevées en vue de compléter les mesures de Thomas et Ramsay que nous avons déjà reproduites; ils ont opéré sur des acides contenant de 89 à 99.3 % de

(1) *Chemiker Zeitung*, 1926, N° 46, p. 280.

(2) *Chemiker Zeitung*, 1926, N° 89, p. 704.

(3) *J. of the Chem Soc.*, 1925, vol. 127, p. 2820.

SO<sup>3</sup>H<sup>2</sup> et à des températures variant de 180 à 300° C. Les valeurs établies antérieurement pour les tensions partielles de l'acide sulfurique avaient été faussées par un défaut expérimental et ont été redéterminées.

Les résultats sont résumés dans le diagramme de la fig. 168,

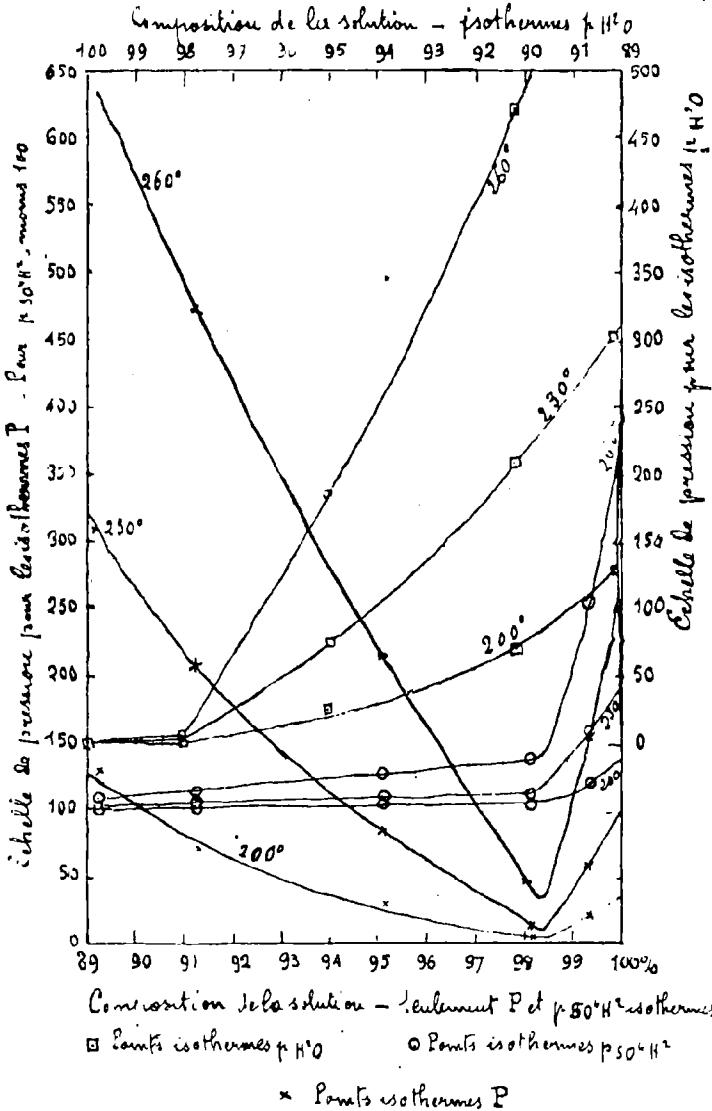


Fig. 168. — Tensions de vapeur des acides sulfuriques concentrés aux températures élevées, d'après J. S. Thomas et W. F. Barker

On peut représenter les tensions partielles de l'acide sulfurique et de l'eau ainsi que les tensions totales par l'équation de Rankine :

$$\log. p = \alpha - \beta/T - \gamma \log. T.$$

Les points d'ébullition obtenus par-extrapolation à partir de la tension totale sont considérablement trop élevées. Si cependant on admet qu'il se produit une dissociation complète de la vapeur d'acide sulfurique on obtient des valeurs qui concordent bien avec les valeurs acceptées.

Les isothermes de  $p \text{ SO}^4\text{H}^2$ ,  $p \text{ H}^2\text{O}$  et  $P$  aux températures de 260-280-300° ont été déterminées. Les isothermes de  $P$  atteignent un minimum brusque à la composition de 98.2 %  $\text{SO}^4\text{H}^2$ .

La forme des courbes représentant la tension partielle concorde au point de vue qualitatif avec l'équation de Duhem-Marignoles. La concordance quantitative n'est cependant pas exacte, probablement à cause de la dissociation de la vapeur d'acide.

Nous mentionnons également un travail de Greenewalt (1) sur l'absorption de la vapeur d'eau par les solutions d'acide sulfurique; cette étude intéresse plutôt le séchage du gaz que la concentration de l'acide sulfurique.

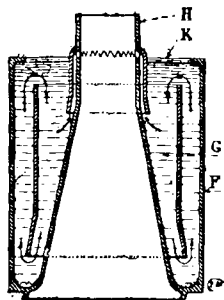


Fig. 169. — Élément de la concentration Lennox

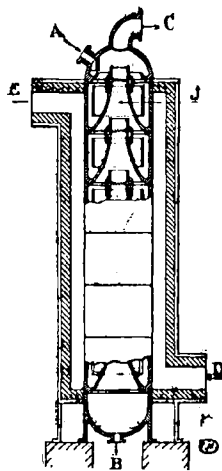


Fig. 170. — Ensemble de la concentration Lennox

La concentration S. Lennox (2) consiste en unités circulaires superposées (fig. 169); il existe une fermeture au sommet et une au bas de la colonne (fig. 170) dans lesquelles sont placés

(1) *Indust. and Eng. Chem.*, décembre 1926.

(2) *Technique moderne*, 1918, N° 9, p. 421.

les orifices d'entrée et de sortie : A pour l'acide faible, B pour l'acide concentré ; C est l'échappement pour la vapeur. Chaque unité comporte trois parties : F enveloppe et entonnoir, G espace annulaire de circulation et H régulateur ou dispositif de protection. Tout l'appareil est enfermé dans un fourneau où les gaz chauds entrent en D et sortent après combustion et refroidissement en E.

L'acide alimenté en continu dans la première unité J la remplit jusqu'au niveau K, déborde sur l'arête de l'entonnoir et descend le long de la paroi pour aller remplir l'unité qui se trouve au-dessous où la même suite d'opérations se reproduit. Quand l'appareil est rempli on chauffe et à l'ébullition la circulation s'établit dans le sens des flèches de la fig. 169. Le régulateur H évite que le bouillonnement fasse déborder brusquement le liquide sur l'entonnoir ; il y a amortissement des bouillons et ruissellement régulier. Il ne doit sortir que de la vapeur d'eau à l'échappement C ; celui-ci est relié à un condenseur refroidi à l'eau.

L'appareil peut fonctionner sous pression réduite, ce qui est intéressant dans le cas où on l'utilise à la concentration de l'acide nitrique.

Les tours type Gaillard faisant l'objet du D. R. P. 444.046 du 11.6.1925 de la Rhenania, K. Thelen et F. Böhm sont caractérisées par un manteau en pierres artificielles réfractaires au feu et à l'acide et une partie interne inférieure pouvant être changée, et exécutée en lave.

A propos de la formation des brouillards d'acide sulfurique pendant la combustion du soufre, J. Cornog, W. Dargan et P. Bender (1) ont indiqué qu'à 460° en l'absence de soufre liquide, 3,6 % du soufre brûlé sont oxydés jusqu'à l'acide sulfurique. Cet acide ne se formerait pas par l'action catalytique des parois.

Remy et Fimern (2) ont poursuivi leurs études sur la chimie des brouillards et de la poussière. Le diamètre des particules des brouillards humides est en général au-dessus, celui des particules des brouillards secs au-dessous de la limite supérieure du diamètre des particules colloïdales ; on peut qualifier les brouillards secs, poussières colloïdales. En général ni la tension superficielle,

(1) *J. Amer. Chem. Soc.*, 1926, T. 48, p. 2757.

(2) *Zelts. für anorg. Chem.*, 1927, p. 159 et 241. *Zelts. für angew. Chemie*, 1927, N° 19, p. 550.

ni les charges électriques ou autres ne peuvent expliquer la difficulté d'absorption des brouillards par les liquides et les corps solides. Cette difficulté est bien plutôt due à la faible mobilité des particules des brouillards ce qui les empêche de venir en contact avec des absorbants; la différence à ce point de vue entre les brouillards humides et secs provient de la grandeur différente de leurs particules, les brouillards secs s'absorbant plus facilement.

## MATERIAUX DE CONSTRUCTION

La corrosion des métaux soit par les agents atmosphériques, soit par les agents chimiques dans l'industrie a continué à faire l'objet de travaux et de publications nombreuses. Le fascicule d'octobre 1926 du journal *Chem. and Met. Eng.* est consacré presque exclusivement à cette question; on y trouvera les notes suivantes qui intéressent plus particulièrement l'industrie de l'acide sulfurique.

*Les alliages de Cr de la construction des appareils chimiques, par Mac. Quigg.*

*Résistance des métaux spéciaux aux acides sulfurique et acétique.*

*Réservoirs à acide doublés de plomb.*

*Résistance du fer pur à la corrosion chimique, par Demorest.*

Hatfield (1) a constaté que la résistance d'un acier à la corrosion est très nettement diminuée si sa surface n'est pas parfaitement propre, s'il y a par exemple, de petites inclusions non métalliques.

Au 45<sup>e</sup> Congrès annuel de la *Society of Chemical Industry* à Londres en 1926, plusieurs communications sur la corrosion ont été présentées (2).

U. R. Evans a rappelé les principes fondamentaux de la corrosion et indiqué que le mode le plus nuisible est l'attaque électrochimique indirecte. En ce qui concerne le comportement des métaux vis-à-vis des acides, les impuretés existant en solution solide diminuent d'abord la vitesse de corrosion et lorsqu'elles sont passées dans la phase liquide elles l'accélèrent. On peut, en diminuant le carbone dans le fer, réduire la corrosion par l'acide sulfurique dilué mais on ne la supprime pas.

(1) *Chem. and Met. Eng.*, 6 octobre 1924 et *Génie Civil*, 1925, N° 13.

(2) *Chemistry and Industry*, 1926, N° 30, p. 504, N° 35, p. 612, et *Zetts. f. angew. Chemie*, 1926, N° 39, p. 1159 et suivantes.

La résistance obtenue par l'addition de silicium serait due à une couche de terre siliceuse ou de silice.

Dans le cas des acides oxydants on peut se demander s'ils agissent en tant qu'acides ou d'oxydants; cela dépend de la nature du métal et de la concentration de l'acide. L'acide nitrique dilué agirait d'abord comme acide; concentré il paraît agir plutôt comme oxydant et les avis sont encore partagés sur le point de savoir si la passivité qu'il confère à beaucoup de métaux est due à la formation rapide d'une couche d'oxyde qui n'est que lentement soluble dans le réactif. La cause ne doit pas être la même dans tous les cas; le comportement du plomb dans l'acide nitrique concentré peut être attribué à la faible solubilité du nitrate de plomb primairement formé; la résistance de la fonte au même acide est peut-être due à une couche de silicieure.

En somme dans ces dernières années on a reconnu plus de signification aux couches protectrices et alors qu'on admettait autrefois que les courants électrochimiques étaient causés par des différences potentielles dans le métal, on a constaté qu'elles sont plus souvent dues à des différences dans les liquides et en particulier dans la concentration en oxygène.

W. H. Hatfield a exposé que les recherches des 15 à 20 dernières années ont permis de fabriquer des aciers de résistance suffisante pour être employés dans les branches les plus diverses de l'industrie chimique; à la base de ce développement se trouve le fait reconnu expérimentalement que l'acier à faible teneur en carbone devient passif vis-à-vis de l'acide nitrique de densité 1,2 par une addition de 10 % de chrome. Il a ensuite indiqué les nombreuses applications des alliages fer-chrome-nickel; il s'est particulièrement attaché à l'étude de l'action de l'acide sulfurique très dilué en présence de divers acides organiques, du chlorure et du sulfate d'ammonium.

T. G. Elliott et G. B. Willey ont parlé des aciers chimiquement réfractaires aux températures très hautes et très basses. Les ateliers Hadfield, de Sheffield, fabriquent un acier spécial: Era-H.R. qui supporte à 800°, sans déformation, une traction de 6.5 tonnes par pouce carré. Il résiste jusque 1.000° à l'oxydation directe en milieu gazeux et conserve encore une résistance remarquable à 1.300°. Les alliages nickel-chrome avec un peu de fer sont moins résistants que les aciers spéciaux aux gaz sulfureux. Ces aciers sont particulièrement intéressants pour les fours à griller la blende, où ils se substituent aux matériaux réfractaires ordinaires pour la constitution des dents de râblage.

L'alliage Era-C.R. présente une résistance remarquable à l'action de beaucoup de lessives salines, de l'acide nitrique à toute concentration, des mélanges sulfonitriques, de l'acide sulfurique jusque 25 %, de l'acide sulfureux.

P. Parrish a traité des matériaux à employer dans la fabrication du sulfate d'ammoniaque avec des liquides ayant une acidité sulfurique plus ou moins forte.

Tadayoshi Fujihara (1) a constaté que l'acide nitrique dilué, en solution alcoolique produit comme l'acide chromique un film protecteur sur le fer. Ce film est très résistant à la corrosion par l'eau surtout dans l'air humide exempt d'acide carbonique; il serait dû à un produit d'oxydation du fer, probablement un oxyde ferreux

À la réunion du 19 novembre 1926 de la section de l'American Electrochemical Society consacrée aux métaux non ferreux purs, W S. Cowan (2) de la National Lead Co a présenté des échantillons de plomb raffiné par électrolyse ayant donné à l'analyse 99,99993 % de Pb; 0,00024 % de Sb; 0,000057 % Cu; 0,000193 % de Fe; 0,00008 % de Zn, soit en impuretés dosées 0,00057 %. On pourra remarquer que ce chiffre additionné au plomb pur donne un total supérieur à 100; l'auteur a évidemment donné ses chiffres tels qu'ils furent obtenus des méthodes analytiques appliquées et cela donne une idée de leur précision; ce sont probablement les dosages des impuretés qui ont les valeurs les plus significatives. Le plomb en question donne des cristaux beaucoup plus gros que du plomb plus impur.

Duffek (3) a proposé de standardiser les méthodes d'étude de la corrosion.

D'après Culloch (4) les espaces capillaires des métaux laissent échapper plus facilement l'hydrogène et se corrodent par suite plus vite. Evan estime que cette attaque plus grande est due à une différence d'aération.

Girard (5) a comparé l'attaque d'un acier doux et d'une fonte de moulage phosphoreuse par l'acide sulfurique; cette attaque ne dépend pas de la concentration de l'acide entre  $pH=7$  et  $pH=14$ . Les mêmes essais sur des métaux bruts ont montré que les peaux de laminage et de coulée constituent une

---

(1) *Industr. Engin. Chem.*, 1926, N° 1, p. 62.

(2) *Chimie et Industrie*, 1927, février, p. 243.

(3) *Korr. Metallachautz*, 1926, N° 6, p. 149.

(4) *Chimie et Industrie*, 1927, février, p. 271.

(5) *Chimie et Industrie*, 1927, février, p. 271.



protection vis-à-vis de l'acide sulfurique, protection surtout efficace dans le cas de la fonte.

La Newport C° (E. P. 259.200 du 20.9.1926) prétend empêcher la dissolution du fer ou de l'acier dans l'acide sulfurique ou dans les solutions contenant des ions  $SO_4$  en ajoutant à ces solutions de la thiourée ou un de ses produits de substitution; cet artifice intéresse surtout la régularisation de l'attaque dans les opérations de décapage.

On trouvera (1) quelques indications sur le moulage des pièces en ferro-silicium et les propriétés physiques d'une fonte à 14.25 %  $SiO_2$ , 0.35 % Mn, 0.60 % C total, 0.16 % P, 0.04 % S, 84.6 % Fe. Son poids spécifique est 7.0; résistance à la traction 7 kg.  $mm^2$ , à la pression 49 kg.  $mm^2$ ; point de fusion au-dessus de 1.250°; retrait 1,5 %; coefficient de dilatation 0.0000282.

La préparation de la fonte perlitique a fait l'objet de nouvelles études (2).

L'alliage de fonte durci résistant aux acides et aux lessives de Siller est, d'après le D. R. P. 426.885 du 16.11.1924, une fonte obtenue par addition de molybdène, de tungstène, de nickel et de cobalt en petite quantité.

Le métal Apso fabriqué par les aciéries de Pompey (Silicium 1, Fer 98, Cu 0.41) est plus résistant que la tôle d'acier ordinaire à l'attaque par l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et l'acide nitrique.

Un alliage qui résiste à tous les corrosifs, sauf à l'acide chlorhydrique contiendrait, d'après J. Seigle (3), 85 % de nickel, 25 % de chrome, 5 % de molybdène et le reste en fer Armco très pur; résistance à la traction 52 kg./ $mm^2$  à l'état coulé et 77 kg./ $mm^2$  à l'état forgé.

A. Grounds (4) a donné une revue des matériaux résistant à la corrosion pour la construction des fabriques de produits chimiques.

E. H. Schulz et W. Jence (5) ont fait une étude analogue. W. Rohn (5) a spécialement révisé les aciers au nickel et K. Grotewald (5) a reproduit dans un vaste tableau ce qui a été publié par l'American Society for Testing Materials (6) et où on a classé les alliages par groupes avec leur résistance aux prin-

(1) *Metallurgist*, 1926, p. 44.

(2) *Giesserei Zeit.*, 1926, p. 355.

(3) *Iron Age*, 1926, T. 22, juin, p. 1577.

(4) *Ind. Chemist. and Chem. Manufacturer*, 1926, T. 2, p. 296.

(5) *Z. Metallkunde*, 1926, N° 12, décembre, p. 377, 387, 399.

(6) *Chemical and Metall. Eng.*, 1924, T. 31, p. 94.

cipaux acides, bases, solutions salines et dans diverses atmosphères.

A. V. Blom et P. Hopf & Söhne, de la Subox A. G. (1), de Jessnitz, assurent que des peintures préparées en employant comme un pigment un pyrosol de plomb dans l'oxyde de plomb produit au four électrique peuvent, au bout d'un certain temps, par suite de réactions lentes, se passant avec les produits d'évolution de l'huile de lin, former à la surface du fer des dépôts de plomb ayant tous les caractères d'alliages et assurant ainsi une protection très efficace contre l'oxydation.

La Bakélite (B. F. 607.929 du 12.12.1925) établit des revêtements résistants aux acides; on réalise d'abord une surface brute, par exemple en étalant du plomb pelliculaire par le procédé Schoop, puis on applique sur cette surface une couche de bakélite.

D'après S. Schutz (2) pour protéger les métaux contre l'action de l'anhydride sulfureux, le minium de fer a la résistance la plus élevée; viennent ensuite le lithopone, la céruse, le fer micacé, le blanc de zinc. Un mélange de craie et de peinture à base de fer donne aussi une bonne résistance.

### APPAREILLAGE ACCESSOIRE

Les appareils de réglage automatique de tirage se perfectionnent sérieusement; on fait des applications de ces dispositifs donnant satisfaction dans les grandes chaufferies et on verra certainement le même principe s'introduire dans les systèmes de chambre de plomb. Nous citerons, entre autres, les appareils Askania, Otic, Firminhac (3), Compagnie des Compteurs, etc...

De même, les appareils de mesure de température à distance avec enregistrement sont l'objet de perfectionnements constants; ce mode de contrôle sera très intéressant pour les chambres le jour où, dans le domaine des températures entre 10 et 100°, on aura des appareils assez précis pour signaler avec sécurité sur le diagramme d'inscription des écarts de température de 1° C.

De nouveaux types de pompes à acides apparaissent presque chaque jour; mentionnons les pompes à acide sans presse-étoupe de W. Meineche (4) construites en ferro-silicium, bronze

(1) *Zeits. f. angew. Chemie*, 1926, p. 555 et 1124.

(2) *Wärme, Kältetechn.*, 1926, N° 26, p. 281.

(3) *Chaleur et Industrie*, 1926, août, p. 448.

(4) *Chem. Apparatur*, 1926, T. 13, N° 10, p. 114.

phosphoreux ou plomb durci; la pompe en olivite (1) de l'Oliver Continuous Filtration Co; l'olivite est une substance résistante aux acides comparable au caoutchouc durci mais n'en ayant pas les inconvénients; elle résiste aux acides minéraux et organiques excepté l'acide nitrique concentré; on peut manipuler des solutions à une température voisine du point d'ébullition.

Foster (2) a préconisé comme liquide manométrique pour les appareils de contrôle le salicylate de méthyle. Ce produit possède sur les autres liquides les avantages suivants: a) il dissout toute trace d'huile ou de matière grasse et donne, par suite, un ménisque parfait.

b) Il possède une très faible tension de vapeur et par conséquent peut durer indéfiniment.

c) En raison de cette faible tension de vapeur, sa diffusion dans le gaz est négligeable.

d) Il est très commode pour le remplissage des manomètres. Poids spécifique 1.186.

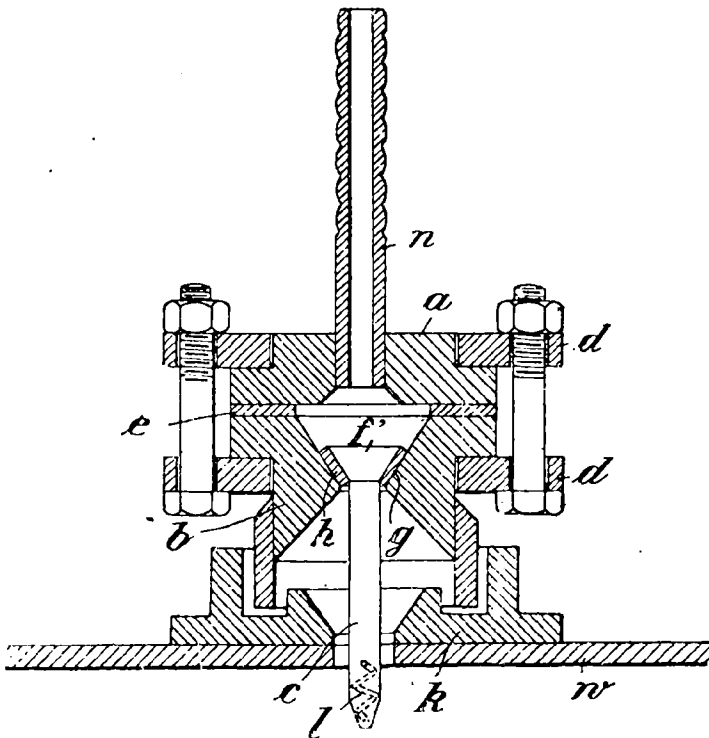


Fig. 171. — Pulvérisateur de la A. G. f. Bergbau-Blei-und-Zinkfab.

(1) *Chimie et Industrie*, 1927, juin, p. 1044.

(2) *Industr. Engin. Chem.*, 1926, N° 1, p. 82.

Le salicylate de méthyle a toutefois l'inconvénient de dissoudre le caoutchouc.

Pour la pulvérisation des liquides, T. Weickel envoie le courant d'air ou de gaz qui contient le fluide à pulvériser sous une forme déjà plus ou moins divisée et en suspension sur une grille de lamelles à arêtes aiguës de façon à ce que les arêtes antérieures de ces lamelles qui ont une forme quelconque, divisent le courant gazeux en minces couches ou filets (D. R. P. 419.520 du 2.8.1924).

La A. G. f. Bergbau- Blei-, und Zinkfab. (D. R. P. 438.831 du 18.8.1925 et B. F. 618.207 du 29.6.1926) constitue pour la pulvérisation de l'eau ou de l'acide dans les chambres de plomb un corps d'ajutage avec cavité et couvercle par lequel le liquide est conduit au tube pulvérisateur; la première partie est en plomb durci, le tube est en verre. La fig. 171 dispense d'une plus longue description.

P. Lukjanow (1) a passé en revue les différents types de pulvérisateurs utilisés dans les chambres de plomb.

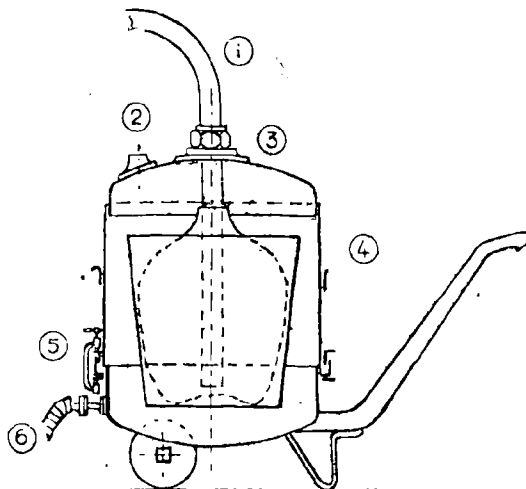


Fig. 172. — Appareil pour la vidange des bouteilles par pression d'air.

M. Balk (2) a décrit les installations pour le transvasement des liquides corrosifs ou dégageant des vapeurs vénéneuses. L'auteur s'y est surtout étendu sur les appareils destinés à la manutention des liquides dégageant des vapeurs ou très volatils;

(1) *Journ. J. Chem. Ind (russe)* 1926, T. 2, p. 1039.

(2) *Chronique de la Sécurité industrielle*, T. 2, N° 6, novembre-décembre 1926, p. 169. Bureau international du Travail, Genève.

il n'indique rien de nouveau pouvant intéresser spécialement l'acide sulfurique produit par le procédé des chambres, mais l'appareil représenté par la figure 172 est d'un emploi général; il sert à vidanger les bouteilles de verre ou de grès par l'air comprimé sans les exposer à l'éclatement. Il est constitué par une cuve et une cloche démontable en tôle d'acier qui est boulonnée sur la cuve de manière à réaliser un ensemble étanche. Le tuyau de vidange solidaire de la cloche descend dans la bouteille; on peut alors admettre l'air comprimé dans la cuve pour refouler le liquide; la cuve peut être munie d'une soupape de sûreté.

E. Dollfus (1) a décrit une série de nouveaux types de siphons à amorçage automatique.

F. Hirsch (2) a consacré un opuscule de 140 pages aux moyens de transport et de manutention des acides minéraux.

### CONTROLE CHIMIQUE DE LA FABRICATION

L'appareil Mono Recorder a été adapté au dosage de l'acide sulfureux dans les gaz de fours avec enregistrement des résultats; il est construit par Fr. Egnell, de Stockholm.

E. D. Ries et L. E. Clark (3), pour déterminer de petites quantités d'anhydride sulfureux dans un gaz contenant en outre de l'oxygène, font passer un volume mesuré de ce gaz dans un absorbeur Mitscherlich à quatre boules, contenant 10 cent. de solution à 10 % d'hydroxyde de sodium avec 0.002 mol. gr. de chlorure stanneux. La solution est ensuite passée dans une fiole, diluée à 50 cc., traitée avec 50 cc. d'acide chlorhydrique 12 N et 2 cc. de tétrachlorure de carbone comme indicateur, refroidie et titrée avec une solution 0.003 mol. gr. d'iodate jusqu'à ce que la couleur rose de l'indicateur disparaisse. On fait parallèlement un essai à blanc. L'emploi de glycérine et de soude donne des résultats trop faibles quand il n'y a que des traces de  $\text{SO}_2$ ; 5 % de glycérine ne préviennent pas l'oxydation et 50 % donnent des chiffres inexacts par défaut.

F. J. Wilkins et H. W. Webb (4) ont constaté que la méthode recommandée par Lunge pour le dosage de l'acide nitrosylsulfurique dans l'acide sulfurique appliqué à l'analyse d'acides contenant de hauts pourcentages d'acide nitrosylsulfu-

(1) *Chemikerd Zeitung*, 1928, N° 96, p. 775.

(2) *The Transport and Handling of Minerals Acids*, 1926.

(3) *Ind. Eng. Chem.*, 1926, p. 747.

(4) *Chemistry and Industry*, 1926, N° 35, p. 304 T.

rique donne des résultats trop faibles d'environ 10 %. Cette observation avait d'ailleurs déjà été faite par Meyer et Wagner pour l'acide nitrosylsélénié. La variante proposée par Raschig et qui consiste à employer un excès de permanganate de potasse que l'on titre en retour ne donne pas non plus de résultats corrects. Les auteurs préconisent le mode opératoire suivant : On verse une certaine quantité de solution de permanganate de potassium (ordinairement 25 cc.) dans une fiole conique de 750 cc. et on la dilue à dix fois son volume.

La solution d'acide nitrosylsulfurique est alors coulée rapidement d'une burette de façon que 30 % environ du permanganate restent en excès. La solution est chauffée à 50° et maintenue à cette température trente minutes. On ajoute ensuite un excès de solution standard de sulfate ferreux ammoniacal et, après quelques minutes, cet excès est déterminé par titrage au permanganate.

L'erreur de ce procédé est ramenée à 0.5 %. La méthode au nitromètre ne donne pas une erreur moindre de celle du titrage.

### PRIX DE REVIENT

Depuis l'étude de Hasenclener publiée en 1912, il n'est, à notre connaissance, rien paru sur le prix de revient de l'acide sulfurique fabriqué par le procédé des chambres.

Chaplin Tyler (1) a repris les éléments de prix réunis par le gouvernement anglais en 1918 pour vingt usines fabriquant de l'acide sulfurique par le procédé de contact et y a appliqué les prix de matières premières et d'exploitation correspondant aux conditions de 1926. Il a comparé les procédés Tentelew, Schroeder, Grillo et Mannheim, mais cette comparaison est bien fragile car elle est basée sur des rendements de transformation anormaux pour certains de ces procédés : Schroeder Grillo 94 %, Tentelew et Mannheim 84 %. Les prix pour les usines marchant avec le procédé Schroeder-Grillo vont de 15,19 à 23,11 \$ par tonne courte d'environ 900 kg., le soufre étant coté 22 \$ la tonne à 100 %. Ce que nous retiendrons de ce travail c'est l'appréciation de Tyler quant au procédé des chambres de plomb : Pour l'acide sulfurique à 60° B. il considère le procédé des chambres de plomb comme plus économique. A son avis le système préfé-

---

(1) *Chemical and Metallurgical Engineering*, avril 1926.

nable est une combinaison des deux procédés (Schroeder-Grillo et chambres) dans laquelle on produit le plus possible d'acide à diluer l'oléum produit par l'appareil de contact pour préparer l'acide concentré commercial.

The National Fertilizer Association a publié (1) une brochure de 64 pages sur l'établissement du prix de revient de l'acide sulfurique et du superphosphate; cette notice est en réalité un manuel de comptabilité industrielle; elle ne donne aucun chiffre d'exploitation.

DE JUSSIEU.







## Table alphabétique des matières

Absorption dans les tours.....	155
Absorption d'eau par le coke.....	176
Acides, analyse.....	377
Acide arsénieux, Tension de vapeur.....	86, 202
Acide arsénieux, séparation de gaz de grillage.....	87
Acide nitrique synthétique.....	16
Acide nitrique, consommation suivant production.....	152
Acides résiduaires des nitrations.....	16, 197
Acides résiduaires, récupération.....	209, 428
Acide sulfureux, production.....	20, 385
Acide sulfureux, purification.....	58
Acide sulfurique pour accumulateurs.....	198
Acide sulfurique pour décapage.....	198, 435
Acide sulfurique pour épailage.....	199
Acide sulfurique pur.....	212, 428
Acide sulfurique pour soie artificielle.....	199, 201
Acide sulfurique pour sulfate d'ammoniaque.....	199, 207
Acier Stainless.....	324
Acier V <sup>2</sup> A.....	324
Alliages ferreux.....	313, 433
Alliages résistant aux acides.....	326
Ammoniac, oxydation.....	16
Anhydride sulfureux solubilité.....	88, 199
Anhydride sulfureux, absorption.....	90, 91, 92
Anneaux de remplissage.....	173, 422
Antacid.....	348
Appareils mécaniques de réaction, absorption et lavage.....	186, 424
Arsenic dosage.....	379
Arsenic séparation de l'acide sulfurique.....	203
Arsenic séparation du gaz de grillage.....	87
Azote nitrique, sources.....	16, 685
Basalte.....	331
Benzol, acides de purification.....	209
Blanchiment de l'acide sulfurique.....	209
Blendes.....	11, 37, 398
Brouillards d'acide.....	277, 431
Calfatage des pompes et ventilation.....	331
Canalisations d'acide.....	349

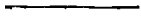
Caoutchouc .....	333	
Carburants, acides de purification.....	209	
Cascades de concentration.....	195	
Catalyseurs de corrosion.....299,	315	
Centrifugation de l'acide sulfurique.....	193	
Céramiques, produits.....	331	
Chaleur de dilution de l'acide sulfurique.....	229	
Chaleur latente d'évaporation.....	231	
Chaleur spécifique de l'acide sulfurique.....	219	
Chaleur de réaction, élimination.....106,	420	
Chaleur de concentration de l'acide sulfurique.....	236	
Chambres de plomb.....	117	
Chambres en fer.....	134	
Charbons absorbants.....	91	
Ciment, résidu de la fabrication de l'acide sulfurique....	53	
Ciments résistant aux acides.....	332	
Circulation des acides.....338, 436,	439	
Coagulation pour purification de l'acide.....	192	
Communications entre chambres.....	119	
Concentration de l'acide sulfurique.....	218	
Concentration du gaz sulfureux.....88,	408	
Conduite de la fabrication.....	147	
Contact, procédé.....5,	381	
Contrôle analytique de la marche des chambres.....	148	
Contrôle chimique de la fabrication.....361,	439	
Contrôle du débit des tuyauteries.....	350	
Corrosion des métaux.....294,	432	
Crodon .....	325	
Décantation de l'acide sulfurique.....	191	
Décapage par l'acide sulfurique.....198,	435	
Dépoussiérage mécanique.....60,	405	
Dépoussiérage électrique.....69,	406	
Disperseurs .....	112, 140, 146, 416, 420,	424
Distribution des acides.....338,	354	
Dizigold .....	328	
Durée de séjour du gaz dans les chambres.....	147	
Duriron .....	321	
Ebullition de l'acide sulfurique.....	221	
Ecoulement de l'acide sulfurique dans les tuyaux.....	349	
Epaillage par l'acide sulfurique.....	199	
Epuration du gaz de grillage.....60,	404	
Espace libre dans les tours.....	161	
Etoiles pour remplissage.....	179	

Évaporateur pour acide sulfurique.....	195
Everdur .....	329
Fer Armeo.....	324
Fer Apso.....	435
Fer, matériau.....	313
Fer passif.....	314, 433
Fer, séparation de l'acide sulfurique.....	207
Ferro-silicium .....	320
Filtration de l'acide sulfurique.....	192, 206, 426
Filtration des fumées de concentration.....	281, 431
Fonte, matériau.....	319, 435
Fours à blendes.....	37, 385, 398
Fours à pyrites.....	28, 394
Fours à soufre.....	20, 385
Fumées acides des concentrations.....	277, 431
Galène .....	12
Garnissage des tours.....	114, 150, 170, 421
Gay-Lussac .....	117, 150, 419
Gaz de la fabrication, analyse.....	375
Gaz des fours, analyse.....	364
Gaz froids pour la fabrication.....	116, 417
Gazogène pour concentrations.....	241, 258
Glover .....	111, 262, 263
Grillage des sulfures métalliques.....	25, 387
Gypse pour la production de gaz sulfureux.....	50, 403
Huiles, purification par l'acide sulfurique.....	209
Hydrogène sulfuré, préparation.....	206, 427
Kapnographe .....	375
Kenotron .....	75
Lave volcanique.....	330
Laveurs de gaz.....	186, 424
Manutention de l'acide sulfurique.....	338, 438
Masses d'épuration du gaz.....	12, 56, 404
Matériaux de construction.....	294
Matériaux divers.....	330, 432
Matériel de transport.....	359, 439
Métal Monel.....	325
Métaux autres que le plomb.....	313
Nitrate de chaux, emploi aux chambres.....	19
Nitrate de soude, emploi aux chambres.....	108
Nitre, élimination de l'acide sulfurique.....	208
Normes de la pureté de l'acide sulfurique.....	212
Olivite .....	437

Oxydation de l'acide sulfureux en acide sulfurique.....	94,	410
Packed Cells.....		135
Paniers pour bouteilles.....		359
Parois, action catalytique sur la réaction.....		100
Passivité des métaux.....	299,	314
Peintures.....		436
Pertes de charge par le garnissage des tours.....		173
Pétrole, purification par l'acide sulfurique.....		209
Plaques filtrantes.....	193,	426
Plomb, matériau de construction.....	300,	434
Plombage homogène.....		310
Plombite.....		333
Point d'ébullition de l'acide sulfurique.....		221
Pompes à acide.....	339,	436
Potentiel de pression.....		165
Poussières, dosage dans les gaz.....		369
Pratique du procédé des chambres.....	107,	414
Précipitation électrique des fumées de concentration....		285
Précipitation électrique dans les chambres.....		124
Précipitation électrique des poussières.....	69,	406
Pression, influence sur la marche des réactions.....	99,	102
Prix de revient.....		440
Prodorite.....		332
Productions d'acide sulfurique.....		382
Produits nitreux, introduction au Glover.....		113
Produits nitreux, pertes.....		150
Propeller.....	180,	252
Propulsion des gaz.....		335
Pulsations dans les tours.....		167
Pulvérisateurs d'acide sulfurique.....		250
Pulvérisation sur le Glover.....		112
Pulvérisation de l'eau et de l'acide.....	354,	437
Purification de l'acide sulfureux.....	58,	404
Purification de l'acide sulfurique.....	190,	426
Pyrites.....	9,	382
Pyrites, grillage.....		28
Quartz.....		331
Rayonnement des chambres et tours.....	106,	420
Réactions du procédé des chambres.....		95
Réactions parasites.....		105
Reconcentration des acides usés.....		195
Récupération des produits nitreux.....	147,	150
Récupération des acides résiduaire.....		209

Réfrigération des acides.....	335,	352
Réfrigération du gaz.....		335
Régénération des acides résiduaire.....		209
Régulateurs de débit de gaz.....	337,	436
Remplissage des tours, caractéristiques.....		170
Remplissages des tours, Glover et Gay-Lussac	115, 150, 175	421
Répartition des acides sur les tours.....	116, 338,	354
Résidus de grillage, analyse.....		380
Réversibilité des réactions des chambres.....		102
Rotoxit .....		329
Ruchage tunnel.....		424
Saturex, concentration acide sulfurique.....		242
Secouage des dépoussiéreurs électriques.....		79
Securite .....		332
Sélénium, séparation de l'acide sulfurique.....	207,	428
Sélénium, dosage.....		378
Soie artificielle, acide sulfurique pour.....	199,	201
Soufre, combustion .....	20,	385
Soufre, sources .....	7,	380
Soufre, production .....		7
Soufre, impuretés .....		8
Soufre par les sulfates.....		13
Spirales Brégeat.....		176
Spiral Riesler .....		181
Sulfate acide de zinc dans l'acide sulfurique.....		203
Sulfates alcalino-terreux pour la production de l'acide sulfureux .....	49, 55, 384,	401
Sulfate d'aluminium, solubilité dans l'acide sulfurique..		202
Sulfate d'ammonium.....	199,	207
Sulfate de plomb, solubilité dans l'acide sulfurique.....		199
Sulfure d'arsenic.....		206
Sulfures métalliques, grillage.....	25,	387
Superposition des densités, principe.....		155
Suspension des chambres.....		123
Température, influence sur la réaction.....		100
Température de combustion de la pyrite et de la blende..		389
Tendance de l'évolution du procédé des chambres.....		153
Tension de vapeurs de l'acide sulfurique.....	221,	428
Tension de vapeur de l'anhydride arsénieux.....		202
Théorie du procédé des chambres.....		153
Thermisilid .....		323
Tirage (régularisation).....		334
Tours, établissement et fonctionnement.....		154

Tours Fairlie.....	184
Tours, fonctions diverses.....	154
Tours intermédiaires.....	132
Tours Moritz.....	139
Tours Opl.....	133
Tours de réaction.....	132, 417
Turbodisperseur .....	112, 420
Turboflex .....	360
Ulco, métal.....	302
Vapeur, emploi dans les chambres.....	129
Verre, matériau de construction.....	331
Ventilateurs .....	335
Viscosité de l'acide sulfurique.....	191
Wagons-citernes .....	360
Wegucit .....	348
Zinc dans l'acide sulfurique.....	203



## Table des noms d'auteurs

---

- Abramski, 366.  
Accrington Brick & Tile C°, 422.  
Adency, 157.  
A.G.F.A., 52.  
Aitchison, 313.  
Allemand, 14.  
Allner, 369.  
Althammer, 55.  
Amag-Hilpert, 340, 345.  
Andriessens, 410.  
Anzies, 54.  
Armstrong, 258.  
Arnott, 326.  
Askania, 436.  
Bablik, 311.  
Bacon, 9.  
Baker, 174, 420, 421.  
Bakélite (la), 436.  
Balk, 438.  
Balz, 401.  
Bamag, 337, 385.  
Bambach, 51.  
Banigan, 322.  
Barberousse, 207.  
Barbour, 191.  
Barker, 428.  
Barrière, 406.  
Barett, 396.  
Barth, 42, 64, 245.  
Bartsch, 361.  
Bary, 83.  
Baskerville, 211, 311.  
B.A.S.F., 14, 52, 55, 57, 209, 276.  
Baucroft, 280.  
Bauer, 422.  
Baumann, 389.  
Bayer, 14, 50, 51, 53, 56, 189, 208, 409, 424.  
Bayley, 414, 419.  
Beavers, 151, 420.  
Beck, 209, 358.  
Becker, 167.  
Behrens, 15.  
Benedict, 337.  
Benger, 207.  
Benker, 266.  
Benker et Millberg, 128, 147.  
Bender, 431.  
Benesch, 212.  
Bergbau-Blei und Zinkfab., 438.  
Berk, 331.  
Berl, 95.  
Berliner, 308.  
Bermutat, 246.  
Bichowski, 89.  
Billwarder Chem. Fab., 91.  
Binshelder, 427.  
Bischringer, 95.  
Bitterli, 98, 99.  
Blom, 436.  
Blowski, 210.  
Bodenstein, 26, 97, 98.  
Boertlein, 387.  
Böhm, 431.  
Bonnet, 333.  
Borchers, 327.  
Borrmann, 155.  
Borsum, 95.  
Botto, 109.  
Bracq Laurent, 34, 396.  
Braidy, 6, 352.  
Brandenburg, 416.  
Brégeat, 176.  
Breitfeld Danek & C°, 394.  
Briner, 98, 99.  
Brönsted, 228, 229.  
Brooke, 197.  
Brooks, 39.  
Brown, 421.  
Bruckardt, 138.  
British Dyes Ltd, 197, 211.  
Budnikoff, 50, 401.  
Buff, 400.  
Buffalo, Forge C°, 335.  
Bühler, 210.  
Buhring, 193.  
Burns, 79.  
Burt, 221, 222.  
Busching, 217, 273, 274.  
Bush, 286, 416.  
Calder, 283.  
Cautelo, 421.  
Cavack, 174.  
Chance et Claus, 51.  
Chance et Hunt, 283, 405.

- Chapell, 22.  
Chaudron, 362.  
Chemical Construction C<sup>o</sup>, 132,  
210, 211, 253, 276.  
Chemical Pump & Valve C<sup>o</sup>,  
347.  
Chemical Treatment C<sup>o</sup>, 325.  
Chemische Fab. Kalk, 398.  
Chemische Fab. Niederrhein,  
424.  
Chemische Ind. A. G., 56.  
Chemo-Technick Büro, 91.  
Cheney,  
Chevalet, 350.  
Chickering, 23.  
Clamer, 328.  
Clark, 205, 439.  
Clayton, 23, 387.  
Clayton Aniline C<sup>o</sup>, 269.  
Clemente, 315.  
Cobranc, 317.  
Cochet, 128.  
Coken, 304.  
Coleman, 247.  
Collins, 214.  
Compagnie des Compteurs, 436.  
Complexes Ores Recov. C<sup>o</sup>, 387.  
Consolidated Mining Smelting  
C<sup>o</sup>, 333.  
Cookson C<sup>o</sup> Ltd, 301.  
Cornog, 431.  
Coster v. Woorhut, 209.  
Cottrell, 70, 77, 283.  
Cowan, 434.  
Cowburn, 263.  
Crafft, 87.  
Cramp, 68.  
Culloch, 434.  
Curtius F. & C<sup>o</sup>, 135.  
Dargan, 431.  
Davidson, 210.  
Dawis G. K., 205, 241.  
Davis H. S., 9, 23, 223.  
Dawell, 117.  
Davy, 413.  
Dawidson, 202.  
Dean, 310.  
Deau, 211.  
Debuch, 397.  
Delasalle, 58, 70, 71, 279, 286.  
Delbart, 318.  
Deluch, 37.  
Denecke, 323.  
De Rudder, 889.  
Deschamps, 167, 183.  
De Spirlet, 39.  
Deutsche Petroleum G., 51.  
Diehl, 15, 405.  
Dior, 131.  
Ditz, 199, 378.  
Dixon, 97.  
Doebelin, 328.  
Doeltz, 28.  
Dollfus, 439.  
Dommer, 368.  
Dorman, Long & C<sup>o</sup>, 438.  
Dortmunder Union, 360.  
Dortmunder Vulkan, 65.  
Donaldson, 65, 131, 151, 394,  
354, 358.  
Donnan, 157.  
Dowald, 174, 420.  
Dowell, 384.  
Driver Harris C<sup>o</sup>, 327.  
Drane, 164.  
Dreyfus, 267, 239.  
Droogenbosch Soc. An., 217.  
Drory, 374.  
Duffek, 434.  
Dufford, 209.  
Dun, 242.  
Dunn, 199.  
Du Pont de Nemours, 180, 224,  
330.  
Dwight Lloyd, 12, 48.  
Duriron C<sup>o</sup>, 335, 347.  
Duron, 129, 244, 245, 250, 272,  
279, 283.  
Dynamit Nobel A. G., 184.  
Ecco, 17.  
Eckeltt, 305.  
Eglert, 78, 292.  
Egwell, 439.  
Ergsen, 110.  
Elektrische Gasreinigung G.,  
85.  
Elliott, 412, 433.  
Emaillator A. G., 312.  
Enckell, 403.  
Enke, 399.  
Erchenbrecher, 55.  
Erik J. von Virgin., 363.  
Ergroest G., 30, 33, 56, 87, 146,  
186, 408, 416.  
Evan, 434.



- Fairlie, 59, 85, 113, 123, 148,  
149, 306, 347, 354, 360, 420.  
Fahrenwald, 327.  
Farsotte, 395.  
Fawsitt, 314.  
Feigensohn, 198.  
Feld, 56, 96.  
Fenton, 199.  
Ferguson, 221.  
Ferraris, 338, 339.  
Fertilizer Association, 441.  
Fiechter, 405.  
Fink, 325.  
Finkelstein, 347.  
Fischler, 417.  
Foerster, 97.  
Fog, 254.  
Forrer, 98, 101.  
Forster R. et Cie, \*19.  
Fox, 283.  
Franck, 113.  
Frankel, 294.  
Frasch, 64.  
Fraser, 227.  
Freese, 89.  
French, 303.  
Frendenberg, 64.  
Freundlich, 280.  
Frischer, 178, 185, 262.  
Frohberg, 113.  
Froitzheim, 407.  
Froment, 14.  
Fuchs, 54.  
Fulda, 89.  
Fulon, 399.  
Furner, 211.  
Gadais, 362.  
Gaillard, 112, 137, 150, 247,  
260, 339, 341, 417, 430.  
Gallardo, 415.  
Garnier, 219, 300, 316.  
Gavack, 92.  
Gaz industriel, 337, 421.  
Gelsenkirchener B.w., 375.  
Gesellsch. f. Chem. Ind., 409.  
Gesellsch. f. Linde Eismaschi-  
nen, 409.  
Gianoli, 109, 359.  
Gibbs, 38, 61.  
Giland, 64.  
Gilchrist, 147, 211, 253.  
Gill, 409.  
Gille, 365.  
Girard, 434.  
Glaser, 365.  
Giens Falls Machine Works,  
20.  
Gmalley, 322.  
Goerens, 318.  
Goetzmann, 404.  
Goldmann, 12.  
Goodwin, 161.  
Graire, 102, 105, 106, 365, 375,  
377, 411.  
Graf, 67.  
Grasselli Chem. Co, 427.  
Graumann, 28.  
Grayson, 210.  
Greenewaldt, 228, 430.  
Greider, 410.  
Greulich, 389.  
Gribier, 379.  
Griesheim Chem. Fab. Elektron,  
258.  
Grinshaw, 326.  
Grob, 35.  
Grollmann, 227.  
Gröppel, 397.  
Grosche, 265.  
Grotewald, 435.  
Groume-Grimaïho, 62.  
Grounds, 416, 435.  
Gruhl, 407.  
Grzenkowski, 410.  
Guadagni, 110.  
Guerther, 327, 330.  
Günther, 179.  
Guye, 98.  
Gypse, 404.  
Hagemann, 420, 421.  
Hahn, 349.  
Hanemann, 303.  
Hangtou, 268.  
Hanisch, 88.  
Happel, 65.  
Harney, 140, 401.  
Hartland Seymore, 334.  
Harpf, 91.  
Hasenclever, 440.  
Haslam, 163, 174.  
Harris, 400.  
Hatfield, 432, 433.  
Hawley, 361.  
Hayaschi, 414.  
Hechenbleikner, 147, 210, 211,  
258.

- Heide, 315.  
Heimrod, 292.  
Heinz, 155.  
Helbig, 14, 51.  
Helbronner, 39, 255.  
Heldermann, 304.  
Hempel, 97.  
Hemond, 78.  
Hengleu, 410.  
Henning, 234.  
Hesse, 50, 51.  
Heldermann, 304.  
Heraeus, 329.  
Heyer, 384, 414.  
Heuley, 203.  
Heve, 116.  
Hidesuke Hito, 268.  
Hignette, 193.  
Hilbert, 13, 52.  
Hilscher, 360.  
Hirsch, 439.  
Hocks, 48.  
Hoffmann, 59.  
Hohlfeld, 70.  
Hommel, 37.  
Hopf, 436.  
Hough, 209.  
Houser, 420.  
Housemann, 385.  
Howard, 409.  
Hudson, 310, 409.  
Hugget, 409.  
Humphrey, 303.  
Hurler, 155.  
Hutin, 293.  
Huttig, 392.  
Hydro Elektrisk Kwaelstof, 111.  
I. G. Farbenindustrie A. G., 415.  
Ilgner, 14.  
Imhausen, 311.  
Ingalls, 40.  
International précipitation C°,  
124, 412.  
Irmann, 328.  
Italicner, 51.  
Jackson, 401.  
Jacobson, 394.  
Jaeckel, 189.  
Jakosky, 407.  
Janregny, 14.  
Jenge, 323.  
Jensen E., 35.  
Jensen O., 108.  
Jones, 304, 309, 377, 420.  
Joosten & Cie, 424.  
Jorgensen, 111, 170.  
Juge Boirard, 362.  
Jurisch, 96.  
Kaiser, 324.  
Kai Warming, 110.  
Kahlbaum, 37.  
Kallperry, 258.  
Kaltenbach, 66, 94, 125, 156,  
249, 279, 281, 350.  
Kannhauser, 199, 378.  
Karrer, 73.  
Kay, 326.  
Kauffmann, 396.  
Kauffmann, 129.  
Kausch, 130.  
Keats, 164.  
Kec, 124.  
Kelvin, 279.  
Kerr, 23.  
Kessler, 241.  
Kestner, 199, 195, 335, 339,  
343, 422.  
Keller, 147.  
Kiermayer, 55.  
Kilroy, 258.  
Kinami Manshn, 405.  
Kirchoff, 79.  
Kleist, 412.  
Klencke, 134, 140, 144, 265,  
415, 416.  
Klinger, 140.  
Knietsch, 5, 279, 313.  
Kohi Kudoh, 409.  
Kohr, 379.  
Kolb, 199.  
König, 413.  
Kowalke, 327, 421.  
Kraye, 144, 145.  
Krell de Graffurg & C°, 302.  
Krell-Strozda, 269.  
Krotoff, 23.  
Krowatschek, 67.  
Kruger, 364.  
Krupp, 323, 324.  
Kubierschky, 153, 182.  
Kuhlmann (Etablissements),  
30, 46, 65, 91.  
Kuhne, 99.  
Kwanto Sanso Kabushikikaiska,  
268.  
Laboureau, 300, 316.

- La Condamine, 219.  
Laillier, 71.  
Lambert, 349.  
Lamoreaux, 68, 144, 416.  
Lamoreux, 73.  
Landis, 16, 28.  
Landolt, 78.  
Larass, 347.  
Larison, 105, 109, 135.  
Lassieur, 309.  
Laube, 212.  
Laufer, 148.  
Le Blanc, 97, 98.  
Leemans, 417.  
Leggo, 396.  
Leggs, 46.  
Leigh, 359.  
Leitch, 267.  
Lemaitre, 108, 150.  
Leunox, 430.  
Leod, 204.  
Lessing, 178.  
Letinsky, 337.  
Lévy, 322, 326.  
Lewhard, 209.  
Lewis, 156, 174, 348.  
Liepus, 330.  
Lint, 381.  
Lippmann, 39.  
Littmann, 428.  
Lodge, 406.  
Lohmen (de), 197.  
Lorenz, 410.  
Loriot, 65, 405.  
Lubbreich, 294.  
Lukjanow, 438.  
Lunge, 95, 96, 97, 98, 101,  
192, 195, 225, 305.  
Lurgi Apparatenbau A. G.,  
408.  
Lurgi Gesellsch., 24, 30, 40,  
142, 181, 395.  
Lurmann, 392.  
Lütjens, 64.  
Lütjens et Ludewig, 35, 125,  
152.  
Maas, 294.  
Mac Donald, 225.  
Mac Kellar, 306.  
Macnab, 144.  
Magnésie française (La), 55.  
Magnus, 410.  
Magnin, 33, 399.  
Makowecki, 389.  
Malane, 396.  
Manchot, 413.  
Manning, 420, 421.  
Mansfeld A. G., 428.  
Marchal, 52.  
Marclen, 344.  
Martin, 54, 417.  
Marx, 193.  
Masson, 157, 268.  
Matignon, 276, 320, 322.  
Matsui, 414, 420.  
Mattenkioldt, 272.  
Matthes, 201.  
Meinecke, 98, 436.  
Meldau, 66.  
Mellersch, 401, 417.  
Mengen, 212.  
Menzen, 428.  
Merck, 214.  
Merrimac Chemical Co, 263.  
Meyer, 285, 335.  
Metallbank u. Metall. G., 14,  
24, 51, 53, 64, 70, 79, 87,  
116, 134, 140, 142, 144, 145,  
265, 386, 398, 405, 407, 415,  
416.  
Metallverarbeitung G., 312.  
Metalltrades Ltd, 146.  
Metropolitain Gas Co, 143, 147,  
186.  
Micewicz, 105.  
Miersch, 197, 275.  
Mühlbauer, 390.  
Miles, 21, 199, 277, 279, 280,  
281.  
Miller, 174.  
Mills Packard, 120, 147, 415.  
Moeller, 70, 72, 77, 85.  
Molinari, 198, 307.  
Molitor, 384.  
Monarch, 357.  
Monel, 325.  
Mono Recorder, 439.  
Moore, 205.  
Monnartz, 327.  
Montecatini, 414.  
Morgan, 257.  
Morin, 311.  
Moritz, 36, 58, 67, 117, 139,  
263, 343, 352, 414.  
Moro Pietro, 180.  
Moscicki, 183.

- Moss, 123, 243.  
Muller E. B., 92.  
Muller W. J., 384, 403.  
Murray, 213.  
Muspratt, 382.  
Muttall, 174.  
Navratiel, 424.  
Nemes, 28.  
Nernst, 295.  
Nettle, 401.  
Neuss, 424.  
New Cornelia Copper C<sup>o</sup>, 347.  
Newport C<sup>o</sup>, 435.  
Nielsen, 180, 252.  
Niewarski, 98.  
Norburg, 309.  
Norsk Hydro Elek-Kvaelstoff  
fab., 260.  
Nouvelle, 16.  
Nowka, 331.  
Nydegger, 86.  
O'Hara, 37.  
Olivier, 125, 245.  
Oliver Continuous Filt. C<sup>o</sup>, 437.  
Opderbeck, 373.  
Ophuls, 401.  
Opl, 133, 147.  
Ord, 40.  
Oski A. G., 70, 78.  
Otic, 436.  
Oxus, 342.  
Oxygène C<sup>o</sup>, 426.  
Ozag Petersen, 116, 185.  
Paghani, 276.  
Palet, 378.  
Parent, 33.  
Parker, 156, 161, 247.  
Parkes, 197, 225.  
Parrisch, 17, 135, 143, 151,  
161, 202, 207, 396, 404, 420,  
434.  
Partington, 156.  
Pascal, 25, 103, 219, 250, 280,  
286, 300, 316..  
Pasque, 293.  
Pasteur, 373.  
Patrick, 92, 174, 410.  
Patten, 275.  
Patterson, 20.  
Pauling, 272.  
Pax, 310.  
Percy, 304.  
Peregrin, 379, 380.  
Perrin, 242.  
Peterkin, 97.  
Petersen, 88, 114, 116, 129, 145,  
260, 271, 293, 417.  
Petit, 387.  
Pfannenschmidt, 130, 246.  
Pfaundler, 229.  
Phœnix A. G., 211.  
Piatti, 421.  
Pick, 333.  
Pierson, 258.  
Pipereaut, 121, 255.  
Poetter, 15.  
Porter, 221, 229, 236.  
Pozzi-Escot, 102.  
Pratt A. L., 107.  
Pratt Eng. Mach. C<sup>o</sup>, 335.  
Prentice, 23, 385.  
Projahn, 205.  
Prudhomme, 52, 53.  
Prym, 177, 423.  
Quack, 312.  
Queslov, 111.  
Quinau, 124, 144, 186.  
Rabe, 186, 350, 354.  
Rable, 424.  
Raffineries intern. de soufre,  
387.  
Raimbert, 193.  
Ramsay, 226.  
Raschig, 95, 96, 97, 149, 172,  
173, 176, 334, 413, 417.  
Rateau, 337, 425.  
Raven, 373.  
Rawdon, 308.  
Read, 399.  
Reed, 128.  
Reich, 149.  
Reimlinger, 413.  
Remy, 280, 281, 431.  
Research Corp., 407.  
Reynold, 96.  
Rhead, 305.  
Rheinisch-Nassauisch B. H.  
A. G., 41.  
Rhenania Chem. Fab. A. G.,  
54, 55, 92, 113, 192, 205, 295,  
403, 408, 415, 419, 431.  
Rhodes, 191.  
Richardson, 299.  
Ries, 439.  
Riou, 421.  
Riwdon, 303.

- Rittershausen, 313, 323.  
Robbe, 22.  
Robinson, 387.  
Rochaschmidt, 364.  
Rocholl, 35, 56.  
Rodling, 398.  
Rodriguez, 415.  
Roellsfsen, 428.  
Roessing, 64.  
Rohmann, 375.  
Rohn, 435.  
Rooseboom, 89.  
Rosendahl, 105.  
Rosensband Wöldike, 208.  
Rossignol, 98, 100, 101.  
Royal Dawson, 123.  
Rozières, 193.  
Rudge Furnace Eng. C°, 40.  
Rudofs, 39.  
Rugely, 427.  
Ruoss, 426.  
Rupart, 151.  
Russel, 316.  
Ryan, 163.  
Saget, 71.  
Sakanaki, 414.  
Salestky, 107, 410.  
Salmang, 374.  
Salvisberg, 305.  
Sanfourche, 98.  
Santa, 119.  
Sargeson, 21.  
Scamon, 55.  
Schaarschmidt, 404.  
Schabalin, 389.  
Schadl, 305.  
Schaffner, 51.  
Schellhauss, 66.  
Schenk P. D., 322.  
Schenk R., 26, 393.  
Schertel, 278.  
Schlesische A. G. f. Berg. u.  
Zink., 95, 43.  
Schliebs L., 135, 150, 422.  
Schlippenbach, 12, 48.  
Schlossberg, 87, 408.  
Schlotter, 312.  
Schmiedel, 140, 147, 186, 410,  
416.  
Schmidt E., 365, 375, 378.  
Schmidt F., 204.  
Schönöngen Chem. Fab. A. G.,  
252, 417.  
Schott, 403.  
Schotty, 299.  
Schroeder, 88, 408.  
Schütz, 37, 201, 436.  
Schuler, 206, 426.  
Schüler, 331.  
Schumaker, 427.  
Schültz, 28.  
Schultz, 65.  
Schulz et Jence, 435.  
Schulz et Kling A. G., 333.  
Schulz et Loriot, 405.  
Schwers, 202.  
Scorer, 424.  
Scott, 16.  
Scovil Manuf. C°, 329.  
Secker, 333.  
Seigle, 435.  
Serve-Briquet, 195.  
Seyer, 409.  
Shager, 179.  
Sharples, 193.  
Shepard, 366.  
Sheperd, 133.  
Sherwood, 409.  
Shoop, 312.  
Shuttle Worth, 428.  
Siemens F., 55.  
Siemens et Halske, 328, 367.  
Siemens Schukert, 70, 81, 82,  
109.  
Siller, 435.  
Skoglund, 257, 419.  
Slater, 210.  
Smellie, 202.  
Smelting & Refining C° Amer.,  
408.  
Smy, 387, 400.  
Smison, 385.  
Soc. min. et mét. de l'Orb, 397.  
Soc. de Pont Brûlé et Duché,  
415.  
Soc. purification industrielle des  
gaz, 70, 78.  
Soc. de Représentations ind.,  
206.  
Soc. de Vedrin, 35, 396.  
Soc. de la Vieille-Montagne,  
400.  
Sonneck, 119.  
Sorel, 95, 233.  
Spengler, 312.  
Stahl M., 424.

- Stahl W., 309, 364, 428.  
Stantial, 113, 262.  
Statham, 180.  
Stellawerk A. G., 178.  
Stephen, 14.  
Stephenson, 211.  
Stinville, 70, 78.  
Stiles, 409.  
Still, 185, 210.  
Stokes, 62.  
Stokinger, 303.  
Strauss, 324.  
Stroeder, 189, 424.  
Strozda, 43, 245, 269.  
Stumper, 324.  
Stutchbury, 419.  
Stutten Colin, 239.  
Subox A. G., 436.  
Swololsky & Super Fab., 109,  
415.  
Syrkin, 50.  
Szigoti, 357.  
Tadayoschi Fujihara, 434.  
Tafet, 389.  
Tammann, 299, 323.  
Taylor, 16, 96.  
Tellus A. G., 66.  
Temple, 302.  
Terrisse, 322, 326.  
Testelin, 311.  
Texas Gulf Sulphur Co, 22, 23.  
Thede, 19.  
Thelen, 431.  
Theisen, 186, 426.  
Thermal Syndicate, 266.  
Thiel, 304.  
Thomas, 266, 428.  
Thomsen, 229.  
Thomson, 388.  
Thresh, 307.  
Thum, 293.  
Tibaldi, 120.  
Tolman, 73.  
Trary, 302.  
Trautz, 54, 97.  
Trey, 13, 52.  
Tromblee et Paull, 20.  
Truchot, 132, 358.  
Tubize Artificial Silk, 427.  
Tucck, 390.  
Tungay, 268, 321.  
Turner, 210.  
Tyler, 262, 440.  
Tyson, 174, 420.  
Uemoto, 406.  
Ullern, 250.  
Ullhmann, 424.  
Union des fabricants d'ac. sulf.,  
260.  
Union italienne des consomma-  
teurs, 119.  
United Alkali Co, 204, 240, 241.  
United Lead Co, 306.  
Urbain, 93, 409, 410.  
Vagnesenski, 401.  
Van Arsdel, 162.  
Vaverka, 377.  
Vedrin (Soc. de), 35, 396.  
Verein f. Chem. Fab. Mannheim,  
54.  
Verein f. Chem. u. Met. Prod.,  
87, 215.  
Veterlein, 108.  
Victor Chemical Works, 347.  
Vila, 204.  
Von Wench, 197.  
Waeser, 404.  
Waggaman, 120.  
Wagnet, 13.  
Wales, 311.  
Walmrath, 30, 397.  
Wareing, 204.  
Walter, 322, 323.  
Webb, 412, 439.  
Weber, 163.  
Webster, 225.  
Wedeking, 52.  
Wedge, 124.  
Welch, 124.  
Weickel, 438.  
Weiler der Meer, 52, 347.  
Weissenstein, 215.  
Weissemberg, 421.  
Welling, 316.  
Wells, 354.  
Wenck, 197.  
Wentzki, 96, 140, 186.  
Wesseling Gusswerk G., 348.  
Westerkamp, 311.  
Wetterlein, 352, 417.  
Western Précipitation Co, 407.  
White, 88.  
Whitmann, 164, 174, 316.  
Widekind, 426.  
Wiest, 67.

Wild, 209.  
Wilkins, 412, 439.  
Willey, 453. •  
Williams, 14.  
Wilson, 223, 377.  
Wiswald, 98.  
Wittenberg, 23, 383.  
Wohler, 27.  
Wourtzel, 98.  
Wunderlich, 178.

Wyid, 133, 203, 205, 206.  
Zahn, 258.  
Zeisberg, 170, 210, 221, 224,  
235, 239, 387.  
Zeiss, 246.  
Zerkowitz, 396.  
Zeitler, 311.  
Zieren, 178.  
Zopf, 293, 407.  
Zzchocke, 83, 407.

---







IMPRIMERIE DE LA RENAISSANCE  
◊ ◊ 9 & 76, RUE DE BONDY ◊ ◊  
◊ ◊ ◊ ◊ PARIS (X') ◊ ◊ ◊ ◊

FONDÉE en 1914

MENSUEL

# L'INDUSTRIE CHIMIQUE

& REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES

DE LA TEINTURE, DE L'IMPRESSION, DU BLANCHIMENT ET DES APPRÊTS Réunies

DIPLOME D'HONNEUR : EXPOSITION PASTEUR, STRASBOURG 1923 - DIPLOME D'HONNEUR : EXPOSITION COLONIALE, STRASBOURG 1924 - HORS CONCOURS, MEMBRE DU JURY : EXPOSITION DE LA HOUILLE BLANCHE, GRENOBLE 1925

**H. MOUNIER, ADMINISTRATEUR-DIRECTEUR**

**ANDRÉ CHATELAIN, SECRÉTAIRE GÉNÉRAL**

**8, Rue de Miromesnil, PARIS (VIII<sup>e</sup>)**

Téléphone : ÉLYSÉES 42-86

Chèques Postaux : PARIS 280-55

## COMITÉ DE DIRECTION :

MM. R. BEBR - A. DETÈUF - E. LAMBERT - H. MOUNIER

## PRINCIPAUX COLLABORATEURS :

MM. L. ANDRIEUX - André BELTZER - A. BILLAZ - Jacques BOISSEAU - Henri BRAIDY - Maurice BROT - H. de la CONDAMINE - Albert COUTURIER - Henry DETASSE - André DETÈUF - P. FIRMIN - G. FLUSIN - R. FLUSIN - Raoul FOLLAIN - H. GALLO - G. GÉNIN - Ch. GROUD - S. JEUNET - De KERAVENTANT - Georges LAINEL - Max LAMBERT - I. LAZENNEC - René LEFEBVRE - Jean LUCAS - A. MATAGRIN - Lucien MAUGÉ - MAURECOURT - C. MILLBERG - MORVILLEZ - Ed.-Justin MUELLER - Léon PARISOT - Albert RANG - Paul RAZOUS - H. RUMPF - E. SELIER - E.-B. SIMONNET - Daniel TRÈVES.

## REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES

La REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES a fusionné avec l'INDUSTRIE CHIMIQUE à partir du 1<sup>er</sup> Janvier 1928. Fondée en 1897, par Horace KOEHLIN et Léon LEFEBVRE, elle a été depuis trente ans l'organe spécialisé dans toutes les questions de matières colorantes, teinture, impression, blanchiment et apprêts.

Elle a obtenu une Médaille d'Or à l'Exposition Universelle de 1900, et également une Médaille d'Or de la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale, en 1925.

La REVUE DES MATIÈRES COLORANTES conservera comme Rédacteur en chef : M. A. WAHL, Professeur au Conservatoire National des Arts et Métiers, entouré de nombreux collaborateurs qualifiés.

## ABONNEMENTS :

FRANCE .....	85 frs
ETRANGER } Pays ayant adhéré à l'accord de Stockholm	120 »
	Autres Pays .....

Envoi du numéro spécimen sur demande