

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE

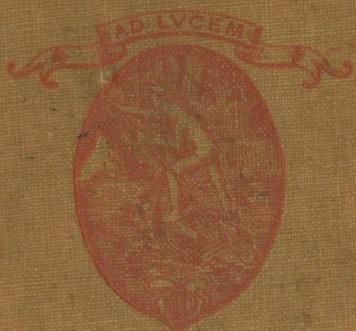
PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DU DR TOULOUSE

BIBLIOTHÈQUE
DES INDUSTRIES CHIMIQUES

DIRECTEUR
JUVÉNAL DERÔME

Industries des Acides Minéraux

PAR
E. BAUD



O. DOIN ET FILS, ÉDITEURS, PARIS

Octave DOIN et FILS, éditeurs, 8, place de l'Odéon, Paris.

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE

Publiée sous la direction du D^r TOULOUSE

BIBLIOTHÈQUE

DES INDUSTRIES CHIMIQUES

Directeur : JUVÉNAL DERÔME

Professeur agrégé des Sciences Physiques au Collège Chaptal,
Inspecteur des Etablissements classés.

Le développement des industries chimiques est l'un des facteurs économiques les plus importants de la société moderne, et les progrès réalisés par ces industries ont souvent amené de véritables révolutions commerciales. La soude, par exemple, qui, préparée en 1860 par le procédé Leblanc, valait 650 francs, tomba subitement à 280 francs la tonne quand apparut le procédé Solvay. De même le kilogramme d'aluminium qui préparé par Henri Sainte-Claire Deville, valait, en 1854, 3000 francs, se vend aujourd'hui environ 3 francs, grâce aux méthodes nouvelles de l'électrochimie. Enfin est-il besoin de rappeler que la découverte de l'alizarine, par Græbe et Libermann, a profondément troublé le commerce des départements français producteurs de garance ? Les procédés les plus classiques eux-mêmes se transforment, et les vieilles chambres de plomb de l'acide sulfurique risquent de disparaître pour faire place au procédé dit *de contact*.

Ce n'est pas toujours sans luttes que se font ces transformations : le four électrique semblait appelé, il y a quelques années, à remplacer très rapidement, en métallurgie, même

le haut fourneau, et déjà l'on entrevoyait l'époque où les grosses usines métallurgiques déserteraient, dans une certaine mesure, les pays de houille noire pour ceux de houille blanche ; mais voici que de nouvelles études apprennent à mieux utiliser l'énergie calorifique des hauts fourneaux, voici que la production économique de l'oxygène industriel semble pouvoir permettre bientôt de réduire le volume de ces colosses de la métallurgie, et, mettant mieux leurs services à la portée de l'industrie de moyenne puissance, paraît devoir retarder la transformation entrevue.

Mettre au point l'état actuel des procédés utilisés dans les diverses branches de l'industrie chimique, tel est le but de cette Bibliothèque. Elle s'adresse, en tout premier lieu, aux industriels, qui, plus que jamais, ont besoin de véritables connaissances encyclopédiques pour s'assurer le succès. La clientèle, de plus en plus gâtée par les conquêtes de la science, a des désirs de plus en plus impérieux : pour les comprendre, les réaliser, les développer, il ne faut pas seulement connaître *une* industrie, il faut être familiarisé avec les méthodes et les progrès des industries voisines. Pour gagner du temps, il faut savoir choisir, parmi les procédés d'analyse, ceux qui sont les plus rapides et les plus sûrs. Pour créer, enfin, il faut avoir des vues d'ensemble sur l'enchaînement naturel et logique des différentes industries.

Souvent aussi il est utile de se souvenir des choses momentanément tombées presque dans l'oubli, et que tout à coup le perfectionnement d'un détail ramène au premier plan : n'est-ce pas le cas de cette préparation de l'acide sulfurique par le procédé de contact que nous citons plus haut ? Dès 1831, Philips l'entreprend, mais il y renonce parce que la mousse de platine qu'il emploie se trouve rapidement hors d'usage ; en 1838, Kuhlmann n'est pas plus heureux ; ce n'est qu'en 1875 que M. Winckler réalise avec succès cette préparation industrielle : il lui avait suffi de commencer par purifier les

gaz, air et anhydride sulfureux, avant leur passage sur la mousse de platine !

C'est aux divers desiderata précédents que répondront les livres de cette Bibliothèque : les différentes méthodes de transformation des matières premières, dont l'origine aura été soigneusement indiquée, y seront l'objet d'une critique scientifique serrée, tous les brevets dignes d'intérêt y seront analysés, les conditions économiques y seront discutées ; une très complète étude bibliographique terminera tous les ouvrages.

Nous espérons qu'ils ne seront pas lus seulement par les industriels, et que tous les chimistes, quelles que soient leur origine et leurs attaches, s'y intéresseront. N'y a-t-il pas nécessairement un étroit lien entre la chimie pure et la chimie appliquée ? Que de perfectionnements furent amenés par les études de chimie pure ! Boussingault, par exemple, pour extraire l'oxygène de l'air, transformait au contact de l'air, à 600°, de la baryte en bioxyde de baryum, qu'il ramenait ensuite à l'état de baryte en le portant à 800° ; mais la baryte résiste mal à ces alternatives de température, et s'effrite : les frères Brin, utilisant un autre résultat de l'étude faite, en chimie pure, des lois de la dissociation, ont transformé le procédé Boussingault, qui ne donnait pas un bon rendement, en un procédé vraiment industriel, en faisant intervenir les variations de pression de l'oxygène au-dessus de la baryte maintenue à température constante.

Par contre combien souvent les besoins de la chimie industrielle n'ont-ils pas orienté le courant des études théoriques ? N'est-ce pas l'espoir de produire soit de nouvelles matières colorantes, soit de nouveaux parfums, qui a conduit tant de chercheurs vers la chimie organique ?

L'abîme que l'on dit quelquefois exister entre l'usine et le laboratoire de chimie pure n'est donc qu'un fossé artificiel. C'est pour travailler à le combler un peu que nous avons tenu à choisir nos auteurs à la fois parmi les industriels directe-

ment spécialisés et parmi les chimistes de laboratoire que leurs études rendent particulièrement compétents dans le domaine de la chimie appliquée.

On verra dans la liste ci-contre que chacun des grands chapitres de l'industrie chimique constitue, dans notre publication, un volume; cela permettra, par des réimpressions opportunes, de toujours maintenir cette Bibliothèque au niveau des derniers progrès de la Science.

Les volumes seront publiés dans le format in-18 Jésus cartonné; ils formeront chacun 350 pages environ avec ou sans figures dans le texte. Le prix marqué de chacun d'eux, quel que soit le nombre de pages, est fixé à 5 francs. Chaque volume se vendra séparément.

Voir, à la fin du volume, la notice sur l'ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE, pour les conditions générales de publication.

TABLE DES VOLUMES ET LISTE DES COLLABORATEURS

*Les volumes publiés sont marqués par un**

1. **Les industries des gaz de l'air et de l'eau**, par R. J. LÉVY, Licencié ès sciences, Chimiste diplômé de l'Institut chimique de Nancy.
- *2. **L'Eau dans l'Industrie (Applications et Purification)**, par G. BOURREY, Ingénieur Chimiste des Chemins de fer de l'Etat, Inspecteur de l'Enseignement technique au Ministère du Commerce et de l'Industrie.
3. **Charbons naturels et artificiels**, par J. LEROIDE, Licencié ès sciences, Sous-chef des Travaux pratiques à l'École de Physique et de Chimie de la Ville de Paris.
4. **Les Combustibles gazeux et leurs sous-produits**, par J. LEROIDE.
5. **Les Petites Industries des Métalloïdes (Brome et Iode ; — Acide fluorhydrique et fluorures ; — Soufre, sulfites, hydro et hyposulfites ; sulfure de carbone ; — anhydride carbonique ; — borax et acide borique)**, par C. GAZEL, Licencié ès sciences, Ingénieur chimiste.
- *6. **L'Industrie des Acides Minéraux, (SO^{H}_2 , HCl , AzO^{H})**, par E. BAUD, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Marseille.
7. **Chlore, Hypochlorites et Chlorates**, par G. DARZENS, Agrégé de Physique, Répétiteur à l'École Polytechnique, Inspecteur des Établissements classés.
- . **Sodium, Soude et Sels de Soude**, par G. DARZENS.

9. **L'Industrie des Sels de potasse**, par A. RIGAUT, Préparateur de Chimie Générale à la Faculté des Sciences de Paris.
10. **Les Industries des Métaux alcalino-terreux, du Magnésium, du Zinc, et du Cadmium**, par M. MOMOTTE, Licencié ès sciences, Ancien élève de l'École de Physique et de Chimie de la Ville de Paris.
11. **Les Industries de l'Étain, de l'Antimoine et de l'Arsenic** par M. MOMOTTE.
12. **L'Industrie de la Fonte**, par E. M. GOUTAL, Professeur, Chef des Travaux Chimiques à l'École Nationale Supérieure des Mines.
13. **Fers et Aciers**, par E. M. GOUTAL.
14. **L'Industrie du Cuivre**, par G. H. NIEWENGLOWSKI, Professeur au Lycée de Tunis, et P. NIEWENGLOWSKI, Ingénieur au Corps des Mines (Vesoul).
15. **Aluminium, Aluminothermie, Alumine et ses sels**, par P. NICOLARDOT, Capitaine d'artillerie. Docteur ès sciences.
16. **Industries du Manganèse, du Chrome, du Nickel et du Cobalt**, par L. OLIVARD, Docteur ès sciences, Sous-directeur du Laboratoire d'enseignement pratique de Chimie générale à la Sorbonne.
17. *a.* **Industries du Plomb et du Mercure, : I. Métallurgie**, par A. BOUCHONNET, Préparateur à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris.
17. *b.* **Industries du Plomb et du Mercure : II Composés**, par A. BOUCHONNET.
18. *a.* **Industries des Métaux précieux : I. L'Or**, par H. GUERREAU, Ancien Chimiste des Mines Crown Deep, Robinson Central Deep, Rose Deep (Transwaal).
18. *b.* **Industries des Métaux précieux : II. Argent et métaux de la Mine de Platine**, par DIETZ, Directeur de l'Usine d'affinage du Comptoir Lyon-Alemand, et M. MOLINIÉ, Ingénieur Chimiste, Chef du Laboratoire de l'affinage Lyon-Alemand.

- *19. **Industries des Métaux Secondaires et des Terres Rares**, par P. NICOLARDOT.
20. **Chaux, Ciments, Plâtre et Mortiers**, par E. LEMAIRE, Ingénieur des Arts et Manufactures.
- *21. **Pierres et Matériaux artificiels de Construction**, par A. GRANGER, Docteur ès sciences, Professeur à l'École d'application de la Manufacture de Sèvres.
22. **La Poterie**, par A. GRANGER.
23. **La Verrerie**, par A. GRANGER.
24. **Couleurs minérales et Émaux**, par L. VEZIEN, Ingénieur Chimiste, Licencié ès sciences (École de Physique et Chimie) et A. BOILEAU, Ingénieur Chimiste.
25. **Composés ammoniacaux et cyanures**, par E. VALLÉE, Ingénieur Chimiste.
26. **Industries des Acides organiques et Industries dérivées.** (Distillation des Bois, etc.)
27. **L'Industrie du Sucre**, par A. VILA, Licencié ès sciences, Attaché à l'Institut Pasteur.
28. **Alcool et Distillerie**, par A. MONVOISIN, Chef des travaux à l'École nationale vétérinaire d'Alfort.
29. **Le Pétrole.**
30. **Les Huiles de Graissage**, par F. MARCH, Docteur ès sciences, Chef de la Section des Recherches et Essais des matières végétales au Laboratoire d'essais des Arts et Métiers.
31. **Résines, Huiles Siccatives et Vernis**, par A. NOUVEL, Licencié ès sciences, Ingénieur Chimiste.
32. **L'Industrie des Matières Colorantes Organiques**, par A. WAHL, Maître de Conférences de Chimie appliquée à la Faculté des Sciences de Lille.
33. **Blanchiment, Teinture et Impression**, par O. PIEQUET, Ingénieur chimiste.
34. **L'Industrie des Corps gras**, par HÉBERT, Chef des Travaux chimiques à l'École Centrale des Arts et Manufactures.
35. **L'Industrie des Os et des Débris Animaux (Colles, Gélatine, Phosphates et Phosphore)**, par L. VEZIEN.

36. **Le Caoutchouc et la Gutta**, par E. TASSILLY, Docteur ès sciences, chargé de conférences de Technologie à l'École de Physique et de Chimie industrielles de la Ville de Paris.
 37. **L'Industrie des Fibres végétales.**
 38. **L'Industrie du Papier**, par V. THOMAS, Professeur à la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.
 39. **Les Matières plastiques artificielles**, par A. HELBRONNER, Docteur ès sciences, et E. VALLÉE.
 40. **La Tannerie**, par L. PHILIPPE, Licencié ès sciences, Préparateur au Muséum d'Histoire Naturelle de Paris.
 41. **Les Explosifs**, par M. BELLART, Licencié ès sciences, Ingénieur chimiste.
 42. a. **L'Industrie des Produits pharmaceutiques : I. Produits minéraux**, par P. CARRÉ, Docteur ès sciences, Préparateur à l'Institut de Chimie appliquée de Paris.
 42. b. **L'Industrie des Produits pharmaceutiques : II. Produits organiques**, par P. CARRÉ.
 43. **Industries des Falsifications.**
 44. **Utilisation des Déchets Industriels.**
-

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION

du D^r TOULOUSE, Directeur de Laboratoire à l'École
des Hautes-Études.

Sécrétaire général : H. PIÉRON, Agrégé de l'Université.

BIBLIOTHÈQUE DES INDUSTRIES CHIMIQUES

Directeur : JUVÉNAL DERÔME

Professeur agrégé des Sciences Physiques au Collège Chaptal.
Inspecteur des Établissements classés.

INDUSTRIES DES ACIDES MINÉRAUX

INTRODUCTION

La fabrication des trois acides minéraux que nous allons étudier, est, pour ainsi dire, la base de ce qu'on appelle la grande Industrie chimique.

On groupe souvent, sous cette désignation, les industries des acides sulfurique, chlorhydrique et azotique, du sulfate de sodium, du carbonate de sodium, de la soude caustique, du chlore et des chlorures décolorants.

Ce nom est justifié par l'importance économique des matières obtenues et aussi par l'intérêt scientifique que présentent les procédés employés.

Les produits chimiques, en général, et les trois acides minéraux, en particulier, sont devenus indispensables à la civilisation moderne.

L'acide sulfurique dont la production annuelle se chiffre par millions de tonnes est employé en grande quantité à la fabrication des superphosphates nécessaires à l'agriculture.

Ses autres usages sont nombreux. Il sert notamment à préparer des acides minéraux ou organiques, des sulfates métalliques, des matières colorantes dérivées du goudron de houille, etc.

L'acide chlorhydrique est encore, aujourd'hui, utilisé

Industries des acides minéraux.

1

principalement à la fabrication du chlore et des chlorures décolorants consommés en grande quantité pour le blanchiment des fibres textiles, de la pâte à papier, etc.

L'acide azotique est indispensable à la fabrication des explosifs qui jouent un rôle si important dans les travaux d'art : percement des tunnels, construction des voies ferrées et des routes, etc.

C'est à l'acide azotique sous forme de sel ou nitrate, employé comme engrais, que nous devons en partie, la culture intensive qui permet aux peuples civilisés de supporter une densité de population presque sans pareille dans l'histoire.

Il arrive fréquemment que les fabrications des trois acides minéraux se trouvent réunies dans une même usine.

L'acide sulfurique étant un produit d'un prix très faible ne peut supporter des frais de transport élevés et toutes les fois qu'on le peut on l'utilise sur place. On le fait réagir, par exemple sur le sel marin pour faire de l'acide chlorhydrique ou sur l'azotate de sodium pour faire de l'acide azotique.

Ces industries nous donnent l'intéressant spectacle de la lutte des anciens procédés contre les nouveaux basés sur les progrès de la science.

Les méthodes employées sont en perpétuelle transformation en vue de réduire la main-d'œuvre et les frais d'installation et d'augmenter le rendement.

« L'industrie de l'avenir, dit M. Théry, ne sera pas stationnaire, elle réalisera incessamment des progrès toujours plus nombreux, toujours plus rapides. En un mot, l'industrie de l'avenir, c'est l'industrie scientifique, et malheur aux nations insouciantes qui resteront au-dessous de la situation nouvelle : elles seront dévorées par leurs rivales. »¹.

Pour l'acide sulfurique, deux procédés se disputent le terrain, ce sont le procédé des chambres et le procédé de contact.

Pour l'acide chlorhydrique, nous avons la fabrication par le sel marin et l'acide sulfurique et le procédé Hargreaves dans lequel l'acide sulfurique est remplacé par un mélange d'anhydride sulfureux, d'air et de vapeur d'eau.

Enfin, pour l'acide azotique, l'ancien procédé à l'azotate de sodium a, dès maintenant, à compter avec la méthode électrochimique, qui utilise l'azote atmosphérique.

Ce volume est divisé en 3 parties. On trouvera en tête de chacune d'elles les généralités relatives à l'acide étudié.

¹ Edmond THÉRY. *L'Economiste Européen*, t. X (1896), p. 682.

INDUSTRIES DES ACIDES MINÉRAUX

(Acides Sulfurique, Chlorhydrique & Azotique)

PREMIÈRE PARTIE INDUSTRIE DE L'ACIDE SULFURIQUE

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS ET HISTORIQUE

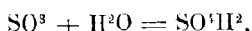
Parmi les combinaisons du soufre avec l'oxygène, les deux plus importantes au point de vue industriel sont l'anhydride sulfureux SO^2 et l'anhydride sulfurique SO^3 .

La combinaison directe des deux éléments, c'est-à-dire la combustion du soufre, produit principalement de l'anhydride sulfureux, même s'il y a excès d'oxygène. Il ne se produit en même temps que de faibles quantités d'anhydride sulfurique, bien que ce corps se forme avec dégagement de chaleur à partir du gaz sulfureux et de l'oxygène. On admet généralement aujourd'hui que la vitesse avec laquelle l'anhydride sulfureux et l'oxygène se combinent en donnant l'anhydride sulfurique est très faible, même aux températures élevées.

Certains corps, dits catalytiques, tels que la mousse

de platine, peuvent activer la combinaison et cette propriété est utilisée industriellement.

Si l'on dirige un mélange des deux gaz dans un tube chauffé contenant de la mousse de platine, la combinaison se produit et il se condense par refroidissement, des aiguilles blanches d'anhydride sulfurique. si l'on a eu soin d'éviter la présence de la vapeur d'eau. Au contact de l'humidité atmosphérique, ces cristaux se transforment en un liquide incolore qui est l'acide sulfurique



Ce liquide s'obtient aussi lorsqu'on envoie dans un grand ballon en verre, ou, industriellement, dans d'immenses chambres formées de feuilles de plomb, un mélange d'anhydride sulfureux, de vapeur d'eau, d'air et de composés oxygénés de l'azote (autres que le protoxyde).

Dans ce cas, la combinaison de l'anhydride sulfureux avec l'oxygène de l'air est activée grâce à des réactions auxiliaires au cours desquelles les composés nitreux sont constamment régénérés.

C'est ce procédé qui est encore le plus employé pour obtenir l'acide sulfurique. Les deux méthodes actuellement en usage, dans l'industrie, pour préparer l'acide sulfurique consistent donc à oxyder plus ou moins directement l'anhydride sulfureux.

Avant que l'on possédât ces procédés de préparation, on obtenait l'acide sulfurique fumant qui contient une combinaison peu stable d'anhydride sulfurique et d'acide sulfurique : l'acide pyrosulfurique



en distillant le sulfate ferrique.

Ce sel était obtenu par l'oxydation à l'air du sulfate ferreux ou vitriol vert extrait de certains schistes pyriteux de Bohême.

On donnait alors au sulfate ferreux et aux sels analogues le nom de *vitriols* à cause de leur aspect vitreux et l'acide sulfurique fumant qui est de consistance sirupeuse reçut le nom d'*huile de vitriol*.

Ce fut la première forme industrielle de l'acide sulfurique.

Aujourd'hui on prépare l'acide fumant par dissolution de l'anhydride dans l'acide sulfurique.

§ I. — PROPRIÉTÉS DE L'ANHYDRIDE SULFURIQUE

L'anhydride sulfurique pur SO_3 se présente sous deux états : α et β .

La forme α cristallise en aiguilles fusibles à $+ 16^\circ$, bouillant à 46° , et ayant déjà à la température ordinaire une tension de vapeur considérable. Elle se transforme peu à peu au-dessus de 30° en dérivé β .

L'anhydride β cristallise en longues aiguilles incolores, soyeuses. Sa tension de vapeur est bien plus faible que celle du composé α ; il se sublime vers 50° en redonnant la combinaison α .

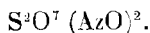
L'industrie n'emploie guère l'anhydride qu'en dissolution dans l'acide sulfurique, c'est-à-dire sous forme d'acide sulfurique fumant.

L'anhydride sulfurique chauffé en présence des agents catalytiques, commence à se décomposer au dessus de 430° en anhydride sulfureux et oxygène et à 900° , la décomposition est complète.

Chauffé seul, il résiste mieux et la décomposition n'est complète que vers 1300°.

Il se combine à l'anhydride sélénieux pour former le composé $\text{SeO}^2 \cdot \text{SO}^3$.

Le peroxyde d'azote est facilement absorbé à froid par l'anhydride sulfurique avec formation d'une masse cristalline $\text{AzO}^2 \cdot \text{SO}^3$. Chauffé, ce corps perd de l'oxygène et se transforme en pyrosulfate de nitrosyle



L'anhydrique sulfurique réagit avec violence sur l'eau et les matières organiques.

§ 2. — ÉTAT NATUREL ET PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE SULFURIQUE ORDINAIRE

L'acide sulfurique est très répandu dans la nature sous forme de sulfates.

On le rencontre aussi quelquefois à l'état libre. Il provient de l'oxydation par l'air humide du gaz sulfureux sorti des terrains volcaniques.

On cite souvent le Rio Vinagre, dans la Cordillère des Andes, dont les eaux contiennent environ 1 gramme d'acide sulfurique par litre. Dans les régions industrielles où l'on brûle beaucoup de houilles pyriteuses dont la combustion produit de l'anhydride sulfureux, l'eau de pluie renferme un peu d'acide sulfurique.

L'acide sulfurique ordinaire se trouve dans le commerce à divers états de concentration. Cette concentration est

indiquée par sa densité exprimée généralement en degrés Baumé.

L'acide qui sort directement des chambres de plomb marque de 51° à 54° B. soit une densité de 1.54 à 1.60.

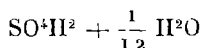
Il contient 45 % d'eau.

Par concentration on obtient l'acide à 60-62° B. ($d = 1,71$ à $1,75$) puis l'acide à 66° ordinaire marquant en réalité 65°5 à 65°75 ($d = 1,831$ à $1,836$) et renfermant 93-94 % d'acide pur SO^4H^2 puis l'acide à 66° plein contenant 97 à 98 % d'acide pur et marquant en réalité 65°75 à 66° ($d = 1,836$ à $1,840$) et enfin l'acide à 66° pur qui marque exactement 66° et qui contient 95,5 à 99,75 d'acide SO^4H^2 .

Pour avoir l'acide rigoureusement pur il faut congeler par refroidissement l'acide pur du commerce, essorer les cristaux, les refondre, puis faire cristalliser de nouveau et recommencer jusqu'à ce que le point de fusion se fixe à + 10°5. A l'état liquide sa densité est 1,840.

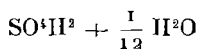
On ne peut l'obtenir par concentration de l'acide du commerce.

Lorsqu'on concentre l'acide sulfurique étendu, il perd de l'eau jusqu'à ce qu'il possède la composition



et ce composé distille ensuite.

Inversement, si l'on chauffe l'acide pur SO^4H^2 , il perd de l'anhydride et l'on retombe sur le même composé



Dans les deux cas la température d'ébullition se fixe à 338°.

Il existe d'autres hydrates définis, tels que, par exemple, le bihydrate $\text{SO}^4\text{H}^2, \text{H}^2\text{O}$, marquant 64° ($d = 1,795$) contenant 86,3 % d'acide SO^4H^2 et qui cristallise à 4°.

On peut donc trouver de ces cristaux dans les bonnes d'acide, pendant l'hiver.

Voici quelques densités extraites de la table de Pickering recalculée par Marshall ¹ (voir page 11).

On voit, d'après cette table, que la densité est maxima vers la valeur 1,8442 correspondant à 97,5 % d'acide pur SO^4H^2 et à une formule voisine de $\text{SO}^4\text{H}^2, \frac{1}{12} \text{H}^2\text{O}$.

Ces nombres doivent subir une correction lorsquela température diffère de la normale. Pour chaque degré en-dessus ou en dessous de + 15°, on doit ajouter ou retrancher.

0,0006	pour les densités inférieures à 1,17		
0,0007	»	de	1,17 à 1,45
0,0008	»	»	1,45 à 1,58
0,0009	»	»	1,58 à 1,75
0,0010	»	»	1,75 à 1,84

Les densités précédentes se rapportent à l'acide pur, mais la présence d'impuretés telles que les composés nitreux ou l'arsenic peut les modifier d'une façon appréciable.

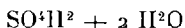
¹ MARSHALL. *J. Soc. chem. Ind.*, p 1508-1902.

Densité à 15°	Degrés Baumé	SO ⁴ H ² 0/0	Densité à 15°	Degrés Baumé	SO ⁴ H ² 0/0
1,015	2°,1	2,19	1,755	62°,1	82,01
1,030	4,1	4,41	1,775	63,0	83,98
1,045	6,0	6,60	1,780	63,2	84,50
1,060	8,0	8,76	1,785	63,5	85,03
1,075	10,0	10,87	1,790	63,7	85,60
1,095	12,4	13,61	1,795	64,0	86,20
1,110	14,2	15,64	1,800	64,2	86,84
1,125	16,0	17,64	1,805	64,4	87,50
1,145	18,3	20,25	1,810	64,6	88,20
1,165	20,3	22,82	1,815	64,8	88,95
1,180	22,0	24,71	1,820	65,0	89,79
1,200	24,0	27,21	1,822	65,1	90,15
1,220	26,0	29,69	1,824	65,2	90,51
1,245	28,4	32,71	1,826	65,3	90,90
1,265	30,2	35,09	1,828	65,4	91,30
1,285	32,0	37,44	1,831	65,5	91,98
1,310	34,2	40,32	1,833	65,6	92,46
1,335	36,2	43,12	1,835	65,7	92,98
1,360	38,2	45,86	1,838	65,8	93,87
1,385	40,1	48,50	1,840	65,9	94,57
1,410	42,0	51,08	1,841		94,96
1,440	44,1	54,07	1,842		95,40
1,470	46,1	56,97	1,843		96,02
1,500	48,1	59,78	1,844		96,93
1,530	50,0	62,50	1,8442		97,50
1,565	52,1	65,61	1,843		98,84
1,600	54,1	68,66	1,842		99,29
1,635	56,0	71,65	1,841		99,61
1,675	58,2	75,03	1,840		99,88
1,710	60,0	78,03	1,8394		100,00
1,735	61,1	80,20			

La chaleur spécifique est par unité de poids à + 15°

de 0,3315	pour l'acide à 66° B
» 0,38	» 63 »
» 0,41	» 60 »
» 0,45	» 55 »
» 0,49	» 50 »
» 0,55	» 45 »
» 0,60	» 40 »

Le mélange de l'acide sulfurique avec l'eau a lieu avec un grand dégagement de chaleur qui est maximum pour une addition de 2 molécules-gramme d'eau à une molécule-gramme d'acide sulfurique c'est-à-dire pour la composition



La température du mélange peut s'élever de 158°.

Par la chaleur, l'acide sulfurique pur est dissocié d'abord en anhydride sulfurique et eau, puis à la température du rouge l'anhydride sulfurique lui-même se décompose en anhydride sulfureux et oxygène.

L'action de l'acide sulfurique sur les autres corps dépend beaucoup de son degré de concentration. Tous les métaux à l'exception de l'or sont attaqués par l'acide sulfurique à une température plus ou moins élevée.

Le platine lui-même est attaqué lentement à l'ébullition par l'acide concentré surtout en présence d'oxygène.

Le mercure, l'argent, le cuivre et le plomb sont à peu près sans action à froid. Mais à chaud, ils donnent de

l'anhydride sulfureux et un sulfate. Le plomb est attaqué nettement à partir de 175°.

À la température ordinaire le fer n'est pas attaqué par l'acide titrant plus de 50° Baumé.

On peut donc conserver ou transporter l'acide des chambres de plomb dans de la tôle. La fonte résiste encore davantage et elle résiste d'autant mieux que l'acide est plus concentré; à tel point que dans diverses opérations industrielles on chauffe de l'acide sulfurique dans de la fonte.

La meilleure fonte pour cet usage est la fonte blanche peu carburée.

§ 3. — PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE SULFURIQUE FUMANT

L'acide sulfurique fumant s'obtient surtout en dissolvant l'anhydride sulfurique dans l'acide sulfurique. Cette dissolution contient l'hydrate défini $S^2O^7H^2$ ou acide *pyrosulfurique*.

M. Knietsch¹ a déterminé les températures de fusion des solutions d'anhydride sulfurique dans l'acide sulfurique. Ces températures passent par un maximum pour la solution à 45 % d'anhydride, c'est-à-dire pour la composition $SO^3 + SO^4 H^2$ ou $S^2O^7H^2$. Ce corps fond à 35°. Il se scinde facilement en anhydride et acide sulfurique et dès la température ordinaire il émet des fumées d'anhydride sulfurique. La table suivante établie par Knietsch donne les densités de l'acide fumant à 15° et à 45°.

¹R. KNIETSCH, I, *Mon. Scientif.* 1902, t. XVI, p. 300.

Densité de l'acide fumant.

SO ³ dissous % dans SO ⁴ H ²	Densité à 15°	Densité à 45°
0,0	1,850	1,822
10,0	1,888	1,858
20,0	1,920	1,887
30,0	1,957	1,920
40,0	1,979	1,945
50,0	2,009	1,964
60,0	2,020	1,959
70,0	2,018	1,942
80,0	2,008	1,890
90,0	1,990	1,864
100,0	1,984	1,814

§ 4. — HISTORIQUE

L'acide sulfurique était inconnu des anciens et c'est sans doute une des raisons pour lesquelles, ils firent si peu de progrès au point de vue industriel.

Il paraît avoir été mentionné pour la première fois au VIII^e siècle par l'arabe Geber qui parle d'un esprit que l'on peut dégager de l'alun et qui est capable de dissoudre les métaux.

L'alchimiste persan Al Rhasès, mort en 940, en fait également mention dans ses écrits.

Au XIII^e siècle, Albert le Grand lui donna le nom de soufre des philosophes.

Un peu plus tard, un autre alchimiste célèbre, Basile

Valentin, l'obtint d'abord en chauffant le sulfate de fer ou *vitriol vert* avec du sable, puis ensuite, par la combustion du soufre avec un peu de salpêtre.

Au commencement du XVIII^e siècle, Angelus Sala reconnut qu'il se forme de l'acide sulfurique par la combustion du soufre en vases humides.

Ce moyen ne tarda pas être employé dans les pharmacies. On se servait alors de grands vases en verre ou cloches et l'acide produit ainsi reçut le nom *d'esprit de soufre par la cloche*.

Longtemps après, sur le conseil de Le Fèvre et de Lémery on ajouta au soufre, du salpêtre pour en favoriser la combustion.

Une fabrique fut installée en 1740 par Ward, en Angleterre. Il brûlait dans des ballons en verre de 300 litres, le mélange de soufre et de salpêtre placé dans une cuiller.

Ce fut la première préparation industrielle de l'acide sulfurique.

L'acide obtenu se vendit 5 fr. 75 le kilogramme au lieu de 100 francs qu'il coûtait auparavant.

En 1746, on remplaça les ballons de verre par de vastes chambres de plomb et le prix de l'acide sulfurique descendit à 0 fr. 50 le kilogramme.

Cet important perfectionnement est dû à Robuck, de Birmingham.

En France la première chambre de plomb fut établie à Rouen, par Holker, en 1766.

Les industriels rouennais imaginèrent alors de produire la combustion du soufre dans un courant d'air, puis, de a Follie conseilla une autre modification importante consistant à injecter dans l'appareil de la vapeur d'eau pendant la combustion du soufre. Enfin vers 1810, l'opération

fut rendu continue et l'appareil fut scindé en plusieurs chambres.

En 1835, Gay-Lussac, auquel la science et l'industrie doivent tant, introduisit à l'usine de la Compagnie de Saint-Gobain, à Chauny, les premiers appareils pour la récupération des produits nitreux et, en 1861, l'ingénieur anglais Glover fit construire à Newcastle la tour de concentration qui porte son nom.

Depuis une dizaine d'années, l'abaissement du prix de l'acide sulfurique, ainsi que la concurrence d'un nouveau procédé, furent la cause d'autres améliorations.

Ce procédé nouveau, dit procédé de contact, donne de l'anhydride sulfurique que l'on peut transformer par hydratation en acide sulfurique fumant ou en acide ordinaire.

L'idée première d'utiliser la présence de la mousse de platine pour combiner l'anhydride sulfureux avec l'oxygène paraît due à Pérégrine Philips fabricant de vinaigre à Bristol qui prit un brevet en 1831.

Mais ce n'est que depuis quelques années à la suite de nombreuses recherches dues à Doebereiner, Kuhlmann, Wöhler, Winkler, etc., que le procédé de contact devint réellement industriel.

CHAPITRE II

PRODUCTION DU GAZ SULFUREUX

J'étudierai ici les procédés employés pour la fabrication de l'anhydride sulfureux, exclusivement en vue de sa transformation en acide sulfurique ; les emplois du gaz sulfureux au blanchiment ou à la préparation des sulfites, hyposulfites, etc., devant être traités dans d'autres volumes de l'Encyclopédie.

Jusqu'en 1838, le soufre fut la seule matière employée pour produire l'anhydride sulfureux. Aujourd'hui, il est presque complètement remplacé par les sulfures métalliques : les pyrites de fer, les pyrites cuivreuses et les blendes.

§ 1. — EMPLOI DU SOUFRE BRUT

Le soufre n'est plus guère utilisé que lorsqu'on veut obtenir de l'acide sulfurique rigoureusement exempt d'arsenic.

En Angleterre, où la fabrication du glucose destiné aux usages alimentaires et particulièrement à la préparation de la bière, nécessite de l'acide sulfurique non arsenical, il existe encore plusieurs fabriques d'acide sulfurique au soufre, dont deux sont d'installation récente.

Les fours pour la combustion du soufre comprennent généralement une sole en fonte d'une certaine épaisseur

qui est maintenue entre des murs en maçonnerie. Cette sole est divisée en compartiments par des plaques de fer verticales ; à chaque compartiment correspond une porte pour le chargement et l'arrivée d'air.

Enfin le plafond est constitué par une autre plaque de fonte dans laquelle est percée une cheminée qui permet d'entraîner les gaz produits.

Dans le four Harrison-Blair, qui a donné de très bons résultats, le soufre, que l'on introduit par une trémie, s'écoule sur une sole légèrement inclinée où il s'enflamme. On obtient ainsi un dégagement assez régulier.

§ 2. — EMPLOI DES PYRITES

L'industrie métallurgique étant obligée de recourir au grillage des minerais sulfurés, l'attention devait naturellement se porter sur l'utilisation des gaz obtenus et cela pour deux raisons : d'abord par économie, ensuite parce que le gaz sulfureux, répandu dans l'atmosphère, nuit à la végétation et qu'il est la cause de procès fréquents entre industriels et cultivateurs.

L'air en renfermant seulement $\frac{1}{80000^e}$ de son volume serait, d'après Schröder, encore nocif pour les végétaux.

Après plusieurs essais infructueux, le problème de l'utilisation industrielle du soufre des pyrites fut résolu par deux industriels français, les frères Perret, propriétaires des mines de Chessy, près de Lyon.

C'est en 1833, qu'ils installèrent leur premier four à l'usine de Saint-Fons ; mais c'est seulement vers 1840, lorsque le prix du soufre de Sicile s'éleva par suite de l'établissement d'un monopole, que leur appareil se répandit en Europe.

On distingue deux variétés de pyrite de fer répondant à la formule FeS^2 . Ce sont la *pyrite jaune* ou *pyrite martiale* et la *pyrite blanche*.

La pyrite martiale FeS^2 est d'un beau jaune doré et cristallise dans le système cubique.

Par grillage à l'air, elle donne du sesquioxide de fer, de l'anhydride sulfureux et une petite quantité d'anhydride sulfurique. La réaction principale est représentée par l'équation



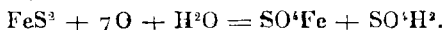
Elle est pratiquement complète à 440° . Chauffée à l'abri de l'air, la pyrite abandonne du soufre et laisse un sulfure, de formule Fe^7S^8 , c'est-à-dire de composition voisine de celle du monosulfure.

La pyrite jaune est, après le soufre natif, le meilleur minéral de soufre. Elle en contient de 40 à 53 %.

A l'état de pureté, elle en renfermerait 53,33 %.

La pyrite blanche a la même composition FeS^2 que la précédente, mais elle est d'une couleur moins foncée et cristallise dans le système du prisme droit rhomboïdal.

Elle présente le grave inconvénient de s'effleurir à l'air humide en donnant du sulfate ferreux et de l'acide sulfurique



Il existe encore dans la nature un autre sulfure de fer Fe^7S^8 beaucoup moins répandu que les précédents et qui constitue la *pyrite magnétique*. Les pyrites de fer sont, assez souvent, cuivreuses, c'est-à-dire qu'elles renferment une petite quantité de *chalcopyrite* FeCuS^2 . Il est rare que les pyrites de fer cuivreuses renferment plus de 4 à 5 % de cuivre. Quant à la chalcopyrite pure, elle est assez peu répandue.

Tout achat de pyrite par le fabricant, doit être précédé d'une analyse ayant pour but de déterminer la quantité de soufre et la nature de la gangue et des autres impuretés.

Les pyrites sont toujours plus ou moins arsenicales et contiennent, en outre, très souvent, du sélénium. Ces impuretés se retrouvent, en partie, dans l'acide sulfurique.

La gangue, outre qu'elle constitue une matière inerte qui augmente inutilement les frais de transport et de maintenance, peut être parfois très nuisible.

La gangue calcaire donne lieu à un dégagement de gaz carbonique qui dilue le mélange gazeux, tandis que la chaux fixe de l'anhydride sulfureux pour former du sulfite, puis du sulfate de calcium, d'où perte de soufre.

Lorsque la gangue contient des proportions sensibles de fluorures, il se dégage pendant le grillage de l'acide fluorhydrique qui attaque les pièces, en maçonnerie ou en poterie, des appareils de fabrication.

Enfin, une gangue siliceuse peut parfois aussi avoir des inconvénients. Certains silicates donnent de la fusibilité et peuvent déterminer le collage, c'est-à-dire l'agglomération du minerai grillé¹.

La France possède les gisements de pyrite du département du Rhône et ceux du Gard et de l'Ardèche.

Parmi les gisements du Rhône celui de Chessy, anciennement exploité par les frères Perret, est aujourd'hui épuisé; par contre les mines de Saint-Bel, qui appartiennent à la Compagnie de Saint-Gobain, fournissent une pyrite très riche.

¹ SOREL, 1, p. 83.

Quant aux gisements du Gard et de l'Ardèche, ils sont exploités à Saint-Julien de Valgagues et fournissent l'usine de Salindres à la Compagnie des Produits Chimiques d'Alais et de la Camargue.

Ces gisements ne suffisent pas à la consommation de la France qui reçoit de plus en plus des pyrites espagnoles.

On rencontre encore des pyrites, aux États-Unis, en Allemagne, en Autriche, en Norvège, en Angleterre. Mais les gisements les plus considérables sont ceux de l'Espagne et du Portugal. Ces deux pays exportent, par an, 250 à 300 000 tonnes de pyrites, en France, et à peu près autant, en Allemagne.

Les principaux districts miniers sont celui de Rio-Tinto en Espagne et celui de San Domingo en Portugal. Voici d'après Sorel¹ la composition de ces minerais :

	Rio-Tinto		San Domingo
Soufre.	48,00	50,7	49,80 — 49,80
Fer.	40,00	44,0	41,4 — 43,5
Cuivre.	2,25	5,80	2,25 — 3,20
Plomb.	0,06	0,82	0,90 — 1,00
Zinc	traces	0,24	0,30 — 0,65
Chaux.	0,15	0,21	
Magnésie.	traces	0,08	
Thallium.	traces	traces	
Sélénium.	traces	—	0,47 — 0,55
Arsenic	0,21	0,83	0,28 — 0,47
Silice.	2,00	11,10	0,63 — 2,94
Oxygène.	0,09	0,25	1,07 —

¹ SOREL. 1, p. 89.

Fours à pyrite. — Le grillage de la pyrite se fait sans addition d'aucun combustible étranger. C'est la pyrite elle-même qui est le combustible.

La chaleur dégagée par sa transformation en sesquioxyde de fer et anhydride sulfureux, d'après l'équation :



suffit pour compenser les pertes de chaleur par les parois du four et par les gaz et maintenir la température du rouge sombre (500°) nécessaire à la réaction.

Le four étant chauffé, pour la mise en marche, avec un peu de charbon, il suffira ensuite de l'alimenter, d'une façon continue, avec de la pyrite, pour qu'il fonctionne pendant des mois sans interruption.

Le dispositif de ces appareils varie suivant qu'ils sont destinés à griller du minerai en roches, c'est-à-dire en morceaux, ou du minerai en poudre.

Fours à pyrite en roche. — On fait usage dans quelques usines métallurgiques, principalement en Allemagne, de fours à cuve de 2 mètres de hauteur appelés *Kilns*. L'air pénètre par la partie inférieure et par des ouvreaux latéraux. En Angleterre, on emploie des *fours à grilles*, dans lesquels l'arrivée de l'air se fait plus régulièrement.

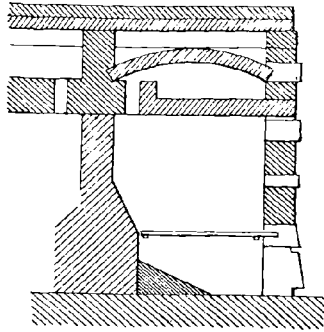
Ces fours sont constitués par des cuves dont les parois sont inclinées à partir du milieu de la hauteur. Le fond est constitué par une grille à barreaux mobiles sur laquelle repose la charge de minerai.

Les barreaux en fer sont à section carrée de 50 millimètres et peuvent tourner autour de leur axe. On peut ainsi régler l'écartement entre les barreaux et, par conséquent, l'accès de l'air. Il s'agit d'envoyer assez d'air pour

brûler tout le soufre et pour assurer la transformation ultérieure de l'anhydride sulfureux en acide sulfurique, tout en évitant un trop grand excès qui diluerait les gaz et refroidirait le four.

La pyrite est chargée par le haut et l'on fait tomber, toutes les 24 heures ou toutes les 12 heures, la pyrite grillée, entre les barreaux de la grille.

Le grillage est *méthodique*.



La pyrite à mesure *Fig. 1.* — Four à grille pour pyrite en roche. qu'elle se grille rencontre de l'air de plus en plus riche en oxygène. En marche normale, la couche inférieure de

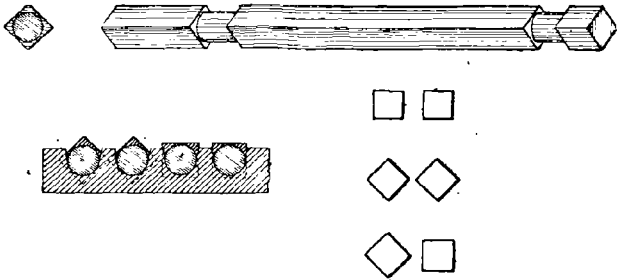


Fig. 2. — Barreaux de grille d'un four à pyrite en roche minéral doit être au rouge très sombre et la partie supérieure au rouge vif.

S'il pénètre trop d'air par la grille, il y aura refroidissement par l'air en excès.

Au contraire, s'il n'en pénètre pas assez, la partie inférieure n'étant plus refroidie deviendra rouge.

Les fours à cuve ou à grille ne sont applicables qu'aux pyrites en morceaux. Or, certains minerais, et c'est même le cas le plus fréquent, sont réduits en poussière pendant l'extraction et il faut avoir recours à d'autres appareils.

Fours mixtes. — Les premiers fours employés étaient mixtes, c'est-à-dire, s'appliquaient à un mélange de pyrite en morceaux et de pyrite en poudre.

Le four Perret consistait en un four à grille, à barreaux tournants surmonté de dalles réfractaires horizontales, disposées en chicane. La grille était chargée avec les morceaux et les gaz, provenant du grillage de ceux-ci, circulaient sur les dalles chargées de la pyrite en poudre.

Fours à pyrite en poudre. — Pour la pyrite en poudre le four le plus employé est celui qui fut construit pour la première fois par Malétra, de Rouen.

Four Malétra. — Cet appareil qui est une modification du Four Perret s'applique exclusivement à la pyrite en poudre. Il se compose d'une chambre de combustion en matériaux réfractaires divisée par cinq ou six grandes dalles horizontales mesurant 1^m,20 de large, 0^m,10 d'épaisseur et 2^m,50 de longueur.

Elles sont fixées dans la maçonnerie, alternativement à l'avant et à l'arrière du four. La première dalle sera fixée à l'arrière du four, la deuxième à l'avant et ainsi de suite.

L'écartement entre les dalles va généralement en augmentant de bas en haut, il varie, par exemple de 10 à 25 centimètres.

La façade du four est munie de portes fermées par des clapets en fonte que l'on lute avec de l'argile ou par des plaques de fontes mobiles entre des glissières.

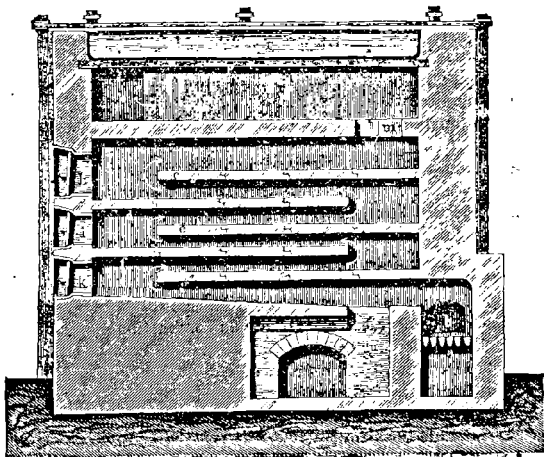


Fig. 3. — Four Malétra (d'après Lunge et Naville).

Une porte dessert le plus souvent deux étages, mais on construit aussi des fours possédant une porte par étage.

Au-dessous de la dernière sole, se trouve un cendrier assez grand pour recevoir toute la pyrite grillée en 24 heures.

La porte de ce cendrier est munie d'une ouverture que l'on peut obturer plus ou moins par un registre afin de

régler l'accès de l'air. C'est par cette porte que l'on retire, une fois par jour, la pyrite grillée.

La charge de pyrite crue se fait à l'étage supérieur toutes les 4 ou 6 heures, c'est-à-dire en moyenne, 5 fois par jour. Pour cela l'ouvrier au moyen d'un ringard commence d'abord par faire tomber la pyrite grillée de la sole inférieure dans le cendrier, puis fait descendre successivement la pyrite de la 5^e sole sur la 6^e, de la 4^e sur la 5^e et ainsi de suite et enfin de la 1^{re} sur la 2^e (en numérotant du haut en bas).

La 1^{re} sole devenue libre reçoit une charge de minerai, charge qui est, par exemple, de 100 kilogrammes. L'ouvrier l'étale d'une façon uniforme avec son ringard. Le minerai se trouve ainsi réparti sur chaque sole, sous une faible épaisseur et offre à l'air une grande surface.

Enfin, l'opération est *méthodique*.

La pyrite descend de la première à la dernière sole en se désulfurant de plus en plus et arrive dans le cendrier transformée en sesquioxyde de fer, tandis que l'air, qui pénètre par la porte du cendrier, suit une marche inverse, rencontre de la pyrite de plus en plus riche en soufre et lui cède son oxygène.

Il est rationnel d'opérer ainsi c'est-à-dire de faire arriver l'air pur, en premier lieu, sur la pyrite la plus grillée, car ce sont les dernières traces de soufre qui brûlent le plus difficilement.

Du four, les gaz se rendent dans une chambre où se déposent les poussières et de là dans un carneau qui les conduit aux appareils de fabrication de l'acide sulfurique. Les fours sont réunis en batterie; c'est-à-dire qu'on dispose plusieurs fours dans un même massif de maçonnerie.

On placera, par exemple, 12 fours côte à côte et cette série sera adossée à une série semblable de 12 autres fours. On réduit ainsi au minimum les pertes de chaleur par les parois en même temps qu'on économise l'emplacement. Le carneau ou collecteur de gaz se trouve parfois encastré entre les deux rangées de fours.

Dans les installations relativement récentes, l'étage supérieur est alimenté par une trémie de chargement. On a avantage à construire les fours au-dessous du niveau du sol, de façon que le minerai venant du magasin tombe directement dans la trémie.

En marche normale, avec un minerai de richesse moyenne, on charge 5 ou 6 fois par jour, 100 kilogrammes de pyrite par four soit par 24 heures et par four 5 à 600 kilogrammes.

Voici la composition du minerai sur les différentes soles ¹

Charge	50 ⁰ / ₀ de soufre
1 ^{re} sole	30 »
2 ^e sole	17 »
3 ^e sole	7 »
4 ^e sole	3 »
5 ^e sole	2 »
6 ^e sole	0,75 »

Le tirage des fours est assuré par les appareils à acide sulfurique placés à la suite. Ceux-ci sont à un niveau plus élevé et jouent le rôle de cheminée.

En outre, on adjoint aujourd'hui, presque partout, au système, un ventilateur.

¹ SOREL, 1, p. 120.

Four Gerstenhoefer. — Le four de Gerstenhoefer sert

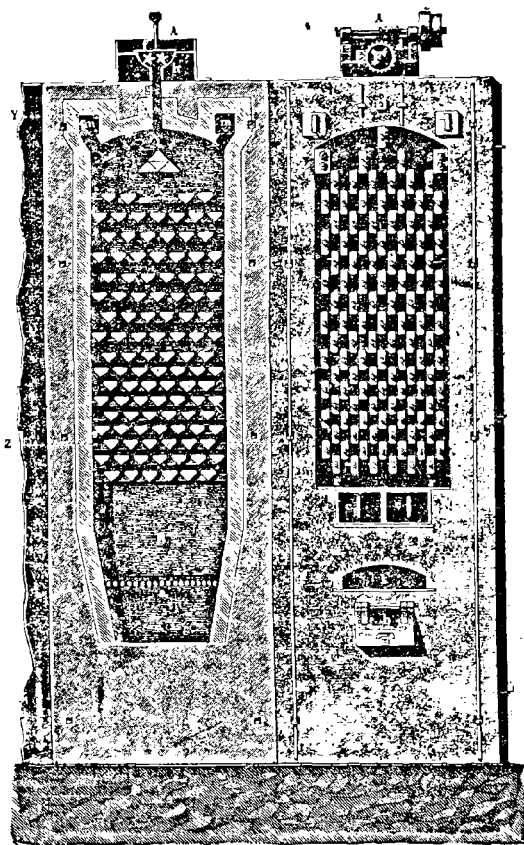


Fig. 4. — Four Gerstenhoefer (d'après Chabrie).

surtout à brûler le fin. Il se compose d'une cuve

contenant seize rangées horizontales de barreaux réfractaires.

On verse avec régularité la poussière de pyrite à l'aide d'un distributeur placé à la partie supérieure du four. Cette poudre tombe sur les barreaux réfractaires. Pour mettre en marche l'appareil on allume un feu de houille sur une grille placée au bas de la cuve. Lorsque la poussière atteint les barreaux inférieurs, on éteint le feu et la pyrite continue à brûler sans autre combustible.

Four Hasenclever et Helbig. — Cet appareil comprend une cuve en maçonnerie dans laquelle sont disposées des dalles inclinées disposées en chicane. La pyrite chargée à la partie supérieure glisse sur ces dalles tandis que l'air circule en sens inverse.

Fours mécaniques. — On voit, d'après ce qui précède, que les fours à étages ne permettent pas de traiter de bien grandes quantités de pyrite. Le grillage est lent et, en outre, le travail est pénible.

C'est pourquoi on a cherché à faire fonctionner ces fours mécaniquement pour réduire la main-d'œuvre, obtenir un grillage plus parfait

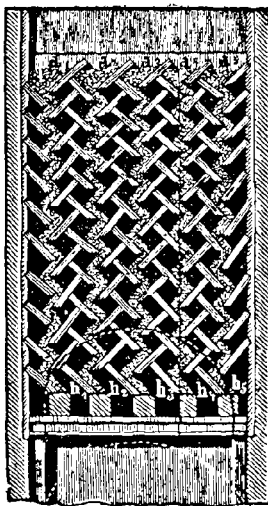


Fig. 5. — Four Hasenclever et Helbig (d'après Wagner, Fischer et Gautier).

et augmenter la production. Les deux appareils les plus employés actuellement sont le four Frash et le four Herreshof qui sont tous deux des perfectionnements du four Mac Dougal créé il y a une trentaine d'années.

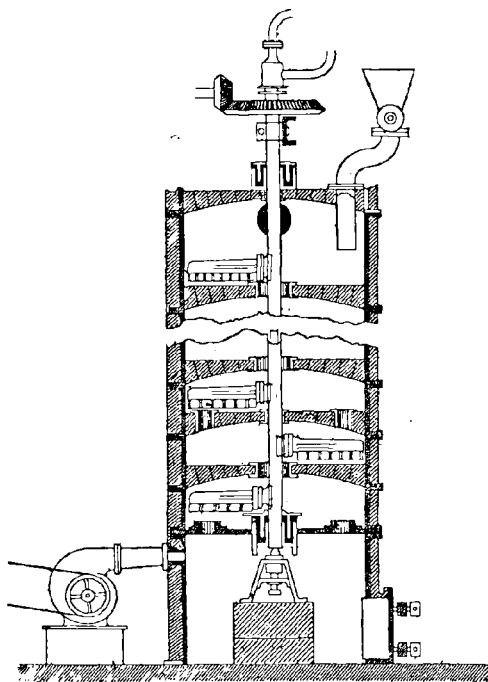


Fig. 6. — Four Frash (d'après Sorel).

Four Frash. — Le four Frash se compose d'une chambre cylindrique verticale en briques réfractaires en-

veloppée d'une forte tôle et divisée dans le sens de la hauteur par 5 ou 6 soles réfractaires. Suivant l'axe du cylindre, se trouve un arbre creux, protégé contre l'action corrosive des gaz par un revêtement en terre réfractaire et refroidi intérieurement par un courant d'eau. On utilise pour produire ce courant la différence des densités de l'eau chaude et de l'eau froide.

L'eau provenant d'un bac supérieur pénètre par un tube central fixe qui occupe toute la longueur de l'arbre et communique avec un tube extérieur par un presse-étoupe. L'eau remonte entre les deux tubes et ressort bouillante par un tuyau qui la ramène à la partie supérieure du même bac : il se forme ainsi un thermo-siphon et l'on n'a qu'à remplacer l'eau évaporée par de l'eau fraîche.

Cet arbre est mis en route par une roue d'engrenage calée à la partie supérieure. Il est muni à chaque étage d'un bras creux refroidi par l'eau, boulonné sur une portée de l'arbre, disposé de façon que les 6 bras soient sur une même hélice. Ces bras sont munis de palettes assez rapprochées et inclinées de façon à remuer la pyrite et à la pousser soit vers l'axe, soit vers la circonférence.

Les étages sont alternativement percés d'orifices ménagés autour de l'arbre et au voisinage du pourtour, servant à la fois au passage des gaz et à la chute des matières solides et les palettes sont orientées de façon à faire cheminer la pyrite vers les orifices. La pyrite étant chargée sur la sole supérieure par l'intermédiaire d'une trémie, descend d'une façon continue et arrive complètement grillée à la partie inférieure.

L'air nécessaire à la combustion est amené par un ventilateur.

Un four de 1^m,85 de diamètre peut griller 3 500 kilo-

grammes de minerai par 24 heures¹ et consomme une force d'environ 2 chevaux.

Four Herreshoff. — Cet appareil est basé sur le même

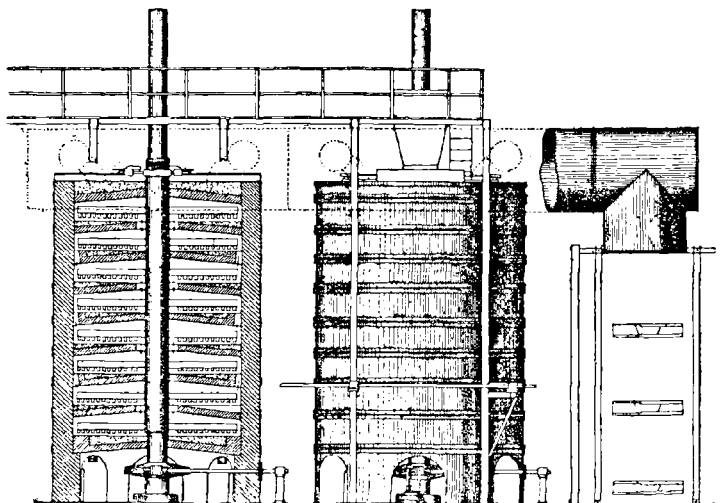


Fig. 7. — Four Herreshoff (d'après Chabrié).

principe que le précédent. L'arbre creux est refroidi par une circulation d'air produite par un tirage naturel. Cet arbre tourne à la vitesse de 30 tours à l'heure.

Une des particularités de cet appareil est le système d'emmanchement à baïonnette des bras sur l'arbre.

M. Chabrié, dans son excellent traité de Chimie appliquée, ainsi que dans le Dictionnaire de Wurtz (2^e suppl.) donne les détails suivants.

¹ SOREL, 1, p. 122.

Un four Herreshoff à 8 étages, brûlant 5 tonnes de pyrite par jour, a pour dimensions principales : 3^m,80 de diamètre extérieur, 3^m,10 de diamètre intérieur et 6 mètres de hauteur.

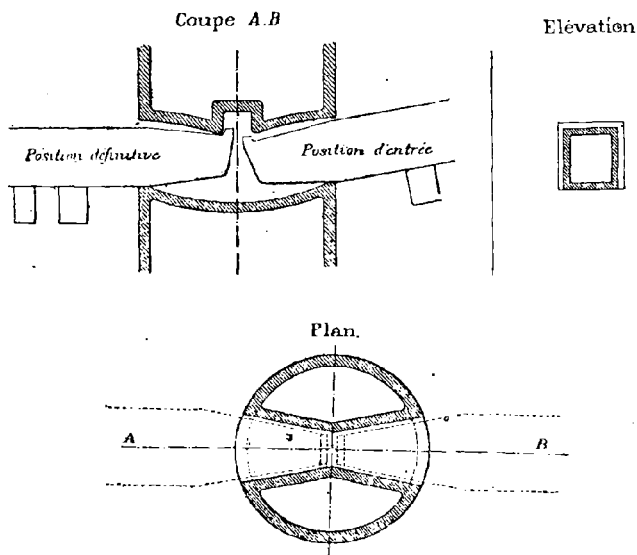


Fig. 8 et 9. — Mode d'assemblage des bras sur l'arbre du Four Herreshoff (d'après Chabrié).

Les bras sont posés très rapidement (en moins de 10 minutes) et très facilement sur l'arbre. L'arbre tourne sur billes; il est mû par vis sans fin et roue hélicoïdale.

A la partie supérieure du four, se trouve une trémie formant réservoir de pyrite; elle est placée sur un appa-

reil de distribution (piston plongeur à mouvement alternatif) actionné par l'arbre central au moyen de cames permettant de régler le débit.

On sait que le grillage des minerais sulfurés est une fonction très complexe de la finesse du minerai, de la température, du temps et de la surface de grillage. Le four Herreshoff a été étudié en vue de satisfaire aux différentes valeurs que peuvent prendre, dans la pratique, les trois dernières variables.

La grosseur du grain la plus favorable, pour un grillage complet et rapide est 2 millimètres; au-dessus de cette grosseur, le temps de séjour dans le four doit être augmenté, ce qui diminue le rendement de l'appareil, et au-dessous, il y a entraînement d'une trop grande quantité de poussières.

La pyrite de fer contenant 48 à 52 % de soufre est grillée sur le pied de 5 000 à 5 500 kilogrammes par jour et par four, tout en ne laissant dans le résidu que 0,35 à 0,80 % de soufre.

On peut griller, sans emploi de combustible auxiliaire, les pyrites jusqu'au minimum de 30 % de soufre.

En moins de 4 années, 450 appareils Herreshoff furent mis en fonctionnement, dont 330 en Amérique et 120 en Europe.

Un homme peut surveiller et charger 8 fours. La force motrice nécessaire pour actionner un four est, en moyenne, d'un demi-cheval mesuré sur le moteur.

Comparaison des divers fours à pyrite. — D'après F. Lüty¹, on aurait reconnu depuis deux ans, en Allemagne,

¹ F. LÜTY, 2, t. XX, p. 690.

que les fours mécaniques qui sont de plus en plus employés n'étaient pas si avantageux qu'on l'avait cru tout d'abord.

Pour griller 15 tonnes de pyrite par jour il faut 5 fours Herreshoff qui, avec les chambres à poussières et la machinerie coûtent environ 75 000 francs. Il faut une force motrice d'au moins 5 chevaux, sans compter l'énergie nécessaire pour l'enlèvement des cendres de pyrite.

Les frais annuels peuvent se calculer comme il suit :

Force motrice : 5 chevaux-vapeur à 0 fr. 05 par cheval-heure, soit par an	1.960 francs
Main-d'œuvre : 2 équipes de 2 ouvriers à 3 fr. 50 par jour.	5.040 »
Amortissement des frais d'installation du four (75.000 francs à 15 ⁰ / ₁₀₀).	11.250 »
Réparations, graissage, etc.	1.560 »
Total.	18.810 »

sans compter les frais pour amener le minerai à la trémie de chargement du four et enlever les résidus.

Comparons ces chiffres avec ceux que fournissent les fours modernes à étages rationnellement disposés.

Leur type est le four Malétra dont la surface a été augmentée par l'adoption des voutes en briques ondulées.

Pour griller par jour 15 000 kilogrammes de pyrites, il faut 20 fours possédant chacun 20 mètres carrés de surface de grillage. Avec leur chambre à poussières, ces fours coûtent environ 40 000 francs.

Deux équipes de 4 ouvriers suffisent à en assurer le fonctionnement.

Les frais se répartiront de la façon suivante :

Main d'œuvre : 2 équipes de 4 ouvriers à 3 fr. 50 par jour, soit pour un an . . .	10.080 francs
Amortissement et intérêt de l'installation (40.000 francs à 15 %/o)	6.000 »
Réparations.	1.500 »
Total	<u>17.580 francs</u>

Les dépenses sont donc inférieures de 10 %/o à ce qu'elles seraient avec des fours mécaniques. Mais la conclusion se modifie si l'on doit donner aux ouvriers des fours à pyrites, un salaire plus élevé.

A raison de 5 francs par jour, les frais annuels s'élèvent à 20 970 francs avec les fours mécaniques et 21 900 avec les fours à étages.

Le grand avantage des fours mécaniques, c'est qu'ils nécessitent moins d'ouvriers, ce qui rend le travail plus sûr et plus indépendant des grèves.

En outre, avec les fours mécaniques on évite les pertes de chaleur et de gaz qui se produisent avec les fours Malétra, lorsqu'on ouvre les portes pour brasser la masse.

Par contre, ils ont l'inconvénient de donner lieu à un entraînement considérable de poussière, auquel on peut remédier, il est vrai, en partie, par l'emploi de chambres à poussières.

§ 3. — EMPLOI DE LA BLENDE.

La blende est constituée par du sulfure de zinc ZnS. C'est le principal minerai de zinc, mais au point de vue

de l'utilisation du soufre elle est bien inférieure à la pyrite de fer.

Elle ne contient que 20 à 30^o/_o de soufre, et donne par le grillage une certaine quantité de sulfate de zinc qui exige pour se décomposer une température de 750° environ, supérieure à celle que nécessite la décomposition du sulfate de fer. Comme, d'autre part, le grillage doit être complet pour que le résidu puisse être utilisé par la métallurgie, on est obligé d'avoir recours à un combustible auxiliaire. Aussi a-t-on laissé longtemps l'anhydride sulfureux s'échapper à l'air libre et c'est surtout sous la pression des lois promulguées dans différents pays pour protéger la santé publique et l'agriculture que l'utilisation des gaz de grillage s'est développée.

Voici la composition de quelques blendes :

	Blende des Asturies	Blende de Hongrie	Blende de Transylvanie
Soufre	33,60	32,79	33,47
Zinc	66,59	65,24	63,76
Cadmium	»	1,52	0,16
Fer.	0,16	0,47	1,37
Manganèse.	»	»	1,56
Plomb.	»	»	0,06

D'après Prost¹, certaines blendes renfermeraient du fluor ; or l'acide fluorhydrique dans les gaz de grillage a une action très sensible sur le plomb des chambres.

L'emploi de la blende prend de jour en jour plus d'im-

¹ PROST, *Moniteur Scientifique*, 1902, t. XXV, p. 12.

portance, car ce minerai présente sur la pyrite l'avantage de donner un résidu, l'oxyde de zinc, qui a relativement une grande valeur.

On utilise pour brûler la blende, des fours à moufle. On évite ainsi le mélange du gaz sulfureux avec les gaz de la combustion du charbon.

Les fours à grillage de la blende devant être décrits dans un autre volume de l'Encyclopédie, à propos de la métallurgie du zinc, je serai très bref sur ce sujet.

Fours à moufle. — Les fours à moufle sont à travail manuel et se composent de 3 ou 4 mouffles superposées et d'un foyer à la partie inférieure. Les gaz du foyer circulent autour des mouffles et se rendent ensuite à la cheminée.

Chaque moufle est pourvue de 8 portes de travail et communique avec le collecteur général des gaz de grillage.

Des tuyaux de chute font tomber alternativement le minerai à une extrémité et à l'autre.

Le minerai pulvérisé est introduit par une trémie placée en haut du four, par exemple à droite.

L'ouvrier fait avancer peu à peu le minerai vers la gauche où se trouve le tuyau de chute, en manœuvrant par les portes, une longue tige de fer, appelée *rame*, parce que l'ouvrier la manœuvre comme une rame de canot.

La matière tombe par le tuyau sur la moufle suivante et on la fait avancer de la même manière vers la droite.

Les ouvriers sont placés sur un plancher mobile que l'on élève à la hauteur de la moufle qu'il s'agit de travailler.

Plusieurs fours sont réunis dans un même massif pour réduire les pertes de chaleur par les parois.

Les gaz de grillage se rendent dans le collecteur, puis

de là dans une chambre à poussières en maçonnerie d'où ils se rendent au Glover.

Fours mécaniques. — La Société de la Vieille-Montagne emploie des fours mécaniques analogues au four Frash décrit à propos de la pyrite.

Dans ces fours les gaz de grillage sont mélangés aux gaz de chauffage.

§ 4. — CHAMBRES A POUSSIÈRES

Aux fours à pyrites ou à blende sont annexées généralement des chambres à poussières dans lesquelles se déposent le minerai entraîné par le courant gazeux ainsi que les matières volatiles condensables telles que l'anhydride arsénieux.

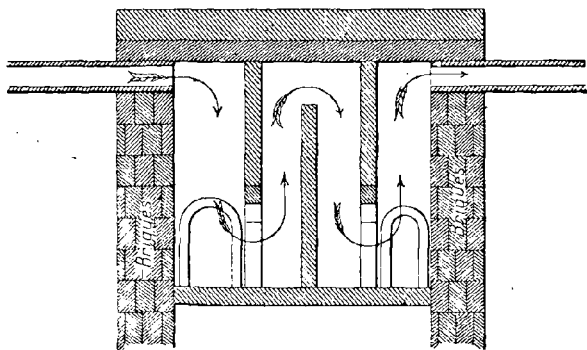


Fig. 10. — Chambre à poussières.

Ces chambres sont absolument indispensables avec les

fours mécaniques qui, comme je l'ai dit, produisent beaucoup de poussières.

Ces chambres sont parfois simplement constituées par un élargissement du collecteur de gaz.

Mais lorsqu'on veut avoir une purification plus complète, il faut contrarier la marche des gaz par l'interposition de cloisons disposées en *chicane*, c'est-à-dire forçant le mélange à parcourir un chemin sinucux.

D'après Feigensohn ¹, c'est la forme cylindrique qui est préférable; on dirige les gaz tangentiellement et ils viennent frapper les parois qui les forcent à passer, toujours tangentiellement, d'un compartiment à l'autre de la chambre, pour être finalement entraînés dans un canal vertical central.

C'est cette construction qui utilise le mieux l'espace total de la chambre, elle diminue peu la vitesse du courant gazeux, tout en donnant au gaz le chemin le plus long possible à parcourir, et les purifie bien de leurs poussières.

L'anhydride sulfureux qui se produit toujours en petite quantité dans la combustion des différentes matières premières employées, peut se condenser sous forme d'acide sulfurique, dans les chambres ou les conduites, si la température s'abaisse suffisamment.

On peut aussi, comme le propose Niedenfuhr (brevet français 343 156) se servir de caisses prismatiques garnies de plomb et remplies de coke métallurgique, placées entre les deux Glover.

Filtration des gaz. — M. Benker emploie depuis 15 ans avec succès, le filtrage à sec dans un tambour par

¹ FEIGENSOHN. *Moniteur Scientifique*, février 1908, p. 94.

lequel passent les gaz et où ils se débarrassent, sur une couche filtrante réfractaire, des poussières et des composés arsenicaux.

§ 5. — UTILISATION DES RÉSIDUS

Les cendres de pyrite de fer non cuivreuse sont vendues aux forges pour l'extraction du fer.

Mais elles ne peuvent pas être employées seules parce qu'elles renferment environ 1 % de soufre et donneraient des fontes sulfureuses. On les emploie toujours en mélange avec des minerais de fer non sulfurés.

Les pyrites grillées peuvent aussi servir à préparer du sulfate de fer utilisé comme désinfectant.

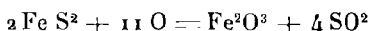
Enfin, elles sont employées, dans certains procédés de contact, comme matière catalytique, concurremment avec le platine divisé.

Quant aux cendres de pyrite cuivreuse elles sont traitées dans d'autres usines pour l'extraction du cuivre et quelquefois de l'argent.

Enfin les blends grillées sont traitées pour en extraire le zinc.

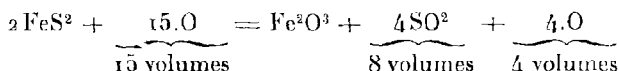
§ 6. — COMPOSITION DES GAZ DE GRILLAGE

Gaz des Fours à pyrite. — La combustion de la pyrite de fer a lieu suivant l'équation :



Mais puisque les gaz sont destinés à la fabrication de l'acide sulfurique, ils doivent contenir un excès d'air suffisant pour permettre la transformation de l'anhydride sulfureux en acide sulfurique.

De sorte que l'équation qui doit servir de base au calcul est la suivante :



Mais dans l'air, l'oxygène est accompagné de 4 fois son volume d'azote, soit pour 15 volumes d'oxygène 60 volumes d'azote, qui se retrouvent intégralement dans les gaz de grillage.

75 volumes d'air donnent donc 60 volumes d'azote, 8 volumes d'anhydride sulfureux et 4 volumes d'oxygène c'est-à-dire un mélange contenant seulement 11,11 % de son volume d'anhydride sulfureux.

Dans la pratique, il faut pour la bonne marche des appareils à acide sulfurique un excès d'oxygène (4 à 5 %), de sorte que les gaz ont une composition voisine de la suivante :

SO ²	9,5 %
O	8,5 %
Az	82,0 %

Dans ce calcul, nous avons admis que tout le soufre était transformé en anhydride sulfureux. Or, il se produit toujours de l'anhydride sulfurique.

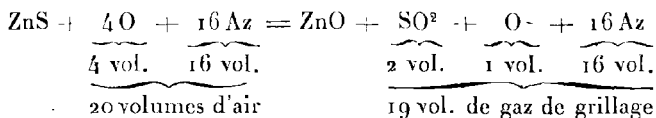
D'après Scheurer-Kestner les 3 à 4 centièmes du soufre total passent à l'état d'anhydride sulfurique.

Dans la combustion du soufre à l'air, il s'en forme aussi, mais en quantité beaucoup moindre. Cela tient à ce que dans le cas des pyrites et aussi dans celui des blends, la présence du fer ou du zinc donne lieu à la formation de sulfates qui se décomposent ensuite par une élévation de température, en donnant de l'anhydride sul-

furique. Et en effet, lorsqu'on ouvre la porte d'un four à pyrite, on voit se produire à l'air humide des fumées blanches d'acide sulfurique.

Gaz des Fours à blende. — Appliquons le raisonnement précédent au cas de la blende.

La quantité d'air théorique nécessaire au grillage et à la transformation ultérieure de l'anhydride sulfureux en anhydride ou en acide sulfurique se déduit de l'équation suivante :



19 volumes de gaz de grillage renferment donc 2 volumes d'anhydride sulfureux soit 10,52 %. Cette richesse théorique est donc moindre que dans le cas de la pyrite.

Dans la pratique les gaz des fours à blende renferment seulement 9 % en moyenne de gaz sulfureux.

Dans le cas des fours à soufre, on trouve par un calcul analogue, que la richesse théorique des gaz est de 13,33 %.

§ 7. — UTILISATION DE LA CHALEUR DES GAZ DE GRILLAGE

On peut utiliser une partie de la chaleur des gaz de grillage, ainsi que l'ont proposé Hartmann et Benker et Zanner¹, pour concentrer l'acide des chambres.

On fait circuler les gaz chauds se rendant au Glover sous des bassines contenant l'acide (voir concentration).

¹ ZANNER, t. XX, p. 6.

CHAPITRE III

TRANSFORMATION DE L'ANHYDRIDE SULFUREUX EN ACIDE SULFURIQUE

Deux procédés principaux permettent aujourd'hui, de transformer industriellement l'anhydride sulfureux en acide sulfurique.

Ce sont :

1° Le *procédé des chambres de plomb* basé sur l'oxydation du gaz sulfureux par l'oxygène de l'air, par l'intermédiaire des composés oxygénés de l'azote. Ce procédé fournit de l'acide contenant seulement 63 % environ d'acide pur SO_4H^2 , que l'on peut amener par concentration à en contenir 95,60 %;

2° Le *procédé de contact* qui utilise l'oxydation directe par l'oxygène de l'air, en présence d'agents catalytiques, tels que la mousse de platine, et qui fournit de l'anhydride sulfurique que l'on peut transformer en acide sulfurique fumant ou en acide ordinaire.

Je commencerai par le procédé des chambres qui est le plus ancien et qui est encore, de beaucoup le plus employé.

PROCÉDÉ DES CHAMBRES DE PLOMB

§ 1. — THÉORIE

Pour comprendre la théorie du procédé des chambres de plomb, il est utile de connaître les réactions qui

peuvent se produire entre l'oxygène et les composés oxygénés de l'azote, puis entre les composés oxygénés de l'azote et ceux du soufre, en présence ou non de l'oxygène.

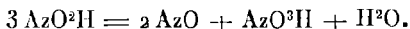
Le protoxyde d'azote Az^2O ne réagit pas sur l'oxygène.

Le bioxyde d'azote s'oxyde à l'air pour donner finalement du peroxyde d'azote AzO^2 ou Az^2O^4 . Tandis que d'après Berzélius, Gay-Lussac, Berthelot et Raschig, il se forme surtout, au début, de l'anhydride azoteux et seulement ensuite du peroxyde d'azote; Lunge admet aujourd'hui la formation immédiate et exclusive du peroxyde d'azote.

Cependant M. Berthelot a montré que lorsqu'on met rapidement en contact du bioxyde d'azote et de l'oxygène, avec une solution alcaline, il se forme surtout de l'azotite, tandis que s'il se produisait immédiatement du peroxyde d'azote, on devrait avoir un mélange d'azotate et d'azotite en quantités équimoléculaires, d'après l'équation



M. Lunge a annoncé récemment avoir reconnu que l'anhydride azoteux ne pouvait exister qu'en petite quantité à l'état gazeux et qu'il se décomposait en majeure partie au moment de sa vaporisation à quelques degrés au-dessus de zéro, en oxydes AzO et AzO^2 . Lorsqu'on décompose un azotite, par un acide, il se dégage des vapeurs rutilantes ayant la composition Az^2O^3 , mais constituées en réalité par un mélange de bioxyde AzO et de peroxyde AzO^2 . Elles se dissolvent dans l'eau en donnant un liquide bleuâtre qui contient une certaine quantité d'acide azoteux mais qui émet continuellement du bioxyde d'azote et finit par se transformer en acide azotique d'après l'équation



3.

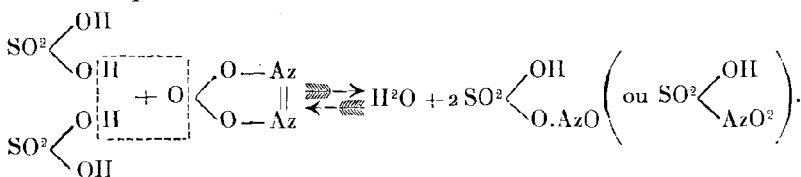
Le protoxyde d'azote est sans action sur l'anhydride sulfureux et l'anhydride sulfurique.

Le bioxyde d'azote AzO ne réduit, en petite quantité, le gaz sulfureux, qu'en présence d'humidité¹.

Le bioxyde d'azote est sans action sur l'acide sulfurique et y est à peine soluble.

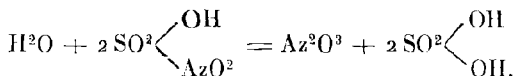
Si le bioxyde d'azote seul ne réagit pas sur l'acide sulfurique et y est à peine soluble, il n'en est pas de même en présence de l'oxygène.

Il y a formation d'anhydride azoteux ou d'un mélange AzO + AzO² qui se fixe immédiatement sur l'acide sulfurique



Il se forme de l'acide *nitrososulfurique* ou de l'acide *nitrosulfonique* suivant que l'on suppose l'atome d'azote lié directement ou par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène au radical SO².

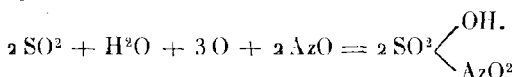
La réaction ci-dessus est *réversible*. Si la température s'élève, ou si la proportion d'eau augmente, la réaction inverse pourra devenir prépondérante et l'on aura



L'acidenitrosulfonique ainsi formé se dissout dans l'excès d'acide sulfurique. Il s'obtient en belles aiguilles réunies

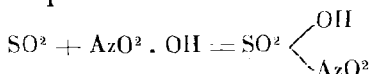
¹ LUNGE, *D. chem G.* t. XV p. 488, 1882.

en houppes, dans l'expérience de laboratoire qui consiste à faire arriver dans un grand ballon en verre, de l'anhydride sulfureux, du bioxyde d'azote, de l'air et un peu de vapeur d'eau

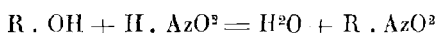


C'est ce corps qui constitue les cristaux des chambres de plomb. On observe sa formation lorsque les chambres de plomb fonctionnent mal et surtout lorsqu'elles renferment une quantité insuffisante de vapeur d'eau.

On obtient encore l'acide nitrosulfonique à l'état de bouillie cristalline par l'action de l'anhydride sulfureux sur l'acide azotique fumant



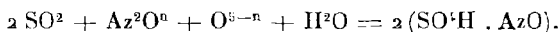
Ces réactions rappellent la formation des composés nitrés en chimie organique par l'action de l'acide azoteux sur les alcools



ou par l'action de l'acide azotique sur les carbures d'hydrogène



On voit par ce qui précède que tous les composés oxygénés de l'azote à l'exception du protoxyde donnent en présence de l'anhydride sulfureux de l'air et de la vapeur d'eau, de l'acide nitrosulfurique.



Ce sont deux savants français Clément et Désormes qui

montrèrent les premiers, il y a une centaine d'années, que ce sont les composés nitreux qui prennent l'oxygène à l'air atmosphérique pour le céder à l'anhydride sulfureux.

De nombreuses théories ont ensuite été émises pour expliquer le mécanisme de la formation de l'acide sulfurique. Les principales sont dues à Davy, Berzélius, Péligot, Weber, Winkler, Sorel, Lunge et Raschig.

Davy attribuait un rôle prépondérant au peroxyde d'azote, avec formation transitoire d'acide nitrososulfurique.

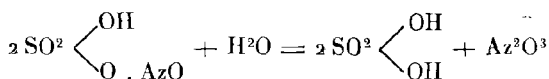
Dans sa première théorie, Lunge considérait l'anhydride azoteux comme le composé le plus oxygéné pouvant exister dans la première chambre en présence d'un grand excès de gaz sulfureux et c'est à ce composé qu'il attribuait le principal rôle.

Théorie de Sorel. — D'après Sorel, le phénomène principal est bien la formation d'acide nitrososulfurique, mais l'oxydation peut aller jusqu'à la production de peroxyde d'azote, car on trouve de l'acide azotique dans les liquides condensés.

Les recherches de Sorel ont mis en évidence l'influence des variations de température et de concentration sur la stabilité de l'acide nitrososulfurique.

Dans les conditions industrielles, l'acide nitrososulfurique n'est jamais libre, mais toujours en dissolution dans de l'acide sulfurique d'une concentration pouvant varier dans les chambres de plomb de 42 à 57° Baumé.

Cette dissolution tend à perdre de l'anhydride azoteux d'après l'équation :



et elle a une tension de décomposition d'autant plus grande qu'elle est plus riche en acide nitrososulfurique, que l'acide sulfurique est plus étendu et que la température est plus élevée. Si, comme cela a lieu dans les chambres, cette solution se trouve en contact avec une atmosphère d'anhydride azoteux, elle perdra ou absorbera de ce gaz, jusqu'à ce qu'il y ait équilibre entre la tension de l'anhydride azoteux dans la chambre et la tension de décomposition de la solution.

Cet équilibre dépendra de la température, de la concentration en anhydride azoteux et de la quantité d'eau.

Dans l'intérieur des chambres, la température tend à s'élever par suite de la chaleur dégagée par la réaction.

Isolons par la pensée, dans l'intérieur d'une chambre, un volume limité de gaz et de vapeurs. Ce volume renferme un brouillard d'acide sulfurique à 57° Baumé, par exemple, contenant en dissolution de l'anhydride azoteux en quantité telle que l'équilibre soit établi avec l'atmosphère environnante.

Par suite du mouvement des gaz, la matière considérée arrive contre une paroi et se refroidit. Il y a condensation de vapeur d'eau et par conséquent dilution de l'acide, de sorte que celui-ci malgré l'abaissement de température abandonnera de l'anhydride azoteux.

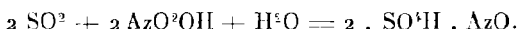
Ce gaz rencontrant de l'anhydride sulfureux et de la vapeur d'eau donnera de l'acide sulfurique et du bioxyde d'azote.

L'acide sulfurique formé concentrera la solution qui pourra fixer de nouveau de l'anhydride azoteux. La réaction s'arrêtera jusqu'à ce que la masse gazeuse soit amenée dans une région chaude. L'acide perdra alors de

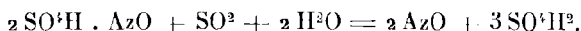
l'eau, fixera encore de l'anhydride azoteux et ainsi de suite¹.

Les réactions fondamentales sont donc les suivantes :

1° Dans la tour de Glover, la petite quantité d'acide azotique introduite, pour compenser les pertes, donne d'abord, en haut, c'est-à-dire dans la partie relativement froide, de l'acide nitrososulfurique.

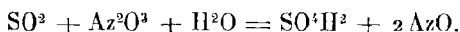


Ce sulfate de nitrosyle ainsi que celui apporté par l'acide du Gay-Lussac rencontrent, à mesure qu'ils descendent du gaz sulfureux de plus en plus chaud et se décomposent suivant l'équation.

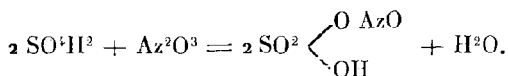


Cette réaction a été démontrée par Lunge².

Les gaz, au sortir du Glover, contiennent de l'anhydride sulfureux, de l'air, de l'azote, du bioxyde d'azote, de l'anhydride azoteux et enfin de la vapeur d'eau. Dans la zone chaude des chambres, l'anhydride azoteux peut oxyder directement l'anhydride sulfureux



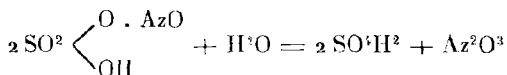
Le bioxyde d'azote formé repasse ensuite à l'état d'anhydride azoteux ou bien l'anhydride azoteux donne naissance à de l'acide nitrososulfurique, par dissolution dans l'acide sulfurique formé précédemment



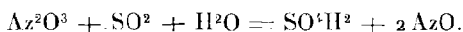
¹ SOREL, p. 279.

² LUNGE. *D. ch. G.*, t. X, p. 1432, 1877.

Dans la zone froide, il y a hydratation de l'acide nitrosé



et réduction de l'anhydride azoteux par l'anhydride sulfureux



Sorel a eu le mérite de montrer que la formation de l'acide sulfurique était due à une suite de phénomènes d'équilibre chimique et de mettre en évidence l'importance des variations de température et du brassage des gaz.

Cette théorie a été le point de départ de divers perfectionnements tels que l'emploi des chambres tangentielles et des tours à plateaux et la réfrigération.

Si l'on admet avec Lunge que Az^2O^3 n'existe pas, cela n'infirme pas la théorie de Sorel car $\text{AzO}^2 + \text{AzO}$ se comportent vis à-vis de SO^2H^2 comme Az^2O^3 . En outre, il n'est pas démontré que dans l'atmosphère des chambres Az^2O^3 ne puisse exister à l'état gazeux. La décomposition de Az^2O^3 doit être limitée.

Recherches et théories de Raschig. — Raschig qui avait déjà donné il y a une vingtaine d'années une théorie du procédé des chambres de plomb, l'a modifiée légèrement à la suite de nouvelles recherches de laboratoire et l'a exposée en 1904, à Heidelberg, dans une conférence

faite à l'Association des chimistes allemands¹, et dans plusieurs articles.

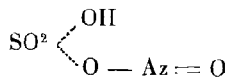
Raschig attribue le rôle principal à l'acide ou à l'anhydride azoteux.

Il a d'abord constaté, comme l'avaient déjà fait Berzélius, Gay-Lussac, Berthelot, mais contrairement à Lunge et à Ramsay et Cundall, que le bioxyde d'azote mis au contact de l'oxygène se transforme rapidement en anhydride azoteux et que celui-ci s'oxyde ensuite lentement pour donner du peroxyde d'azote.

Le rapport approximatif des vitesses des 2 réactions est celui de 1 à 100.

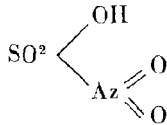
Dans l'atmosphère pauvre en oxygène des chambres la transformation du bioxyde d'azote en anhydride azoteux exige 3 secondes et l'oxydation ultérieure en peroxyde d'azote nécessite environ 5 minutes. Comme il est invraisemblable que les molécules d'anhydride azoteux aient le temps de se transformer en peroxyde d'azote avant qu'elles aient rencontré une molécule d'anhydride sulfureux, on doit admettre que l'oxyde d'azote qui réagit avec l'anhydride sulfureux est Az^2O^3 .

D'après Raschig, la combinaison résultant de la dissolution de l'anhydride azoteux dans l'acide sulfurique, ou cristaux des chambres de plomb, ne possède pas la constitution d'un acide nitrososulfurique



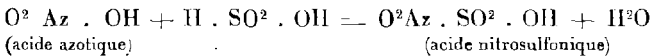
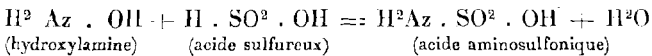
¹ Dr F. RASCHIG. *Zeits. angew. chem.*, 1904, p. 1398, et *Mon. Scientif.*, t. XIX, p. 161 et 436, 1905, et t. XX, p. 91, 1906.

mais celle d'un acide *nitrosulfonique*



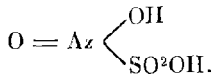
dans lequel l'azote est pentavalent.

La formation de ce corps à partir de l'acide azotique et de l'acide sulfureux est comparable à celle de l'acide aminosulfonique au moyen de l'hydroxylamine et de l'acide sulfureux :



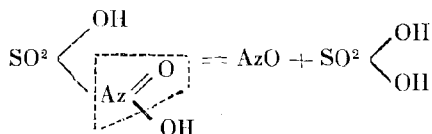
La petite quantité d'acide azotique introduite dans la tour de Glover pour compenser les pertes d'oxydes de l'azote est rapidement transformée en acide nitrosulfonique d'après l'équation ci-dessus.

L'action des réducteurs sur l'acide nitrosulfonique a pour effet d'introduire un atome d'hydrogène dans sa molécule en donnant l'acide *sulfonitronique* dans lequel l'azote est tétravalent.

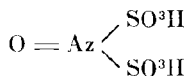


Cet acide se dissout dans l'acide sulfurique concentré

avec une belle couleur bleue. Il est très instable et se double facilement en bioxyde d'azote et acide sulfurique.

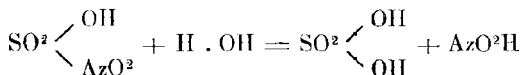


Il a déjà été signalé par Sabatier¹ qui lui attribue la constitution d'un acide nitrosodisulfonique

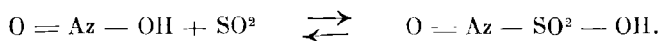


Raschig l'a obtenu par l'action du mercure sur l'acide nitrosulfonique, en présence du cuivre. Il a préparé les sels de cuivre et de fer par l'action d'un courant de bioxyde d'azote sur une solution du sulfate correspondant dans l'acide sulfurique.

L'acide sulfonitronique se forme aussi par l'action de l'acide sulfureux sur l'acide nitrosulfonique mais seulement lorsque ce dernier a été préalablement scindé en acide azoteux et acide sulfurique :

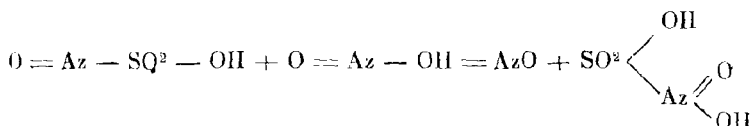


ensuite l'acide azoteux se condensant avec l'acide sulfureux pour donner l'acide *nitrososulfonique* :



¹ SABATIER, *Comptes Rendus*, t. CXXII, p. 1479.

Ce corps réagit aussitôt avec une deuxième molécule d'acide azoteux pour donner de l'oxyde azotique et de l'acide sulfonitronique .

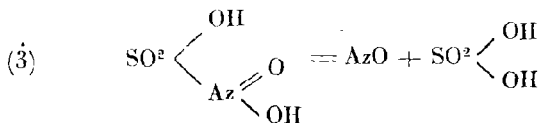
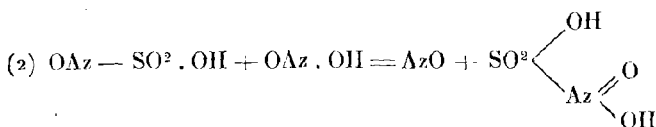
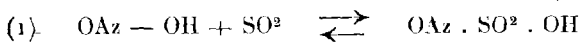


Les choses se passent exactement de la même façon dans la tour de Glover.

L'acide nitrosulfonique apporté par l'acide de la tour de Gay-Lussac ainsi que celui qui s'est formé par l'action de l'acide azoteux sur l'acide sulfureux donnent naissance à de l'acide azoteux, puis des acides nitrososulfonique et sulfonitronique, ce dernier se dédoublant en bioxyde d'azote et acide sulfurique.

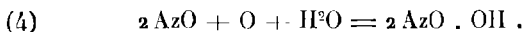
L'oxyde azotique produit s'oxyde de nouveau à l'état d'acide azoteux qui réagit de nouveau avec de l'acide sulfureux. Ces réactions se continuent dans les chambres.

En résumé, la formation de l'acide sulfurique peut être représentée par les quatre réactions suivantes :



Cette dernière réaction est d'autant plus rapide que la température est plus élevée.

Enfin le bioxyde d'azote régénère l'acide azoteux



Nouvelle théorie de Lunge. — Lunge après avoir pensé pendant longtemps que l'anhydride azoteux était stable à l'état gazeux revient aujourd'hui sur son opinion première à la suite des recherches de Ramsay et Cundall¹ et dans une publication récente² dit avoir reconnu de façon irréfutable que l'anhydride azoteux se décompose en majeure partie au moment de sa vaporisation à quelques degrés au-dessus de zéro en oxydes AzO et AzO^2 et qu'il ne peut exister qu'en très petite quantité à l'état gazeux. Mais le mélange équimoléculaire $\text{AzO} + \text{AzO}^2$ se comporte vis-à-vis des acides comme Az^2O^2 .

Contrairement aux affirmations de Raschig, Lunge et Berl³ concluent de leurs expériences que :

1° L'absorption du peroxyde d'azote liquide ou gazeux, pur ou dilué, par l'acide sulfurique concentré est complète. Il y a formation d'acide nitrososulfurique et d'acide azotique.

2° L'absorption de AzO^2 par la soude donne des quantités équivalentes d'azotite et d'azotate en l'absence d'oxygène. Au contraire, en présence de ce gaz, il y a oxydation du nitrite.

¹ RAMSAY et CUNDALL. *J. chem. Soc.*, t. XLVII, p. 187-672.

² LUNGE. *Zeitschrift. angew. Ch.*, p. 60, 1905, et *Mon. Scient.*, t. XIX, p. 144.

³ LUNGE et BERL. *Zeit. angew. Chemie*, t. XIX, p. 807-819, 857-869, 881-894.

3° Le mélange des oxydes AzO et AzO^3 qui se trouve dans les chambres et qui provient de l'hydrolyse de l'acide nitrososulfurique et surtout employé à reformer avec l'eau de l'acide nitrososulfurique. Il est absorbé par l'acide sulfurique concentré. S'il y a un excès de bioxyde celui-ci n'est pas absorbé.

4° L'oxydation du bioxyde par l'oxygène en dehors de SO^2H^2 conduit directement au peroxyde.

5° L'affirmation de Raschig d'après laquelle les cristaux des chambres doivent être considérés comme de l'acide nitrosulfonique est invérifiable.

La théorie de Raschig est insoutenable parce qu'elle néglige la formation constante et nécessaire du sulfate acide de nitrosyle; parce qu'elle repose sur la formation intermédiaire d'un acide nitrososulfonique qui n'a encore été préparé qu'à l'état de trace; parce qu'elle exige la présence dans les chambres de quantités notables de protoxyde d'azote, d'ammoniaque et d'hydroxylamine, ce qui n'a pas lieu; parce qu'elle exige la présence d'anhydride azoteux dans les chambres.

L'hypothèse d'un acide nitrosulfonique est totalement superflue.

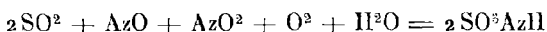
6° L'acide sulfonitronique SO^2AzH^2 , déjà obtenu par Traube et regardé par lui comme produit intermédiaire entre son acide nitrososulfonique hypothétique et l'acide sulfurique, se forme en réalité, mais seulement d'une façon passagère, dans l'action de l'acide nitreux sur l'acide sulfureux ou dans la réduction de l'acide nitrososulfurique.

Il se transforme très facilement en acide nitrososulfurique par oxydation par l'oxygène ou le peroxyde d'azote.

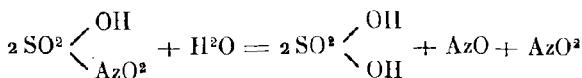
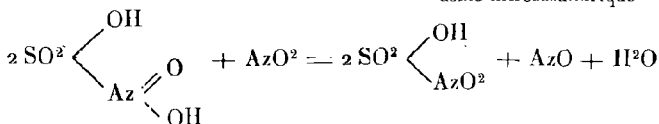
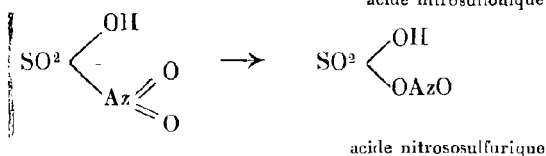
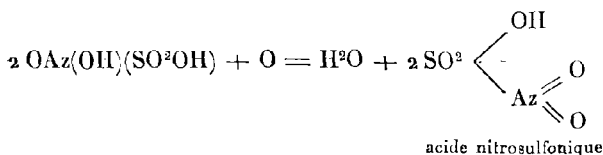
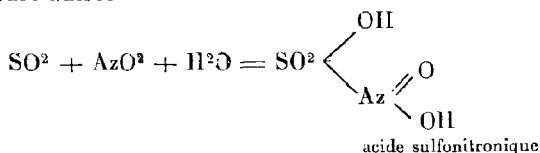
D'autre part, l'acide nitrososulfurique est hydrolysé en

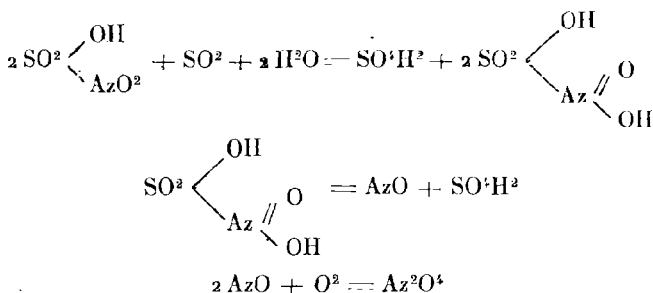
SO^3H^2 et AzO^2H ; ce dernier ne peut exister dans les chambres et se décompose immédiatement en H^2O , AzO et AzO^2 ou il réagit sur l'acide sulfureux pour former de l'acide sulfonitronique qui est oxydé comme précédemment.

Lunge conserve sa théorie de 1885 en dédoublant l'équation totale



en plusieurs autres

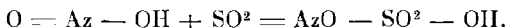




Réponse de Raschig. — Raschig¹ répondant aux critiques de Lunge et Berl maintient ses conclusions relatives à l'absorption du peroxyde d'azote par l'acide sulfurique et par la lessive de soude.

L'action de la lessive de soude fournit un mélange équimoléculaire de nitrite et de nitrate et non un excès de nitrate comme le prétendent Lunge et Berl. Le mélange $\text{AzO}^2 + \text{AzO}$ est absorbé par la soude avec formation presque exclusive de nitrite, ce qui confirme l'existence de Az^2O^3 dans ces conditions.

Il confirme la réaction



Il montre que la dissolution des produits d'oxydation du bioxyde dans l'acide sulfurique, est accompagnée de la formation d'une faible quantité d'ozone.

Il rappelle que l'oxydation du bioxyde d'azote par l'air a lieu en 2 phases.

La 1^{re} oxydation peut se faire de façons différentes suivant la dilution de l'oxygène.

¹ F. RASCHIG, 2, *Zeit. f. angew. Chem.* t. XX, p. 694-722, 1907.

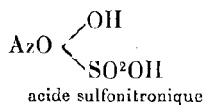
Avec de l'oxygène dilué ou une faible quantité d'oxygène, il se forme de l'isotétroxyde d'azote Az^2O^4 différent du peroxyde ordinaire, et qu'il formule $AzO—O—AzO^2$ et avec une quantité plus grande l'hexoxyde Az^2O^6 .

Ces corps se dissolvent dans l'acide sulfurique et dans la soude dilué avec formation d'acide azoteux ou de nitrite, et d'oxygène libre. La deuxième oxydation transforme les oxydes précédents en isopentoxyde Az^2O^5 différent de l'anhydride azotique ordinaire et en heptoxyde Az^2O^7 qui se dissolvent dans les alcalis en donnant des quantités équimoléculaires de nitrite et de nitrate et de l'oxygène.

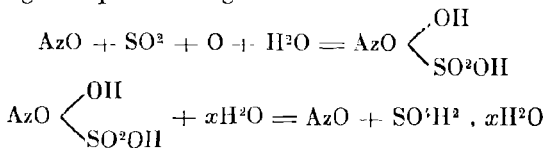
Il n'admet pas le processus indiqué par Lunge et Berl pour la formation de l'acide nitrosulfonique

Théorie de Littmann. — S. Littmann¹ ne considère pas la formation de l'acide nitrososulfurique comme indispensable.

Il admet que AzO seul joue le rôle de porteur d'oxygène et que la transformation de l'anhydride sulfureux se fait par l'intermédiaire de la combinaison



déjà signalée par Raschig



¹ S. LITTMANN, *Zeit. f. angew. Chem.*, t. XIX, p. 1177-1188 1906.

RÉSUMÉ. — Lunge admet la formation d'acide nitrosulfonique, mais seulement comme intermédiaire entre l'anhydride sulfureux et l'acide nitrososulfurique. Contrairement à Raschig, Lunge pense que l'anhydride azoteux ne peut exister qu'en très petite quantité à l'état gazeux dans les chambres, car il se décompose en majeure partie en bioxyde et peroxyde d'azote.

Mais il suffit qu'il y ait si peu que ce soit d'anhydride azoteux pour que la théorie de Raschig et aussi celle de Sorel subsistent. Car la petite quantité d'anhydride azoteux ayant été absorbée par l'acide sulfurique pour former de l'acide nitrosulfonique, est aussitôt remplacée par une quantité équivalente de façon à maintenir l'état d'équilibre entre AzO , AzO^2 et Az^2O^3 .

On peut donc dire, d'une manière générale, que la transformation de l'anhydride sulfureux en acide sulfurique résulte de la production et de la décomposition successives de dérivés oxygénés mixtes de l'azote et du soufre (acides nitrososulfurique, nitrosulfonique, nitroso-sulfonique, etc.)

Ces composés instables se détruisent partiellement en donnant lieu à une série d'états d'équilibre avec formation finale d'acide sulfurique et mise en liberté de composés oxygénés de l'azote.

Le rendement en acide sulfurique sera d'autant plus grand que l'on condensera ce produit plus rapidement, comme c'est la règle pour les réactions réversibles.

C'est ce que confirme la pratique.

§ 2. — VUE D'ENSEMBLE DE LA FABRICATION

Le procédé des chambres de plomb a été depuis 10 ans l'objet de perfectionnements importants. L'augmentation énorme des besoins de l'industrie en acide sulfurique, ainsi que la baisse considérable des prix ont obligé les fabriques à réduire au minimum leurs frais généraux et leurs frais d'amortissement et d'intérêt. Ce résultat ne peut-être obtenu que par une marche intensive des chambres c'est-à-dire une augmentation de leur rendement par rapport à leur volume.

J'indiquerai ces perfectionnements au cours de la description qui suit et je les résumerai à la fin.

Une fabrique d'acide sulfurique comprend essentiellement :

- 1° *Des fours à pyrite, à blende ou à soufre ;*
- 2° *Une ou deux tours de Glover ;*
- 3° *Des chambres de plomb ;*
- 4° *Une ou plusieurs tours de Gay-Lussac.*

Du four de grillage les gaz passent dans une chambre à poussières où ils abandonnent la pyrite entraînée et une partie de l'anhydride arsénieux, puis ils se rendent dans la tour de Glover qu'ils traversent de bas en haut et dans laquelle ruisselle un mélange d'acide sulfurique des chambres à 50° Baumé et d'acide du Gay-Lussac chargé de produits nitreux.

L'acide des chambres se concentre par l'action des gaz chauds, celui du Gay-Lussac abandonne ses produits nitreux qui sont entraînés par le courant gazeux. Celui-ci traverse les chambres, dans lesquelles se condense l'acide sulfurique puis traverse une tour de Gay-Lussac dans la-

quelle ruisselle de l'acide sulfurique concentré provenant du Glover qui retient les produits nitreux contenus dans les gaz.

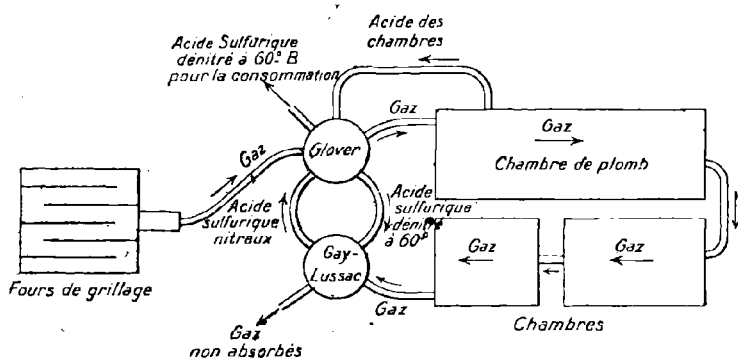


Fig. 11. — Schéma de la fabrication de l'acide sulfurique.

L'acide qui s'écoule de cette tour retourne au Glover où il se dénitriifie et ainsi de suite.

Telle est la marche des gaz et des liquides qui se trouve représentée par le schéma ci-joint.

§ 3. — TOUR DE GLOVER

Cette tour dont l'emploi fut proposé en 1861 par l'ingénieur anglais Glover réalisa un très grand perfectionnement.

Elle remplit des fonctions multiples ;

- 1° Refroidissement des gaz de grillage ;
- 2° Concentration de l'acide sulfurique des chambres ;
- 3° Dénitration de l'acide sulfurique venant de la tour de Gay-Lussac ;

- 4° Alimentation partielle des chambres en vapeur d'eau ;
- 5° Alimentation des chambres en produits nitreux ;
- 6° Filtration des gaz ;
- 7° Production d'une notable quantité d'acide sulfurique.

Cet appareil faisant suite aux fours et contribuant à leur tirage doit être placé sur un massif aussi élevé que possible.

On fait aujourd'hui cette tour cylindrique. On lui donne le plus souvent une hauteur de 8 à 10 mètres et un diamètre de 3 mètres. Plus on augmente la production des chambres, plus le diamètre doit-être grand. Elle est constituée par une enveloppe intérieure en lave formée de plaques de 1 mètre carrée de surface et de 25 centimètres d'épaisseur en bas et 14 centimètres en haut et d'une enveloppe en plomb supportée par une charpente extérieure.

Les gaz arrivant à la partie inférieure à une température élevée variant de 150 à 300°, on renforce les parois vers le bas.

L'épaisseur du plomb est de 12 millimètres en bas et de 5 à 6 millimètres en haut.

Le fond de la tour est constitué par une feuille de plomb relevée sur les bords, formant cuvette et reposant sur un massif en maçonnerie.

Cette feuille doit avoir une épaisseur assez grande (18 à 25 millimètres) car son remplacement nécessiterait un arrêt complet.

Elle est protégée intérieurement par des briques siliceuses. C'est dans cette cuvette que plonge, à la façon d'une cloche, sans toucher le fond, l'enveloppe en plomb de la tour, qui se trouve suspendue par la charpente extérieure de façon à permettre la dilatation.

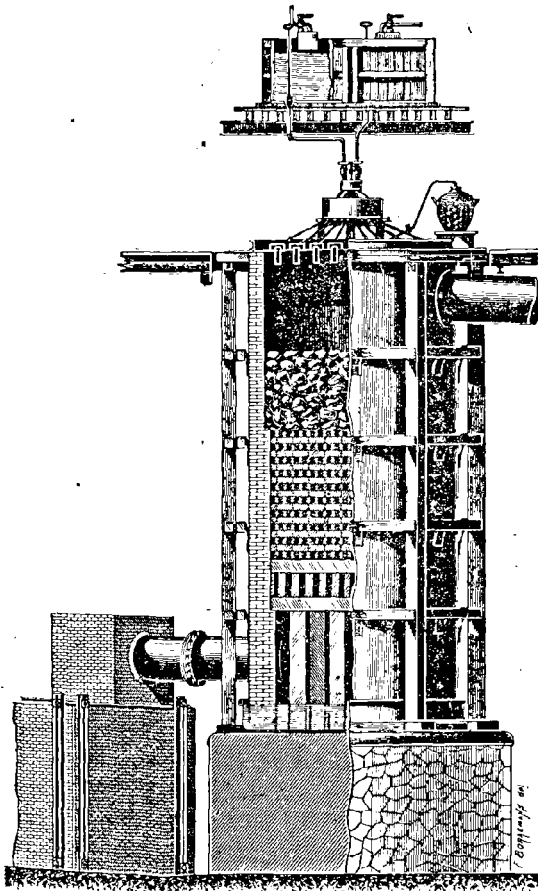


Fig. 12. — Tour de Glover (d'après Chabrie).

4.

La fermeture est assurée par la couche d'acide qui se trouve dans la cuvette.

Pour diminuer l'attaque du plomb on refroidit l'acide de la cuvette au moyen d'un serpentin traversé par un courant d'eau froide.

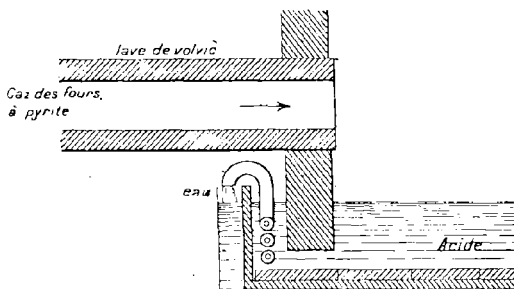


Fig. 13. — Bas du Glover.

Garnissage. — On ne peut employer du coke, comme on le fait pour le Gay-Lussac et pour beaucoup d'appareils analogues, car ici, par suite de la température élevée qui règne dans l'appareil, le coke réduirait l'acide sulfurique et donnerait de l'anhydride sulfureux.

La tour est remplie de briques réfractaires creuses, de galets de quartz ou de petits cylindres en grès.

Ce garnissage a pour but d'augmenter le plus possible la surface de contact de l'acide, que l'on fera ruisseler du haut de la tour, avec les gaz de grillage.

Le garnissage doit être tel que les liquides et les gaz ne circulent pas trop rapidement et soient en contact pendant un temps suffisant. Il faut que la répartition des liquides et des gaz soit uniforme. Il faut que la surface de ruissel-

lement soit grande, sans que cependant le garnissage puisse s'obstruer par les poussières, ni même opposer une trop forte résistance aux gaz. C'est pourquoi on emploie de moins en moins les galets. Ceux-ci avaient l'inconvénient d'être lourds et de charger considérablement le soubassement, de donner lieu à des obstructions, enfin d'occuper inutilement un grand espace et de ne laisser libre que 10 à 15 % de la capacité totale. Tandis qu'avec les briques on peut avoir un volume libre de 35 % environ et avec les cylindres de grès un volume de 58 %.

Les cylindres ont été préconisés par Fritz Lütj.¹



Fig. 14 et 15.

Cylindres en poterie pour le garnissage des tours de Glover.

Ils ne doivent pas être vernissés, car dans ce cas, le liquide s'écoulerait trop rapidement et ne les mouillerait pas pendant un temps suffisant. Il faut de plus que ces cylindres ne soit pas disposés bout à bout de façon à former des tubes par lesquels les gaz chauds s'échapperaient rapidement, mais disposés comme l'indique la figure, de telle sorte que chacun d'eux en recouvre trois autres. On réalise ainsi une grande division du liquide.

Les cylindres employés par Lütj ont 12 centimètres de hauteur, 16 centimètres de diamètre et 2 centimètres

¹ F. LUTJ, *Zeitschrift für angewandte chemie* 1896 n° 21 et *Moniteur Scientifique* 1897 p. 377.

d'épaisseur de paroi. Ils ont été cuits à haute température et ont la dureté du verre.

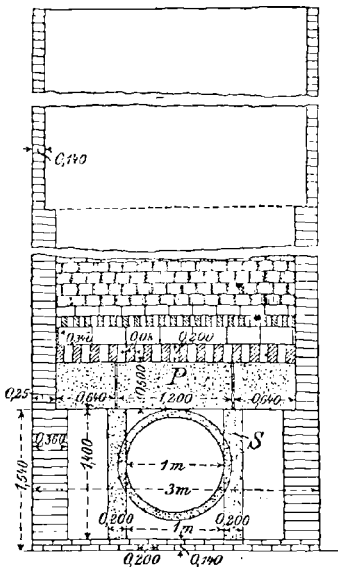


Fig. 16. — Tour de Glover avec garnissage de cylindres, coupe verticale.

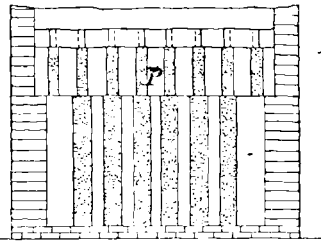


Fig. 17. — Tour de Glover, coupe verticale à travers les piliers et la grille.

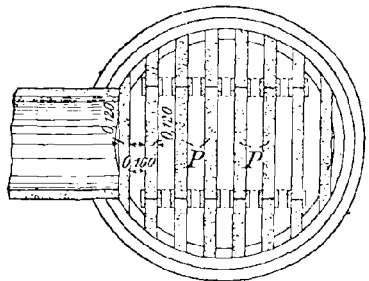


Fig. 18. — Tour de Glover, coupe horizontale au-dessus de la grille,

Toute la charge repose sur une grille qui sert aussi à diviser les gaz. Elle est formée de plaques réfractaires soutenues par des colonnes de 1^m,40 de hauteur.

C'est dans cet espace compris entre la grille et le fond que débouche le conduit qui amène les gaz de grillage.

L'empilage de cylindres doit s'élever jusqu'à hauteur du conduit de sortie des gaz.

D'après Lütty¹ on doit ménager dans le remplissage de la partie inférieure du Glover, des intervalles de 8 à 10 centimètres. Ces intervalles doivent aller en diminuant graduellement pour s'abaisser à 3 centimètres à la partie supérieure.

Rohrman et Niedenführ ont proposé de diviser le garnissage de la tour de Glover en deux parties séparées par un intervalle dans lequel on peut pénétrer par une ouverture ménagée à cet effet. Le remplissage inférieur, reposant directement sur la grille arrête la majeure partie des poussières. On le remplace fréquemment dès que son activité diminue.

Le remplissage de la partie supérieure peut servir pendant plusieurs années sans qu'il soit besoin d'y toucher. On réalise ainsi une économie sensible.

Rohrman emploie des briques perforées pour garnir la tour. Ces briques portent des godets dans lesquels l'acide séjourne un certain temps.

Le volume utile du Glover est de 1^m3,36 par tonne de pyrite brûlée par jour et celui du Gay-Lussac 5^m3,32.

D'après Niedenführ², les tours à plateaux analogues aux tours de Lunge dont il sera question plus loin ont donné de bons résultats.

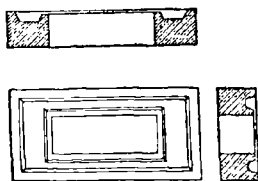


Fig. 19. — Briques de Rohrman (d'après Wagner, Fischer et Gautier).

¹F. LÜTTY, 2, *Zeit. angew. Chem.*, 1905 p. 1253.

²NIEDENFÜHR, traduction KALTENBACH p. 523.

Les intervalles doivent être plus grands à la partie inférieure.

Un appareil de 7 mètres de hauteur suffirait pour une production de 10-15 000 kilogrammes d'acide sulfurique.

Quel que soit le système adopté le ciel de la tour est constitué par une feuille de plomb, que l'on soude sur l'enveloppe extérieure et que l'on suspend à la charpente par des agrafes en plomb et par des fers à I.

Le ciel est percé d'ouvertures pour permettre l'introduction de l'acide sulfurique et de l'acide azotique, sans laisser s'échapper les gaz. Ces ouvertures sont recouvertes de chapeaux qui produisent un joint hydraulique.

Alimentation de la tour en acide sulfurique et acide azotique. — Au sommet de la tour, se trouvent deux réservoirs en bois doublés de plomb, dont l'un reçoit l'acide sulfurique chargé de produits nitreux, qui s'écoule de la tour de Gay-Lussac et qui a une densité de 60° Baumé environ ; l'autre reçoit l'acide qui sort directement des chambres et qui marque 53° Baumé.

Il s'agit de répartir ces acides aussi uniformément que possible sur le garnissage de la tour.

Pour cela le ciel est percé d'un grand nombre d'ouvertures à joints hydrauliques sur lesquelles chaque variété d'acide est déversée par un tourniquet hydraulique ou bien par un grand nombre de petits tuyaux de plomb. On peut aussi disposer sur le ciel plusieurs rigoles parallèles en plomb, munies de déversoirs et les alimenter par un ou deux tourniquets.

C'est également sur le ciel que l'on fait écouler l'acide azotique, destiné à compenser les pertes.

On emploie le plus souvent de l'acide azotique à 40° Baumé.

On consomme, en moyenne, 0^s,750 d'acide azotique pour 100 kilogrammes d'acide sulfurique produit.

Cette quantité est relativement faible et il importe que l'écoulement soit très régulier.

On peut se servir d'un ou plusieurs flacons de Mariotte, en verre.

E. Hartmann et F. Benker¹, pour éviter des irrégularités dans l'alimentation en acide azotique disposent en haut du Glover 3 flacons reliés par des siphons en verres.

Le premier sert à charger l'acide, le second sert de filtre, car les poussières peuvent obstruer l'orifice d'écoulement, et le troisième est un flacon de Mariotte muni d'un tube courbé qui conduit l'acide dans l'entonnoir du Glover. Ce tube est effilé à son extrémité.

Lorsque la présence d'un peu de bisulfate de soude n'est pas gênante, comme par exemple, quand il s'agit de fabriquer du sulfate de soude ou du superphosphate, on peut, d'après Hartmann et Benker, remplacer l'acide azotique par une solution d'azotate de sodium que l'on pulvérise à l'entrée de la première chambre, au moyen d'air comprimé. Cet azotate de sodium rencontre des vapeurs d'acide sulfurique qui mettent en liberté l'acide azotique en donnant du sulfate acide de sodium.

On emploie une solution à 5 ou 8° Baumé. Dans plusieurs fabriques produisant 8 kilogrammes d'acide à 53° Baumé par mètre cube de chambres, la consommation ne dépasserait pas 0,45 à 0,50 0/0 et les frais seraient abaissés à 0 fr. 12 par 100 kilogrammes d'acide produits.

¹ HARTMANN (E.) et BENKER (F.), *Mon. Scient.*, p. 820.

On peut aussi, et c'est, d'après M. Paul Kestner¹, le procédé le plus avantageux, ajouter l'acide nitrique à l'acide sulfurique qui vient du Gay-Lussac avant de l'élever au-dessus de la tour de Glover.

Si l'on veut élever l'acide azotique pur en haut du Glover il faut avoir recours à des conduites en grès, ce qui implique la présence de nombreux joints.

Un flacon de Mariotte déverse d'une façon continue, l'acide nitrique dans le réservoir d'acide sulfurique nitreux qui alimente le monte-acide.

Quantités d'acide sulfurique nitreux et d'acide sulfurique des chambres à envoyer dans le Glover.

Ces quantités varient d'une usine à l'autre suivant la production des chambres, suivant que l'on a besoin d'acide concentré ou non.

En principe, on doit pouvoir faire circuler dans le Glover toute la production des chambres.

Mais il est évident que si l'on a besoin d'acide étendu, comme c'est le cas pour la fabrication des superphosphates, on n'enverra qu'une faible partie de l'acide des chambres dans le Glover.

Dans ce dernier cas on enverra par exemple dans le Glover, $\frac{1}{10}$ de l'acide produit dans les chambres.

Si, comme le fait remarquer Sorel, on envoie beaucoup d'acide des chambres, celui-ci arrive froid et condense une partie de la vapeur d'eau venant des étages inférieurs et le mélange avec l'acide du Gay-Lussac est au plus à 54° Baumé. A cette concentration l'acide nitrosulfonique est en majeure partie décomposé de sorte que dans ce cas

¹ KESTNER. *Moniteur Scientifique*, t. 17, 1903, p. 487.

la dénitration se fait dans le haut du Glover et assez rapidement, la partie inférieure jouant surtout le rôle d'appareil à concentrer.

Inversement, si l'on introduit beaucoup d'acide du Gay-Lussac à 60° Baumé, celui-ci étant plus concentré sera moins facilement dénitré.

C'est seulement dans le bas, où la température est élevée, que la décomposition aura lieu.

La zone de dénitration est donc déplacée vers le bas et augmentée.

Comme c'est dans cette zone de dénitration que se produit le plus d'acide sulfurique, on a intérêt à l'augmenter et c'est pourquoi on tend à accroître le diamètre et à faire passer davantage d'acide fort.

Sorel cite les observations suivantes :

En faisant passer dans un Glover de 4^m,20 de diamètre 62 000 litres d'acide à 60° et 10 000 litres d'acide des chambres à 54° le Glover fournit 4 900 kilogrammes d'acide sulfurique sur une production totale de 19 500 kilogrammes soit environ le quart.

Emploi de deux tours de Glover. — Niefenführ a d'abord préconisé l'emploi de 2 tours disposées parallèlement.

L'inconvénient de ce système réside dans la difficulté d'envoyer pratiquement autant de gaz à l'une des tours qu'à l'autre.

Dans son brevet allemand n° 140-825, Niefenführ dispose les deux tours à la suite l'une de l'autre. Les gaz de grillage se refroidissent dans la première, abandonnent les poussières entraînées et concentrent l'acide de la

seconde tour. Les gaz sont refoulés par un ventilateur de la première dans la deuxième tour où se fait la dénitrification de l'acide du Gay-Lussac.

L'emploi de deux tours permet un refroidissement plus parfait des gaz et permet d'augmenter la production des chambres sans craindre une trop grande élévation de température. Pour avoir une dénitrification complète il est bon de diluer l'acide à 57° Baumé.

Au sortir du dénitrificateur, il contient $\frac{2}{1000}$ d'acide azotique à 36° Baumé ; il est alors introduit dans la deuxième tour à concentration qui l'amène à 60-61° Baumé et le dénitrifie complètement. Il est prêt alors à retourner au Gay-Lussac. La consommation d'acide azotique serait réduite ?

D'après Luty¹, le meilleur emplacement pour le ventilateur, serait entre les deux Glover.

D'après Neumann², la première idée de scinder l'appareil en deux parties revient à Falding qui a pris un brevet en 1894 (D.R.P. 76.691). Falding serait arrivé à obtenir de l'acide à 64-65° Baumé, mais cela ne peut être obtenu qu'en n'envoyant à la tour de concentration, c'est-à-dire celle qui fait directement suite aux fours, qu'une partie de l'acide dénitré dans la deuxième, car dans le cas contraire il y aurait à craindre un abaissement exagéré de température dans la tour dénitrifiante et une condensation de vapeur d'eau qui diluerait l'acide.

L'emploi de deux tours de Glover placées à la suite

¹ LUTY, 2, *Zeit. angew. Ch.* 1905, 1253.

² NEUMANN, *Zeit. angew. Ch.* 1905, p. 1814 et *Mon. S. t. xx*, p. 814, 1908.

l'une de l'autre, aurait donné dans la pratique d'assez mauvais résultats.

Mouvements d'acide. — Le Glover est un appareil très économique, il accomplit ses différentes fonctions : dénitrification, concentration, etc., moyennant le travail relativement faible qui consiste à élever l'acide en haut de la tour.

Pour élever l'acide on ne peut songer à se servir d'une pompe ordinaire qui serait promptement attaquée.

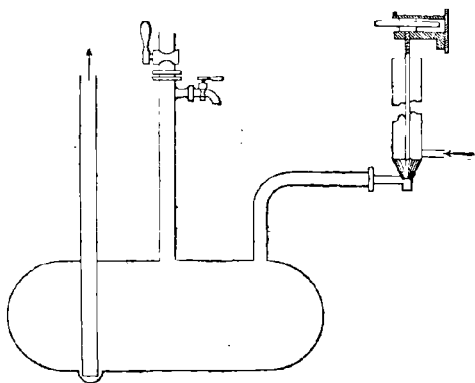


Fig 20. — Monte-acide.

On se sert généralement d'un monte-acide, constitué par un réservoir résistant en fonte doublée de plomb. Il communique avec un tuyau de remplissage amenant l'acide, un tuyau pour l'arrivée de l'air comprimé à 4 ou 5 atmosphères, et enfin un tuyau d'ascension plongeant jusqu'au fond et aboutissant en haut du Glover.

Lorsque l'appareil est rempli d'acide, on envoie l'air comprimé et le liquide s'élève par le tube plongeant. C'est le principe de la pissette des laboratoires.

Dans quelques installations récentes on a remplacé le monte-acide par un appareil beaucoup moins encombrant qu'on appelle un *émulseur*.

Pour élever l'acide de A en B, on réunit les 2 réservoirs par un tube en plomb descendant au-dessous de A d'une longueur égale à la distance AB.

Vers le milieu du tuyau se trouve une boîte dans laquelle on injecte de l'air à une et demie ou 2 atmosphères, qui entraîne le liquide en formant un chapelet capillaire.

C'est en somme le principe de la trompe à eau renversé.

Dans la trompe, c'est le courant d'eau qui entraîne l'air, dans l'émulseur, c'est le courant d'air qui entraîne le liquide.

On peut d'après M. Paul Kestner¹ appliquer ce principe à des monte-acide ordinaires.

Il suffit d'admettre un léger filet d'air dans le tuyau de refoulement, de manière à y produire un chapelet capillaire c'est-à-dire une succession de colonnes de liquide séparées par des bulles d'air.

Dans ces conditions, le poids total de la colonne étant allégé du poids d'un volume de liquide égal au volume de l'air introduit, il faut une pression beaucoup moins grande.

Or, dans certaines fabriques, on a une tendance à faire les tours de Gay-Lussac très hautes. Ce dispositif oblige à refouler l'acide à une grande hauteur, ce qui nécessite avec les monte-acides ordinaires de l'air comprimé à une pression très-élevée.

¹ PAUL KESTNER. I, *Mon. Scient.*, Sur l'emploi des monte-acide automatiques, t. XVII, p. 488, 1903.

Pour obtenir l'émulsion, il suffit de pratiquer dans le tuyau de refoulement, en haut de la partie pénétrant dans le monte-acide, un trou de 2 millimètres environ (fig. 21).

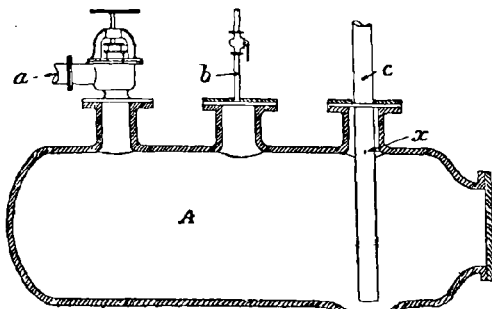


Fig. 21 — Monte-acide à émulsion (d'après Kestner).

En même temps que l'acide sera refoulé par ce tuyau, il s'introduira un filet continu d'air, qui, en s'élevant, formera des pistons d'air.

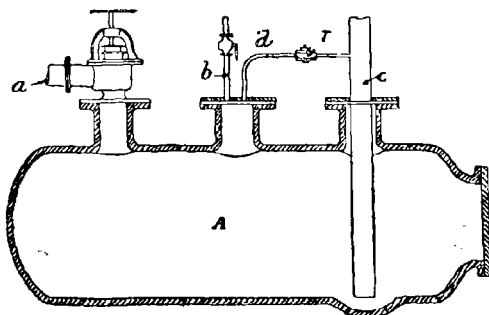


Fig. 22. — Monte-acide à émulsion (d'après Kestner).

En faisant le trou plus ou moins grand, on est maître de régler l'admission plus ou moins grande d'air et par

suite le poids de la colonne de liquide dans le tuyau. Le dispositif de la figure 22 permet de modifier à volonté l'introduction d'air.

Il consiste à faire l'admission par un tuyau extérieur *d* portant un robinet *r* communiquant d'une part avec le monte-jus, et branché d'autre part sur le tuyau de refoulement *c*; il suffit de régler, par le robinet *r*, la quantité d'air admise.

Dans ces appareils, le tuyau de refoulement doit être bien vertical.

On emploie très souvent aujourd'hui, des *monte-acide automatiques*.

Le plus simple consiste en un monte-acide vertical

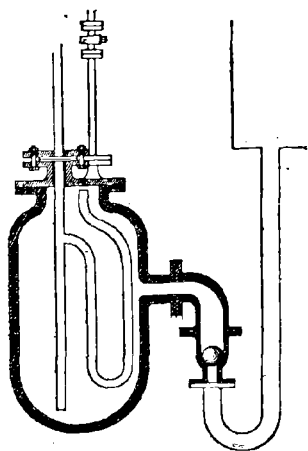


Fig. 23.

Monte-acide automatique (d'après Sorel).

L'appareil étant vide, l'air s'échappe librement par le tuyau d'ascension; par suite, la pression de l'acide

soulève la soupape et le récipient s'emplit, jusqu'à ce que l'orifice libre du tube en U soit couvert.

Alors l'air ne pouvant plus s'échapper, la pression augmente, le clapet d'admission se ferme, et l'appareil fonctionnant comme un monte-acide ordinaire, l'acide est refoulé tant que l'acide n'est pas descendu au-dessous de la partie inférieure du tube en U. L'air s'échappe de nouveau et le même jeu recommence¹.

§ 4. — CHAMBRES DE PLOMB

Au sortir de la tour de Glover, le mélange gazeux se rend dans d'immenses chambres de plomb dont la capacité totale varie généralement de 3 000 à 6 000 mètres cubes. On a choisi le plomb pour faire les parois de ces chambres, parce que de tous les métaux usuels, c'est le moins attaqué par l'acide sulfurique.

On peut se demander comment on a été amené à construire des appareils aussi volumineux.

Il y a à cela, deux raisons principales.

1^o D'une façon générale, dans l'industrie, on a intérêt à augmenter la production d'un appareil, car les frais de main-d'œuvre et de construction n'augmentent pas proportionnellement: un grand appareil nécessite moins d'ouvriers que plusieurs petits ayant ensemble la même production que le grand.

Dans le cas qui nous occupe, il est évident aussi qu'à volume égal la construction d'une grande chambre consomme moins de plomb que la construction de plusieurs petites chambres.

¹ SUREL. 1, p. 244.

2° Les réactions qui ont lieu dans les chambres de plomb, se passent entre des gaz très dilués par l'azote apporté par l'air nécessaire au grillage et il faut un certain temps pour que ces réactions successives se produisent, surtout avec une masse relativement faible de produits nitreux.

Il y a quelques années on se servait de plomb antimoine à 2 ou 3 % d'antimoine, Cookson (1882) ayant annoncé que cet alliage était moins attaqué que le plomb pur par les acides faibles et froids, mais qu'il l'était davantage par les acides concentrés et chauds.

En 1892, Lunge recommanda, au contraire, le plomb le plus pur pour la construction des chambres, des tours et des réservoirs. Ce plomb est moins attaqué par l'acide sulfurique concentré ou étendu, nitreux ou non, que les autres sortes de plomb.

On peut ajouter de l'antimoine mais pas au-delà de 0,2 %.

Le plomb antimoine a l'inconvénient d'être cassant et de se fendiller, de sorte que les parois des chambres laissent échapper par ces fentes imperceptibles, une certaine quantité de gaz.

Aujourd'hui, on construit la plupart des chambres en plomb pur de 3 millimètres d'épaisseur.

Un système de chambres comprend généralement de deux à quatre chambres réunies par de larges tuyaux de plomb, mais on en fait qui en comprennent une seule et d'autres cinq et même davantage. M. Lunge a vu aux Etats-Unis un système de douze chambres.

La plus grande est placée en tête, c'est-à-dire à la suite du Glover.

Le volume total d'un système de chambres varie de 2 000 à 6 000 mètres cubes. Mais on en a fait ayant jusqu'à 12 000 mètres cubes.

La forme adoptée le plus souvent est celle d'un parallélépipède.

Chambres parallélépipédiques. — Ces chambres sont supportées extérieurement par de solides charpentes.

Le fond constitué par une feuille de plomb relevée sur les bords et formant cuvette repose sur un plancher très solide élevé à 4 à 6 mètres au-dessus du sol et supporté lui-même par de fortes poutres ou des piliers en maçonnerie.

Le reste de la chambre, formant pour ainsi dire une cloche à gaz, se trouve suspendu à quelques centimètres au-dessus de la cuvette. La fermeture est assurée par la couche d'acide qui, en marche normale, recouvre toujours la cuvette. Les parois verticales de la chambre ou *rideaux* plongent dans cet acide et peuvent ainsi se dilater librement.

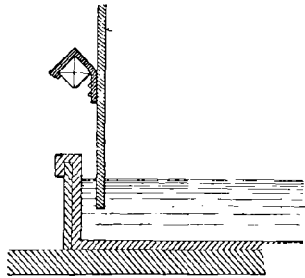


Fig. 24. — Bas d'une chambre.

Construction. — On se sert de feuilles de plomb de 3 millimètres d'épaisseur pesant 35 kilogrammes au mètre carré et ayant une longueur de trois mètres.

Ces feuilles sont réunies par soudure autogène, car une soudure à l'étain serait attaquée par l'acide sulfurique. On juxtapose les extrémités des deux feuilles à souder, puis

on fond du plomb pur dans la rigole ainsi formée, au moyen du chalumeau oxhydrique.

Au lieu d'employer pour produire l'hydrogène, un appareil à grenaille de zinc et acide sulfurique, on commence à se servir maintenant de bombes d'hydrogène.

Un bon ouvrier peut souder horizontalement 8 mètres à l'heure.

Les soudures verticales se font moins facilement et on ne peut guère en faire plus de 3 mètres à l'heure. Aussi s'arrange-t-on pour faire la plupart des soudures horizontalement.

On commence par faire les parois verticales. Pour cela, on établit sur le plancher de la chambre, un faux plancher, mobile autour d'un de ses côtés. On soude sur ce plancher les feuilles qui doivent former la paroi et au moyen d'un treuil on relève le plancher et la paroi de façon que celle-ci présente ses soudures au dehors.

Cette paroi est alors fixée, au moyen d'attaches en plomb que l'on y a soudées, à des poutrelles ou à des tringles de fer horizontales.

On répète la même opération pour les trois autres faces verticales. Enfin, on fait les coins au moyen de feuilles recourbées à angle arrondi que l'on fixe par deux soudures verticales.

On fait ensuite le ciel sur un plancher provisoire établi au sommet de la chambre ; on fixe ce ciel par des tringles de fer à des poutres horizontales, comme le représente le croquis (fig. 25).

Puis on soude le ciel aux parois verticales et on démonte le plancher provisoire.

Enfin on installe le fond dont on relève les bords sur une hauteur de 30 à 35 centimètres.

Ces rebords sont soutenus par des planches.

On a remarqué que le plomb s'attaquait plus rapidement aux endroits où le refroidissement par l'air extérieur ne peut se faire et où par conséquent la température s'élève davantage.

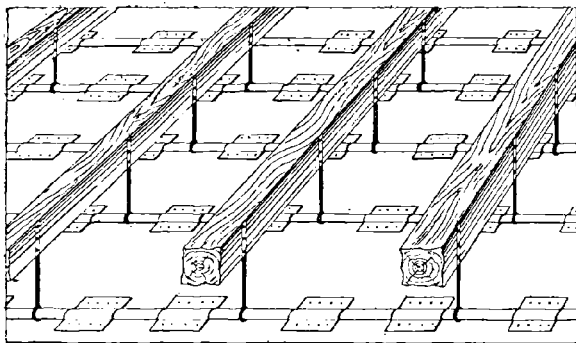


Fig. 25. — Suspension du ciel d'une chambre de plomb.

Aussi évite-t-on d'appliquer les feuilles de plomb contre les poutres qui les supportent.

On peut mettre un petit tasseau de bois entre la paroi et la charpente ou bien disposer les poutres de façon qu'elles ne touchent le plomb que par une arête (fig. 26).

Enfin, à l'usine de la Vieille-Montagne, à Viviez (Aveyron), les chambres sont suspendues uniquement par le ciel.

On construit d'une façon analogue les tours ainsi que les tuyaux de communication. La disposition de ceux-ci

varie d'une usine à l'autre. Généralement ils vont du bas de la première chambre au sommet de la deuxième et ainsi de suite. Mais ce n'est pas une règle absolue. Ce qui importe surtout c'est que l'entrée et la sortie des gaz soient en chicane l'une par rapport à l'autre. Les tuyaux ont 3 à 4 millimètres d'épaisseur dans les parties verticales et 5 millimètres dans les parties horizontales, et 50 à 60 centimètres de diamètre.

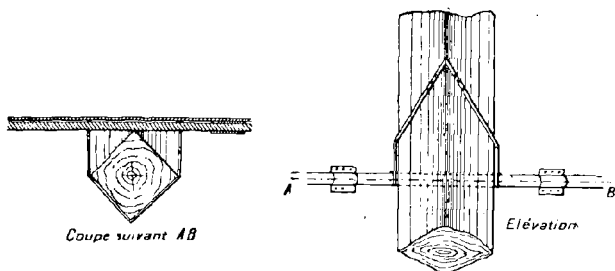


Fig. 26. — Suspension des parois verticales des chambres de plomb.

Le système de chambres est recouvert d'un toit avec 2 lumières.

Chambres concentriques. — M. J. Delplace construit des systèmes de deux chambres concentriques.

Les gaz du four à pyrites ou à blendes pénètrent dans le Glover, passent dans une petite tour dite nitrifiante, dans laquelle coule de l'acide nitrique et gagnent une première chambre annulaire dont le centre est occupé par la seconde chambre qui est cylindrique.

Les gaz passent de cette dernière chambre dans une ou deux tours de Gay-Lussac.

Cette disposition offre l'avantage d'occuper peu de place.

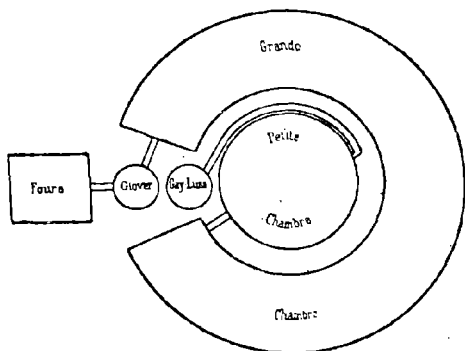


Fig. 27. — Chambres concentriques (d'après Guillet).

D'après M. J. Delplace, on arriverait à produire jusqu'à 6 kilogrammes d'acide à 52° Baumé par mètre cube de chambre et avec une consommation très réduite d'acide nitrique.

L'une des particularités du procédé consiste dans la présence de siphons situés de chaque côté de la grande chambre, déterminant une circulation et un brassage des gaz qu'ils puisent à la partie supérieure et ramènent au bas de la chambre¹.

Le système Delplace fonctionne dans quelques usines et notamment à Hennebont.

Chambres tangentielles. — L'idée de Delplace a été reprise et modifiée par Meyer, en 1889.

¹ L. PIERRON.

Dans le procédé Meyer, les chambres sont cylindriques et les gaz sont introduits par la partie supérieure et dans une direction tangentielle de façon à leur communiquer un mouvement en spirale.

Le tuyau de sortie des gaz se trouve au centre du fond.

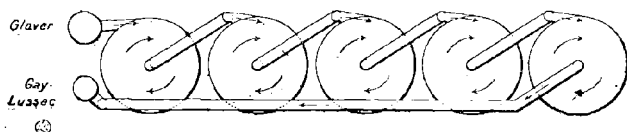


Fig. 28. — Système de chambres tangentielles (plan).

Il y a ainsi un mélange plus parfait des gaz et un frottement de ceux-ci contre les parois et le rendement en acide se trouve augmenté.

L'inventeur cite comme exemple, l'installation de Harburg, dans laquelle le rendement est de 95 %.

D'après F. J. Falding¹ la première installation du système tangentiel de Meyer aux Etats-Unis fut faite aux usines Griffith and Boyd, de Baltimore.

Ce système aurait donné de bons résultats et l'on aurait fait depuis, plusieurs installations nouvelles.

Chambres cylindriques non tangentielles. — Les résultats obtenus par Niedenfuhr l'ont amené à introduire les gaz à la partie supérieure des chambres et à les évacuer par la partie inférieure.

Le rendement étant meilleur avec des chambres très hautes, Niedenfuhr a été conduit à donner à celles-ci la

¹ FALDING, p. 768, *Comptes rendus du Congrès de Chimie appliquée de Berlin*, 1903.

forme de tours dans lesquelles les gaz sont soumis à un mouvement descendant.

Les gaz chauds tendent à s'élever, mais ils sont astreints par le ventilateur à se diriger vers le bas ; il en résulte un mélange intime des gaz.

La différence de ce système avec celui de Meyer c'est que les gaz ne sont pas introduits tangentiellement mais par le dessus.

Cette innovation a l'avantage de pouvoir s'appliquer à peu de frais à toutes les installations existantes et remédier aux défauts des systèmes mal établis, comme ceux, par exemple, dont le Glover est trop bas ou trop étroit.

L'emploi de chambres cylindriques, tangentielles ou non, paraît en effet assez rationnel. Il permet de mieux utiliser le volume et d'éviter la stagnation des gaz, comme cela se produit dans les angles des chambres parallépipédiques.

Accessoires des chambres. — Les chambres sont munies de divers accessoires destinés à permettre la sortie de l'acide condensé, l'introduction de l'eau, l'observation de la densité de l'acide, de la couleur des gaz et de la température.

L'acide condensé dans la dernière chambre est souvent chargé de produits nitreux, parce qu'il n'y a presque plus de gaz sulfureux dans l'atmosphère de cette chambre.

Aussi fait-on souvent passer l'acide de la cuvette de la dernière chambre successivement dans les cuvettes des chambres précédentes où il rencontre des gaz plus riches en anhydride sulfureux qui le dénitriquent partiellement et c'est à la sortie de la première chambre qu'on l'envoie au Glover.

Pour assurer cette circulation d'acide on opère de la façon suivante :

A l'extrémité de chaque chambre se trouve une petite

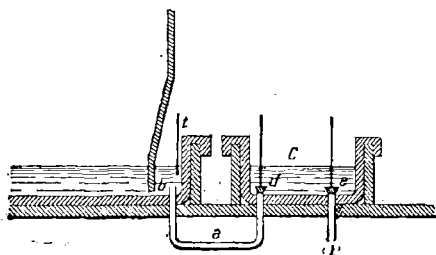


Fig. 29. — Evacuation de l'acide des chambres.

caisse *c*, en bois doublé de plomb, communiquant avec le fond de la chambre par un siphon renversé *a* dont l'extrémité *b* dépasse un peu le fond de façon à ne pas entraîner le sulfate de

plomb qui s'y trouve.

On pratique parfois dans le rideau de la chambre un renforcement ou *bénitier* de façon à rendre accessible l'orifice du siphon.

On peut aussi placer dans cette cavité un thermomètre pour observer la température de l'acide de la cuvette et un aréomètre pour en prendre la densité :

De la cuve *c* part le tuyau de communication *e* avec la cuvette de la chambre voisine ou avec un bac de dépôt. Les orifices *d* et *e* peuvent être bouchés par des tampons que l'on enlève lorsqu'on veut évacuer l'acide.

Pour mesurer la densité de l'acide condensé le long du rideau, on a soudé intérieurement à celui-ci, lors de la construction, des gouttières inclinées de 5 à 6 mètres de longueur.

Chaque gouttière communique avec l'extérieur avec un petit tuyau de plomb formant siphon. Ce tube est par-

conséquent toujours plein de liquide et ne peut donner passage au gaz.

L'acide qui s'écoule de ce siphon est reçu dans une éprouvette où plonge un aréomètre de Baumé.

L'acide retourne ensuite à la chambre par un autre siphon.

Cet appareil ne donne que la densité de l'acide condensé le long des parois.

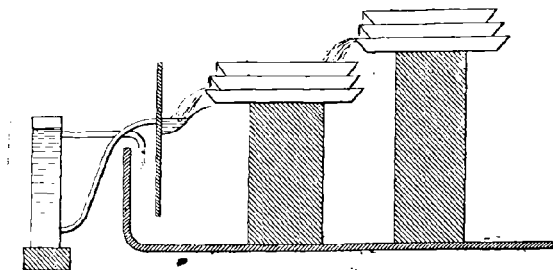


Fig. 30. — Prélèvement de l'acide formé au centre d'une chambre.

Pour avoir la densité de l'acide du centre on place, au milieu, sur des supports en grès, une cuvette également en grès qui se déverse par l'intermédiaire d'un entonnoir et d'un tuyau de plomb dans une autre éprouvette placée à l'extérieur.

Enfin, de distance en distance, des thermomètres fixés dans les parois indiquent la température à l'intérieur des chambres et des manomètres contenant de l'eau colorée indiquent la pression et par suite le tirage.

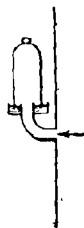


Fig. 31. — Cloche en verre pour l'observation des gaz.

On observe la couleur des gaz au moyen de cloches en verre disposées contre les parois ou au moyen de regards ou lanternes, placés sur les tuyaux de communication.

Alimentation des chambres en eau. — Une partie de l'eau nécessaire aux réactions est cédée aux gaz, dans la tour de Glover, par l'acide à 53° B. Mais cette quantité est insuffisante. Il faut en introduire en plusieurs points du ciel des chambres ou des tuyaux de communication. Le plus souvent, il suffit d'en injecter dans la première chambre.

Autrefois l'eau était toujours introduite sous forme de vapeur qui était fournie par une chaudière chauffée par les fours de grillage,

Mais depuis quelques années on fait de plus en plus usage d'eau pulvérisée en place de vapeur.

L'idée première paraît due à Liebig qui pulvérisait l'eau, soit par un jet d'air comprimé, soit par un jet de vapeur, dans un petit ajutage en platine.

MM. Quenessen et Cie construisent 2 modèles de pulvérisateurs brevetés par MM. Benker et Hartmann.

Le pulvérisateur à vis est formé d'une tête hexagonale percée d'un trou de 1 millimètre de diamètre et d'une vis, le tout en platine iridié. L'eau sous pression, obligée de suivre le filet de la vis, prend un mouvement giratoire et sort en pluie fine. Ce modèle est employé

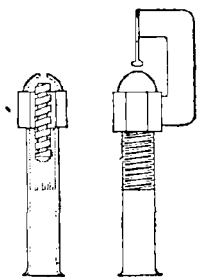


Fig 32 et 33. — Pulvérisateurs à vis et à plaquette.

pour les chambres de grande hauteur. Le pulvérisateur à

plaquette est formé d'une tête ayant une ouverture variable. Devant le trou, se trouve une plaquette sur laquelle l'eau sous pression se disperse en prenant la forme d'un soleil. Cet appareil pulvérise mieux que le précédent et convient pour les chambres de faible hauteur.

L'eau employée doit être parfaitement filtrée.

Les tuyères de pulvérisation doivent être réparties en grand nombre sur le plafond des chambres.

Dans quelques usines, on a installé à la fois des injecteurs à vapeur et à eau pulvérisée. En marche normale ces derniers seuls fonctionnent, mais si, par hasard, la température vient à descendre trop bas, on remplace l'eau par la vapeur.

Réfrigération. — L'augmentation de la production d'acide par mètre cube a pour conséquence l'élévation de la température et cette température pourra dépasser celle qui convient à la production des réactions multiples qui donnent finalement naissance à l'acide sulfurique. En outre, une trop grande élévation de température augmentera beaucoup l'attaque du plomb et diminuera la durée de la chambre.

C'est pourquoi on cherche à faciliter le plus possible le refroidissement par l'air extérieur.

Mais un des meilleurs procédés de réfrigération consiste dans l'emploi de l'eau pulvérisée pour l'alimentation des chambres.

Benker a préconisé un procédé qui consiste à faire passer les gaz provenant de la dernière chambre à travers un réfrigérant à circulation d'eau froide.

Le procédé donnerait d'après Luty¹ des résultats médiocres.

On a aussi proposé de faire circuler dans les chambres de l'eau froide dans des tuyaux en plomb.

Le professeur Lunge a jadis signalé une proposition du docteur Bürgmeister de refroidir intérieurement les chambres au moyen de colonnes à circulation d'air ; de même Brubser (Brevet français 220.402) préconise un dispositif consistant à munir les chambres de plomb de cloisons en briques creuses et de jeux de tuyaux de plomb à circulation d'air.

Ce principe a été mis en pratique par plusieurs techniciens notamment MM. Hartmann et Niedenföhr.

Ils établissent des colonnes de plomb de 1^m,50 sur 1^m,90 entre le plancher et le plafond soutenues au moyen de charpentes reliées à celles des chambres et reposant sur des joints hydrauliques.

Ils en disposent trois ou quatre dans la première chambre et une dans les suivantes.

A. Zanner² a proposé d'utiliser l'air chaud pour sécher divers produits ou l'eau chaude dans le cas de la réfrigération par l'eau, pour l'alimentation des chaudières de l'usine.

Les expériences de Lunge et Naef à l'usine d'Uetikon (Suisse) et celles de Sorel à l'usine de l'Oseraie près d'Avignon ont montré que de grands espaces des chambres de plomb étaient presque inutilisés.

La réaction s'arrêtait vers le milieu de la première

¹ LUTY (F.), 2, *Mon. Scient.*, 1906, p. 690, t. 20.

² A. ZANNER, p. 6.

chambre, puis reprenait en pénétrant dans la deuxième, s'arrêtait encore vers le milieu de celle-ci pour ne s'achever que dans la troisième.

Cet arrêt des réactions ne paraît pas dû à un défaut d'homogénéité du mélange gazeux, mélange qui serait assuré au passage d'une chambre dans l'autre.

La composition des gaz est, en effet, constante pour une tranche verticale donnée, le mélange étant produit par suite des différences de températures.

Sorel¹ donne l'explication suivante :

A mesure qu'on avance dans une chambre la quantité d'acide sulfurique formé dans un volume donné diminue; la vapeur n'ayant plus l'occasion de se combiner, dilue l'acide qui s'y trouve en suspension lequel atteint la dilution critique à partir de laquelle la réoxydation des produits nitreux ne se fait plus.

A partir de ce moment, le brassage des gaz est aussi moins parfait puisqu'il n'y a plus dégagement de chaleur.

Lorsque les gaz arrivent vers le fond de la première chambre et surtout lorsqu'ils passent dans le tuyau de communication de la première à la deuxième, ils se refroidissent et la fabrication peut reprendre.

On a donc intérêt à augmenter la surface de réfrigération des appareils.

Sorel a proposé, dans un brevet en date du mois d'août 1886, de supprimer les parties inactives des chambres et de leur substituer des tours analogues, en petit, à la tour de Glover, dans lesquelles les gaz céderaient à de l'acide froid à 56°-57° l'excédent de chaleur qu'ils possèdent.

¹ SOREL (E.), 1, p. 284.

D'après Th. Meyer¹ les réactions qui se passent dans les chambres sont, non seulement fonction de la température et de la concentration en molécules réagissantes, mais aussi du brassage des gaz. Il se passe là quelque chose de comparable à ce qui a lieu pour la formation du phosphate ammoniaco-magnésien qui est activée par l'agitation.

C'est pour cette raison que la réaction reprend au passage d'une chambre à l'autre et aussi à cause de la différence existant entre les températures des deux chambres.

Les gaz saturés de vapeur d'eau entrent dans une région plus froide; il se produit une condensation de vapeur d'eau qui agit sur l'acide nitrosulfonique, précipite l'acide sulfurique et met en liberté les oxydes d'azote qui peuvent alors réagir.

§ 5. — TOURS A PLATEAUX

L'idée de Sorel a été reprise par Lunge et par Rohrmann.

Dans l'étude des réactions qui s'effectuent dans le Glover, on avait observé qu'une partie notable (15 à 20 %) de la production totale, y était formée, le professeur Lunge arrivait même à conclure que la zone de dénitrification produit 200 fois plus d'acide qu'un même volume de chambre.

Divers essais industriels entrepris confirmèrent ces résultats, et montrèrent l'utilité qu'il y aurait à créer des systèmes mixtes, composés de chambres et de tours.

La condensation du brouillard d'acide sulfurique contenu dans les chambres est très lente et pour l'activer il faut que les gaz soient refroidis en même temps qu'ils viennent frapper des parois solides,

¹ TH MEYER. *Moniteur Scientifique*, t. XIV, p. 458, 1900.

C'est ce qui amena Lunge à préconiser les tours à plateaux.

Les *tours à plaques de Lunge et Rohrmann* se composent d'une chemise en plomb *a* et de plaques d'argile perforées *b*; ces dernières sont soutenues librement par des supports *c*, qui peuvent sans aucune difficulté être disposés de façon qu'ils couvrent, si on le désire, toute la surface interne de la chemise et que par conséquent, ils protègent le plomb contre l'usure par les agents chimiques.

L'appareil est alimenté à l'aide du réservoir *f* et du tourniquet à réaction *de*.

Les gaz arrivent par le tuyau *g* et sortent en *h*.

Dans cet appareil, le liquide qui s'écoule goutte à goutte par les nombreux orifices des plateaux présente aux gaz une grande surface et se trouve en contact intime avec eux.

L'absorption des produits nitreux est ainsi très bonne.

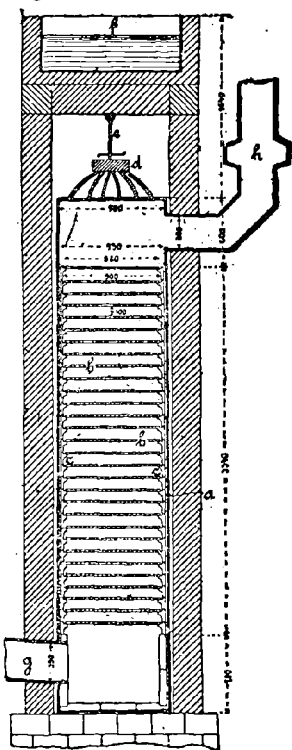


Fig 34. — Tour à plaque, de Lunge et Rohrmann (d'après Wagner, Fischer et Gautier).

Niedenführ cite les observations suivantes, relatives à l'application des tours Lunge-Rohrman à des installations qui fonctionnaient mal :

Cube de chambre correspondant au grillage de 1 kilogramme de soufre	
Avant adjonction	Après adjonction
1,8 mètre cube	1,16 mètre cube
1,44 »	1,20 »
1,45 »	1,20 »
1,63 »	1,06 »

On voit que la production des chambres a été notablement augmentée.

D'après Pierron ¹, les spécialistes sont en désaccord sur l'appréciation des tours Lunge-Rohrman.

Les uns préfèrent des tours avec remplissage genre Glover, les trouvant à la fois plus économiques et moins fragiles. D'autres, estimant qu'elles ont surtout le rôle de régulateur, préfèrent consacrer la somme nécessaire à leur achat, à l'établissement de chambres supplémentaires et de dispositifs permettant de régler soigneusement le tirage.

Quoi qu'il en soit, l'utilité de tours intermédiaires, soit Lunge-Rohrman, soit genre Glover, intercalées entre les chambres, ou entre la dernière et le Gay-Lussac, est reconnue et des installations modèles toutes récentes en ont fait avec grand succès l'application.

¹ L. PIERRON, p. 285.

Dans son rapport présenté au congrès de chimie de Berlin en 1903, M. Lunge dit à ce sujet :

Les tours intermédiaires à réaction qui suppriment une grande partie de l'espace des chambres ont été introduites depuis plusieurs années dans tous les pays industriels sous diverses formes : tours à tubes, à boulets, à plaques.

Mais comme elles nécessitent quelques modifications dans la marche du système, beaucoup de fabricants les considèrent, comme ils considéraient, il y a bien peu de temps, l'alimentation en eau pulvérisée et la ventilation mécanique.

Le plus grave reproche qu'on leur a fait, c'est qu'elles gênent le tirage, or, c'est là précisément, en théorie, un avantage. Le reproche a, du reste, perdu toute valeur depuis qu'on utilise les ventilateurs mécaniques.

D'après une communication des « Vereinigte Thonwarenwerke », 142 tours représentant 23 138 plateaux, ont été livrées aux fabriques d'acide sulfurique, à fin mars 1903.

Parmi celles-ci, beaucoup ont été commandées par des fabriques qui en avaient déjà installé; ce qui contredit bien les doutes émis ici et là sur l'efficacité de ces tours.

On ne peut dire encore si l'on pourra substituer entièrement les tours à réaction aux chambres de plomb. Théoriquement cela doit être possible, mais les essais pratiques n'ont pas donné de résultat.

Pour le moment, il semble préférable et plus économique d'avancer peu à peu dans cette voie.

Enfin Lütty¹ est également d'avis que les tours à pla-

¹ LÜTTY, 2, *Mon. Scient.*, p. 690.

teaux de Lunge constituent un grand progrès au point de vue de l'augmentation du rendement des chambres.

Dans une importante fabrique une tour à plateaux est placée à la suite d'un système mesurant un volume total de 7700 mètres cubes.

Cette tour contient 400 plateaux et son volume brut est de 86 mètres cubes.

Sa production minima est de 26^{kg},9 d'acide à 50° Baumé par mètre cube de volume total, c'est-à-dire en tenant compte de l'espace occupé par les plateaux distants les uns des autres de 30 centimètres, le chiffre précédent s'élève à 40 kilogrammes d'acide par mètre cube de capacité utile de la tour, et elle ne reçoit que des gaz très pauvres en anhydride sulfureux ne renfermant que les 7 à 8 centièmes de la quantité moyenne contenue dans les gaz du système.

Les tours de Lunge-Rohrmann remplacent un certain volume de chambre et permettent un refroidissement intensif. Une tour contenant 12 étages de plateaux écartés de 200 millimètres permet d'abaisser la température des gaz de 80° à 40° C tout en n'employant qu'une quantité moyenne de liquide.

Avec des systèmes de 3 chambres ordinaires égales on n'obtient, d'après Niedenföhr, que 2^{kg},5-3^{kg},5 de SO⁴H² par mètre cube de la première chambre, 1^{kg},75-2^{kg},25 dans la deuxième et 0^{kg},8-1^{kg},25 dans la troisième.

Un système tangentiel composé de 3 appareils de mêmes dimensions produit 4^{kg},4, 4^{kg} et 1^{kg},1 d'acide par mètre cube.

Une tour Lunge-Rohrmann montée entre la première et la deuxième chambre d'un système de 3 chambres égales fournit environ 130 kilogrammes par mètre cube

de volume occupé par les plateaux et un appareil placé à la suite des chambres produit encore environ 24 kilogrammes d'acide par 24 heures.

Au début on plaçait les tours entre les chambres, mais il faut leur donner une grande section, ce qui rend l'installation coûteuse.

Au contraire, en les mettant à la fin, on obtient d'excellents résultats.

C'est ainsi qu'en 1900, à l'usine de Schöningen la production qui n'était que de 6 750 kilogrammes d'acide des chambres par 24 heures a été amenée à près de 10 000 kilogrammes par l'addition d'une tour de queue de 192 plateaux.

La consommation de salpêtre par 100 kilogrammes de SO^2H^2 pur ne s'élevait qu'à 0,8 à 0,9 kil.

Dans des installations de petites ou de moyennes dimensions, on emploiera un Glover, une seule chambre et à la suite des tours à plateaux.

Dans les systèmes très importants, on peut installer à la suite d'une grande chambre une tour de large section munie d'un nombre restreint de plateaux relativement écartés et derrière celle-ci une deuxième petite chambre suivie d'un nombre suffisant de tours de queue.

Niedenführ propose comme installation rationnelle celle représentée par la figure 35.

Elle est calculée pour une production de 20 000 kilogrammes d'acide comptés sous forme d'acide pur SO^2H^2 .

Elle comprend 5 fours mécaniques à pyrites $a_1 a_2 a_3 a_4$ et a_5 . Les gaz de grillage se réunissent dans les carneaux ou chambres à poussières b , puis passent dans le Glover c , et de là dans la première chambre d de 1 820 mètres cubes de capacité qui est munie d'un certain nombre de che-

minées à air ou mieux d'un système de refroidissement par rigoles à circulation d'eau proposé par Meyer.

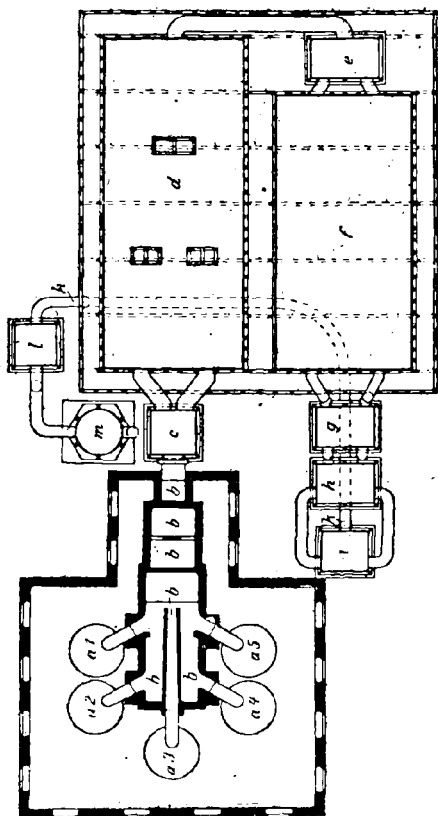


Fig. 35. — Installation de chambres de plomb avec tours de Lunge et Rohmann.

A la chambre *d* succède la première tour *e* munie de 10 étages de 28 plateaux chacun, écartés de 30 centimètres

l'un de l'autre. Sa section est de $4^m,5 \times 2^m,7$ comptés de plomb à plomb. Puis vient une deuxième chambre *f* de 1 516 mètres cubes de capacité et enfin 3 nouvelles tours *g*, *h* et *i*.

La tour *g* contient 12 étages de 24 plaques écartées de 20 centimètres, sa section est de $4^m \times 2,7$. La tour *h* contient 14 étages de 24 plaques écartées de 20 centimètres, sa section est de $4^m \times 2,7$ et *i* contient 18 étages de 20 plateaux écartés de 10 centimètres, sa section étant de $3^m,3 \times 2,7$. Les gaz restants sont ensuite amenés au moyen d'une longue conduite *k* vers une tour à plateaux *l* (20 étages de 16 plaques. Section de $2,7 \times 2,7$) et enfin au Gay-Lussac *m*.

Le ventilateur est placé entre les tours *l* et *m*. Les frais d'établissement sont de 293 750 francs et les frais d'amortissement et d'intérêt 33 250 francs par an, soit 0 fr. 455 pour 100 kilogrammes d'acide.

Luty décrit une installation ne comprenant que des tours et pouvant produire 7 200 kilogrammes de SO^2H^2 par jour.

Les gaz entrent dans une tour de tête *b*, puis sont envoyés par un ventilateur dans un tour dénitrante *f*, remplie comme une tour de Glover.

Une partie de l'acide retiré de celle-ci sert à arroser la tour *b*. Les gaz passent ensuite par les tuyaux g_1g_2 vers la première tour à plateau *h*. Les tuyaux g_1g_2 reçoivent des injections de vapeur. La tour *h* est à 12 étages de 24 plateaux. La tour suivante *k* reçoit 18 étages de 20 plateaux.

Les gaz *y* circulent de bas en haut puis pénètrent dans le haut de la dernière tour *m* et passent enfin dans le Gay-Lussac.

Frais d'établissement 105 000 francs. Amortissement et intérêt 0 fr. 48 pour 100 kilogrammes acide pur.

¹ Pour une petite installation la dépense dépasse seulement de 0 fr. 25 les frais fixés pour une installation mixte composée de chambres et de tours et produisant 20 000 kilogrammes.

Luty donne pour le prix de revient de 100 kilogrammes, sans les frais généraux, 3 fr. 28 à 3 fr. 43 avec les systèmes composés uniquement de chambres de plomb avec fours non mécaniques, 2 fr. 91 avec systèmes composés de chambres et de tours et fours mécaniques.

Feigensohn¹ tout en reconnaissant les excellents services que rendent les tours intermédiaires, préfère employer comme telles de simples tours en plomb à anneaux de grès qui sont plus économiques et réfrigèrent mieux que les tours Lunge-Rohrmann.

Il n'est pas d'avis de placer entre la dernière chambre et le Gay-Lussac une tour arrosée d'acide sulfurique étendu. Les gaz se saturent de vapeur d'eau qui ira diluer l'acide du Gay-Lussac. Il préfère placer cette tour après le Gay-Lussac en l'arrosant d'acide concentré pour retenir les dernières traces de composés nitrés.

Meyer² estime que dans ces tours le refroidissement n'est pas suffisant et que l'appareil qui réalise le mieux les conditions indiquées par la théorie est une chambre tangentielle, munie de serpents réfrigérants permettant d'absorber toute la chaleur dégagée.

Pour cela, il suffit de refroidir par l'eau, la moitié de la

¹ FEIGENSOHN, p. 100.

² TH. MEYER. *Zeit. f. angew. Ch.*, 1901. p. 1245, et *Moniteur Scientifique*, t. XVI, p. 538-1902.

surface des chambres exposée à l'air. Pour compléter les chambres tangentielles, on utilisera les tours à plateaux.

La réaction étant presque terminée, c'est dans ces appareils qu'on absorbera les dernières parties d'acide sulfurique et qu'on terminera l'oxydation de l'anhydride sulfureux.

§ 6. — TOUR DE GAY-LUSSAC

Les gaz qui s'échappent de la dernière chambre contiennent des produits nitreux.

Ces produits sont mélangés à une grande quantité d'azote, et à de la vapeur d'eau et de l'air.

La tour de Gay-Lussac a pour but de retenir les composés nitreux. Pour cela on met en contact aussi parfait que possible, le mélange gazeux avec de l'acide sulfurique à 60-61° Baumé venant du Glover. Cet acide absorbe, comme je l'ai dit précédemment, les composés oxygénés de l'azote en présence de l'air, à l'exception du protoxyde, en formant de l'acide nitrosulfonique.

Mais pour que l'absorption soit à peu près complète, il faut que l'acide soit suffisamment concentré, c'est pourquoi on se sert d'acide à 60° (qui provient du Glover). Il faut de plus que les gaz contiennent environ 4 % d'oxygène libre. L'acide chargé de produits nitreux qui s'écoule du Gay-Lussac retourne au Glover, où il les abandonne, et ceux-ci rentrent dans les chambres. C'est là l'origine de la majeure partie des produits nitreux en circulation dans les chambres, puisque le peu d'acide azotique que l'on ajoute dans le Glover ne sert qu'à compenser les pertes.

La tour de Gay-Lussac est le plus souvent cylindrique

et son enveloppe extérieure est constituée par des feuilles de plomb supportées par une charpente extérieure. On fait également des tours à section carrée ou hexagonale et en lave de Volvic. La tour de Gay-Lussac est plus haute et d'un plus faible diamètre que le Glover. On lui donne quand il n'y en a qu'une $1\frac{1}{4}$ mètres de hauteur et $1^m,80$ à 2 mètres de diamètre.

La température dans l'appareil étant peu différente de la température ambiante on peut employer pour le garnissage intérieur de la tour, du coke, contrairement à ce qui a lieu pour le Glover.

Le sommet de l'appareil de Gay-Lussac est fermé par une cuvette en plomb qui reçoit par un tourniquet hydraulique l'acide à 60° du Glover et le distribue uniformément sur le coke.

L'acide à 60° qui doit être froid est élevé par un monte-acide dans un bac en bois doublé de plomb situé en haut de la tour de Gay-Lussac.

La base de la tour est constituée comme celle du Glover par une cuvette en plomb dans laquelle se rassemble l'acide sulfurique nitreux qui forme joint hydraulique.

Cet acide s'écoule ensuite par un déversoir dans un bac d'où on l'enverra de nouveau au Glover.

Pour simplifier ces mouvements d'acides on place le Glover et le Gay-Lussac l'un à côté de l'autre, comme le montre le schéma de la page 63.

On a reconnu les inconvénients qu'il y a à diminuer par trop le volume de l'appareil de Gay-Lussac, comme on le faisait autrefois et l'on tend de plus en plus aujourd'hui à employer deux tours. D'après Luty, pour la production de 50 000 kilogrammes d'acide des chambres par jour, le

volume de Gay-Lussac ne doit pas être inférieur à 275 mètres cubes réparti de préférence entre 2 ou plusieurs tours. La dernière tour doit être remplie avec du coke en fragments aussi réguliers que possible, comme forme et comme grosseur. C'est à la fois la matière la plus économique et celle qui fournit les meilleurs résultats.

Si l'installation comporte un ventilateur, la couche supérieure doit être constituée par des fragments de 50 millimètres.

On a reproché au coke de perdre au bout de quelque temps sa porosité par suite de la pénétration du sulfate de plomb, mais de l'avis de nombreux fabricants, le coke est préférable à la brique et offre une surface de contact bien plus grande. Il faut laisser le sulfate de plomb et de fer se déposer dans des bacs avant d'introduire l'acide dans la tour.

Rudolf Heinz¹ est partisan du garnissage avec les boules creuses de Guttman. Avec des chambres, d'une capacité totale de 2718 mètres cubes, munies d'un Gay-Lussac de 2^m,44 de côté et de 12^m,20 de haut, on pouvait brûler au plus 2068 kilogrammes de soufre par jour ; et le Gay-Lussac était insuffisant. Par l'introduction de 2 tours à boules : l'une de 1^m,83 de diamètre et de 4^m,19 de hauteur, remplies avec 10500 boules de 100 millimètres de diamètre, placée entre la 2^e et la 3^e chambre ; l'autre de 0^m,675 de diamètre et de 3^m,35 de hauteur remplie avec 6500 boules et placée avant le Gay-Lussac, la quantité de soufre brûlée par jour a pu être portée à 2547 kilogrammes et les gaz, sortant de la tour placée avant le Gay-Lussac, étaient presque incolores.

¹ R. HEINZ. *Bulletin Soc. chimique de France*, 1906, t. II, p. 492.

Le prix de ces tours était de 2 895 marks pour la première et de 1 755 marks pour la deuxième.

Heinz trouve que le garnissage au moyen de pierres taillées en rhomboédres, recommandé par J.-M. Liebig, présente l'inconvénient de laisser les gaz se créer des chemins particuliers, et par suite, réalise un contact imparfait.

Les tours de Gay-Lussac ainsi que celles de Glover sont placées en plein air, leur partie supérieure seule étant recouverte d'une toiture légère.

§ 7. — TIRAGE

On utilisait autrefois et l'on utilise encore aujourd'hui, dans quelques usines, le tirage naturel.

Le Glover, les chambres et le Gay-Lussac, qui sont, comme je l'ai dit, construits à un niveau supérieur aux fours à pyrite, jouent le rôle de cheminée.

Quelquefois on met en communication la dernière tour de Gay-Lussac avec une cheminée particulière ou avec la cheminée générale de l'usine. Mais le tirage naturel a l'inconvénient d'être difficile à régler et de varier avec les conditions atmosphériques.

En outre, il est insuffisant, aujourd'hui que l'on cherche à augmenter de plus en plus la production et que l'on emploie des chambres à poussières et des tours qui opposent aux gaz une certaine résistance.

C'est pourquoi on a recours au tirage mécanique.

Dans une communication faite au Congrès de Chimie appliquée de 1903 à Berlin, M. Paul Kestner, de Lille,

s'exprimait ainsi : « Tous ceux qui ont dirigé des chambres connaissent les difficultés occasionnées par les variations du tirage naturel, que ce tirage se fasse par la cheminée commune de la fabrique, par une cheminée spéciale ou simplement par les tours.

Dans le premier cas ces variations dépendent, non seulement des différences dans l'état atmosphérique, mais aussi de la plus ou moins grande activité du chauffage qui envoie les gaz à la cheminée. Ces variations du tirage nécessitent constamment le réglage des fours, obligent à changer l'alimentation en vapeur et en acide nitrique et à modifier les registres des gaz de sortie ».

La question de l'emploi d'un ventilateur et de l'emplacement qu'il convient de lui donner a fait l'objet de nombreux articles et communications de la part des techniciens¹.

Je vais examiner successivement les diverses positions que l'on peut donner au ventilateur.

1° *Entre les fours et le Glover.* — Cet emplacement est favorable à la marche des fours qui est dans ce cas plus indépendante de celle des chambres, surtout si l'on emploie, comme le conseille Falding, un deuxième ventilateur à la fin du système.

Mais le ventilateur de tête se trouvant en contact avec des gaz très chauds et acides s'use très rapidement.

Le volume des gaz est plus grand qu'à la sortie des chambres, et le travail à fournir par le ventilateur se

¹ FALDING. *Zeits. angew. Ch.* 1905, p. 1265. — PAUL KESTNER, 2, p. 623. — H. RABE, *Zeits. angew. Ch.* 1905, p. 1735. — LUTY, 2, 1905, p. 1253. — NEUMANN, p. 1814. — G. SCHLIEBS, *Zeits. angew. Ch.*, 1905, p. 1900. — BENKER et HARTMANN, p. 132. — NIEDENFUHR, *Zeits. angew. Ch.*, 1906, p. 61. — FEIGENSOHN. *Chem. Zeitung.*, n^{os} 71-73 et *Moniteur Scientifique*, 1608, p. 94.

trouve augmenté, celui-ci est, en effet, proportionnel au volume de gaz à déplacer et est donné par la formule

$$T = \frac{V \times h}{75}, h \text{ étant l'augmentation de pression produite.}$$

En plaçant le ventilateur immédiatement après les fours, il y a entraînement de poussières et encrassement rapide de la tour de Glover. Enfin, d'après Feigensohn, la perte en acide azotique serait plus forte et ne serait pas compensée par le gain en acide sulfurique.

2° *Entre le Glover et les chambres.* — Dans cette position, les gaz nitrés attaquent le ventilateur et les chambres et la perte en acide nitrique se trouve augmentée.

Cependant, d'après Neumann, ce système aurait l'avantage de créer dans les chambres une légère surpression de 2 à 3 millimètres d'eau et d'éviter une incurvation intérieure des parois, comme cela se produit lorsqu'il y a dépression.

3° *Entre les deux tours de Glover.* — C'est le système préconisé par Niedenfuhr. (Br. all, n° 140-825) et aussi par Lüty et par Schliebs.

L'appareil de Glover se compose de deux tours entre lesquelles est interposé le ventilateur.

Les gaz se refroidissent dans la première et abandonnent les poussières, puis sont aspirés par le ventilateur et refoulés dans la deuxième tour où se fait la dénitrification.

L'acide sulfurique nitreux du Gay-Lussac alimente avec l'acide nitrique neuf, le 2° Glover et c'est l'acide sortant de celui-ci qui est envoyé dans le premier.

Pour obtenir la température nécessaire à la dénitrification, on envoie dans le 2° Glover de la vapeur d'eau, que l'on peut même surchauffer.

Dans un autre brevet, Niedenfuhr (br. fr. n° 343-156)

intercale entre les deux tours, des filtres à coke qui sont des caisses prismatiques garnies de plomb et remplies de coke métallurgique concassé à des degrés divers.

Le ventilateur aspire les gaz à travers la 1^{re} tour et les trois premiers filtres et les refoule dans le dernier filtre et la 2^e tour.

4° *Entre les chambres et le Gay-Lussac.*— A cet endroit les gaz sont froids, mais sont encore un peu acides. En outre, le ventilateur produit une dépression trop forte dans les chambres, les parois deviennent concaves et se détériorent plus rapidement.

Ces inconvénients disparaissent en partie, lorsque la dernière chambre est remplacée par une tour à plateaux. On peut alors placer le ventilateur entre cette tour et le Gay-Lussac.

5° *Entre les tours de Gay-Lussac.* — On peut placer le ventilateur, entre les deux Gay-Lussac et s'il y en a trois, entre le second et le troisième.

Lorsqu'on emploie des tours finales à plateaux, cette dernière position est la plus favorable.

Il faut avoir soin de faire tourner le ventilateur à la bonne vitesse et de régler convenablement les registres entre les chambres.

Dans ces conditions, on ne perd, avec une marche facile, sure et régulière que 0^{kg},4 à 0^{kg},6 d'acide azotique, dans le cas de la pyrite, et 0^{kg},75 à 0^{kg},80 dans le cas de la blende, par 100 kilogrammes d'acide des chambres.

Placé ainsi, un ventilateur peut travailler pendant plus de trois ans sans réparations. (Feigensohn). Les gaz qu'il a à déplacer sont, en effet, débarrassés de produits nitreux et acides et ils sont froids et secs.

Hartmann et Benker auraient ainsi obtenu un accrois-

sement de production de 20 à 30 % et parfois de 80 à 100 %.

6° *Après le Gay-Lussac.* — C'est la position que l'on peut adopter lorsqu'il n'y a qu'une tour de Gay-Lussac.

On voit que les avis sont partagés.

Chaque constructeur a son système qu'il prétend plus perfectionné que ceux des concurrents.

Pour juger ces systèmes il faut les voir après 6 ou 8 ans de marche.

L'emploi de deux tours de Glover, ne paraît pas avoir toujours donné de bien bons résultats.

En France, on place généralement le ventilateur après le Gay-Lussac; de cette façon, en réglant la vitesse du ventilateur on règle le tirage dans tout l'appareil.

Un dispositif adopté dans quelques usines françaises consiste à mettre en relation la tour de Gay-Lussac avec une cheminée dans laquelle un ventilateur produit un courant d'air ascendant. Le ventilateur n'aspire ainsi que de l'air pur.

Les ventilateurs sont en fonte, en fonte plombée, en plomb antimonié ou en grès.

Aux Etats-Unis, où toutes les fabriques emploient le ventilateur, celui-ci est constitué par une enveloppe en fonte doublée de plomb doux dans laquelle tourne une turbine en plomb antimonié fixée sur un axe en acier recouvert de plomb.

Falding recommande le ventilateur O' Brien entièrement construit en fonte et qui se place entre les fours et le Glover, en un point où la température des gaz soit encore assez élevée pour qu'il n'y ait aucune condensation d'acide pouvant corroder le métal. Ce dispositif est bon au point de vue du tirage des fours, mais il nécessite une force

motrice plus grande, par suite de la température élevée des gaz.

Le réglage de la marche du ventilateur s'effectue de préférence en modifiant sa vitesse de rotation. Lorsque ce moyen n'est pas applicable, dans le cas, par exemple, de la commande par courant polyphasé, on modère l'écoulement du gaz dans le voisinage du ventilateur, au moyen d'un registre.

§ 8. — CONDUITE DE LA FABRICATION

Mise en marche. — Pour mettre en marche un système de chambres, on commence par verser dans les cuvettes de celles-ci, de l'acide sulfurique à 45°-50° Bé, sur une épaisseur de 10 à 15 centimètres, de façon à former joint hydraulique.

On ne peut pas employer de l'eau, ni de l'acide plus étendu, car il se produirait au contact des vapeurs nitreuses de l'acide azotique qui attaquerait le plomb.

On arrose la tour de Glover avec de l'acide nitrique, puis on introduit de la vapeur d'eau dans les chambres et enfin on met en communication les fours avec la tour de Glover en continuant à alimenter en acide azotique, jusqu'à ce qu'il y ait excès de produits nitreux à la fin du système, ce que l'on reconnaît à la coloration jaune de l'atmosphère. On emploie au début 10 kilogrammes d'acide à 36° Bé pour 100 kilogrammes de soufre brûlé que l'on réduit ensuite à 1 %. Bientôt la température s'élève dans la première chambre, l'acide sulfurique se forme et se condense d'abord à l'intérieur, puis le long des parois.

La mise en marche demande 3 ou 4 jours.

Pour conduire la fabrication on se base principalement sur l'allure des fours à pyrite, la pression et la vitesse des gaz dans les chambres, sur la température, la densité de l'acide condensé, la couleur des gaz, leur composition à l'entrée et à la sortie, le dosage des produits nitreux dans l'acide des chambres ou du Gay-Lussac.

W.-H. Coleman¹ recommande pour juger de l'allure générale du fonctionnement des appareils, de construire des courbes en portant en abscisses les dates et en ordonnées : 1° le cube des chambres par unité de soufre chargée; 2° le pourcentage d'acide azotique employé; 3° la quantité totale d'acide dans les chambres; 4° la différence de température entre les gaz entrant dans le Gay-Lussac et l'air; 5° le pourcentage d'oxygène dans les gaz. etc.

L'allure des fours à pyrite permet de se rendre compte du tirage.

Si celui-ci est insuffisant les fours refoulent, si, au contraire, il est trop fort, les fours s'échauffent d'abord puis se refroidissent sous l'action de l'excès d'air.

Il doit être réglé de façon qu'il y ait à la fin du système un excès d'air de 4 % environ.

Pression. — La pression se mesure généralement avec des manomètres inclinés contenant de l'eau colorée, et dont l'une des branches est reliée à la chambre tandis que l'autre communique avec l'atmosphère.

Cette mesure de la pression permet de s'assurer que la résistance opposée au passage des gaz n'a pas subi de modification sensible et qu'il n'y a pas eu d'obstruction

¹ COLEMAN W.-H., p. 1201.

des appareils. Elle permet aussi de régler la marche du ventilateur.

Il résulte d'une longue pratique, que pour un bon fonctionnement il doit y avoir dans la première chambre une pression supérieure de 2 millimètres d'eau environ, à la pression atmosphérique, un peu plus faible mais supérieure encore à la pression atmosphérique dans la deuxième et enfin très légèrement inférieure dans la troisième.

Une trop grande pression avant le Glover accompagnée d'une faible pression dans les chambres indique l'obstruction du Glover.

Cependant, sur ce point aussi, les avis sont partagés.

D'après H. Rabe¹, le fonctionnement ne doit pas être réglé sur la pression ou la dépression dans les chambres, mais uniquement sur la vitesse des gaz indiquée par l'anémomètre. Les chefs de fabrication ont bien à tenir compte des variations de la pression atmosphérique, mais seulement pour régler la vitesse des gaz de façon qu'il passe le même poids de gaz pendant le même temps.

D'après Niedenführ², son procédé (ventilateur placé entre les 2 Glover) permet de maintenir une légère pression dans les chambres ce qui accélérerait la formation de l'acide.

En modérant le départ des gaz à la sortie du Gay-Lussac, c'est-à-dire en augmentant la pression dans les chambres, on peut restreindre l'espace dans lequel a lieu

¹ RABE H. *Zeit. f. angew. ch.*, p. 1735.

² LUTY F. *Zeit. f. angew. ch.*, p. 1253.

la réaction et le limiter à la première portion des chambres, ce qui permet d'augmenter la production.

Voici comparativement les différences de pression avec l'atmosphère, 1° en marche normale, 2° en réduisant l'orifice de sortie des gaz du Gay-Lussac, la production des fours restant la même :

	I	II
	millimètres	millimètres
Dans le tube d'arrivée au 1 ^{er} Glover.	+ 0,8	+ 4,0
A l'entrée du ventilateur.	- 9,4	- 19,0
A la sortie du ventilateur	+ 8,2	+ 16,5
Au commencement de la 1 ^{re} chambre à 1 ^m ,50 au-dessus de la cuvette.	+ 5,6	+ 8,2
Au commencement de la 1 ^{re} chambre à 1 ^m ,50 au-dessus du plafond.	+ 5,9	+ 9,1
A la fin de la 2 ^e chambre à 1 ^m ,50 au-dessus de la cuvette.	+ 5,4	+ 8,0
A la fin de la 2 ^e chambre à 1 ^m ,50 au plafond	+ 2,8	+ 5,6
A la sortie de la 3 ^e tour de Gay- Lussac.	+ 2,8	+ 5,6

Dans ce cas l'augmentation de pression est exagérée, l'oxydation de l'anhydride sulfureux est déjà terminée dans la première chambre, la deuxième chambre et les tours sont remplies de gaz nitreux exempt d'anhydride sulfureux, il s'y forme du peroxyde d'azote, ce qui explique le mauvais fonctionnement des Gay-Lussac.

En marche normale, avec le système Niefenführ, la pression dans la première chambre est d'environ 6 millimètres d'eau soit 3 à 4 millimètres de plus que la pression adoptée précédemment.

Benker et Hartmann¹ ainsi que Neumann² font remarquer avec raison qu'il est invraisemblable qu'une aussi faible augmentation de pression ait une action bien sensible sur la rapidité de la réaction, car la pression atmosphérique est 2500 fois plus considérable et il n'est pas rare qu'elle varie de $\frac{1}{50}$ de sa valeur dans le cours d'une même journée.

La diminution de volume produite par une augmentation de pression de 2 à 3 millimètres est insignifiante, mais elle peut suffire à éviter la formation d'espaces morts.

Vitesse. — La vitesse se mesure au moyen d'un anémomètre. Elle doit être de 20 à 25 centimètres par seconde.

On exprime aussi quelquefois la vitesse par le nombre de mètres cubes de gaz passant dans un mètre cube de capacité en une seconde.

D'après Rabe, quel que soit l'emplacement adopté pour le ventilateur, le mouvement des gaz est sensiblement le même avant lui et après ; malgré la différence des pressions entre les deux parties.

Pour un ventilateur produisant une différence de pressions de 50 millimètres d'eau, ce qui est un chiffre extrême pour le procédé des chambres, la différence des vitesses, entre le gaz aspiré et le gaz refoulé n'est que de 0,5 %.

Température. — L'élévation de la température des chambres est produite :

¹ BENKER et HARTMANN. *Zeits f. angew. ch.*, p. 132, 1906.

² NEUMANN. *Zeits f. angew. ch.*, p. 1814, 1906.

- 1° par la chaleur apportée par les gaz venant du Glover;
- 2° par la chaleur dégagée par les réactions;
- 3° par la condensation des vapeurs.

Le refroidissement a lieu par les parois et la pulvérisation d'eau d'alimentation et, dans quelques installations récentes, par les réfrigérants à circulation d'eau et par les tours intermédiaires.

La source principale de chaleur se trouve dans les réactions et la température sera d'autant plus élevée que les réactions seront plus actives.

La mesure de la température permettra donc de se rendre compte de l'intensité des réactions.

Or comme c'est en tête, c'est-à-dire au commencement de la première chambre que se produit la majeure partie de l'acide sulfurique, c'est là aussi que l'on aura la température la plus élevée. Enfin pour une même section transversale d'une chambre, la température sera évidemment plus élevée au centre que vers les parois qui se refroidissent par rayonnement. Toutes choses égales d'ailleurs, la température augmentera avec la production, c'est-à-dire avec le poids d'acide sulfurique produit par mètre cube de chambre.

Dans tous les cas, à la fin de la dernière chambre où les réactions doivent être terminées, la température doit être aussi voisine que possible de la température ambiante.

Avec une production moyenne de 2^{kg},50 par mètre cube, la température la plus convenable est en tête de 65° et au milieu de 50°.

Avec 4 kilogrammes par mètre cube : 90-95° en tête 60°-70° dans la deuxième chambre.

Luty donne les températures suivantes pour un système

composé de 2 Glover, 4 chambres d'une capacité totale de 4 455 mètres cubes et 3 Gay-Lussac à marche intensive :

Avant le 1 ^{er} Glover	319°
Après le 1 ^{er} »	110°
Après le 2 ^e »	60°
Près des parois de la 1 ^{re} chambre.	74-75°
» » 2 ^e »	51°
» » 3 ^e »	40-41°
» » 4 ^e »	26°,5
Avant le 1 ^{er} Gay-Lussac.	19°

Un autre système composé de 2 tours de Glover, 2 chambres d'un volume total de 4 500 mètres cubes, 2 tours à plateaux et 2 tours de Gay-Lussac, avait les températures suivantes :

Avant le 1 ^{er} Glover.	414°
Après le 1 ^{er} »	91°
Après le 2 ^e »	65°
Dans la 1 ^{re} chambre	83°
Dans la 2 ^e »	65°
Avant le Gay-Lussac	32°

Densité de l'acide condensé et alimentation en eau. — La mesure de la densité de l'acide est très importante et permet de régler l'alimentation en eau des chambres.

Cette mesure se fait sur l'acide condensé le long des parois, ou au centre des chambres ou enfin dans la cuvette. Ces acides sont recueillis au moyen des dispositifs que j'ai déjà indiqués (page 89).

L'acide des parois est moins concentré que celui provenant du centre. L'acide de la cuvette a une densité intermédiaire.

Si la quantité d'eau introduite est trop faible, la densité augmente. Il se forme du sulfate de nitrosyle qui reste dissous dans l'acide.

Si la quantité d'eau est trop forte, la densité diminue, l'acide en suspension dans les chambres est trop étendu, la formation d'acide nitrosulfonique ne se produit plus et les réactions s'arrêtent. En outre, les produits nitreux, au contact de l'acide étendu, donnent de l'acide azotique qui attaque le plomb.

Lorsque l'alimentation en eau est bien réglée, la densité doit être dans la première chambre de 57° à 58° B., dans la deuxième de 53°, et dans la troisième de 50°. Sorel donne les chiffres suivants :

	Intérieur	Paroi	Cuvette
1 ^{re} chambre . . .	57-58° jusqu'au milieu 56° à la fin	52-54° 52°	54,5-55
2 ^e chambre . . .	52-53°	42-43° en tête 45-47° en queue	48-48,5
3 ^e chambre . . .	53-55°		

Composition des gaz. — On se base le plus souvent sur la coloration de l'atmosphère des chambres pour apprécier la composition des gaz.

En tête, l'atmosphère est blanchâtre par suite du brouillard d'acide sulfurique, les produits nitreux étant presque entièrement à l'état d'acide nitrosulfonique.

Au contraire, dans la deuxième et surtout dans la dernière chambre, la presque totalité de l'anhydride sulfu-

reux ayant été condensé à l'état d'acide sulfurique, les produits nitrés se trouvant en liberté colorent les gaz en jaune.

En marche normale, la lanterne placée sur le conduit allant de la dernière chambre à la tour de Gay-Lussac doit être colorée en jaune et il ne doit pas s'y produire de condensation d'acide sulfurique.

Enfin, quelquefois, on analyse les gaz à l'entrée et à la sortie du Gay-Lussac. On aspire dans le réactif approprié un volume connu de gaz au moyen d'un aspirateur à écoulement d'eau.

Pour doser l'anhydride sulfureux on dirige un volume mesuré de gaz après filtration à travers du coton dans une solution de carbonate de sodium pur. On étend d'eau la liqueur obtenue, on y ajoute un excès d'eau de brome qui transforme le sulfite formé en sulfate et l'on dose celui-ci en le précipitant à l'ébullition à l'état de sulfate de baryte par addition d'acide chlorhydrique et de chlorure de baryum.

(1 gramme de SO^4Ba correspond à 95^{cs},77 d'anhydride sulfureux.)

Pour doser la totalité des composés oxygénés de l'azote on les transforme en ammoniacque par la méthode de Mac-tear¹ ou bien on dirige un volume connu de gaz dans 4 flacons remplis de soude normale, puis on titre l'excès de soude par l'acide sulfurique normal. Connaissant d'autre part l'acide sulfurique, on en déduit par différence les composés nitreux.

L'acide azoteux se dose souvent au moyen du permanganate titré.

¹ MACTEAR. *Chem. News*, t. XLI, p. 16, 43, 52, 67.

On fait barboter le gaz aspiré dans de l'acide sulfurique concentré que l'on titre par le permanganate.

Pour doser l'oxygène, le plus simple est d'absorber par la potasse l'anhydride carbonique, l'anhydride sulfureux, l'acide sulfurique et les composés nitrés, sauf le protoxyde d'azote.

On peut négliger celui-ci qui est en proportion très faible et l'absorber avec l'oxygène par le pyrogallate de potassium. La diminution de volume produite par ce dernier réactif peut être considérée comme due à l'oxygène.

Si l'on voulait tenir compte du protoxyde d'azote, il faudrait faire l'absorption par le phosphore humide qui, d'après Winkler, n'absorbe que l'oxygène.

Recherche ou dosage des produits nitreux dans les acides des chambres ou du Gay-Lussac. — On recherche les produits nitreux, en ajoutant à l'acide à essayer placé dans un tube une solution saturée de sulfate ferreux.

Dans le cas de la présence de composés oxygénés de l'azote, il y aura production d'une coloration rose violacé.

En marche normale, l'acide de la cuvette ne doit pas être nitreux, tandis que l'acide condensé au centre ou en terme technique, l'acide des gouttes, doit donner la réaction, car il doit contenir de l'acide nitrosulfonique.

Pour doser l'acide azoteux seul on se sert d'une solution titrée de permanganate.

La méthode employée pour doser les acides azoteux et azotique réunis repose sur ce fait que les composés oxygénés de l'azote dissous dans l'acide sulfurique sont trans-

Composition des Gaz. (D'après Wagner, Fischer, Gautier ¹)

	Première chambre						Tube de communication	2 ^e chambre		Tube aléatoire
	I		II		III			IV	V	
Glover	En bas	En haut	En bas	En haut	En bas	En haut	En haut	En bas		
SO ₂	1,931	1,998	0,765	0,700	0,765	0,700	0,809	0,013	0,008	0,007
Az ^o O ³	0,081	0,090	0,091	0,078	0,091	0,091	0,112	0,147	0,166	0,007
AzO	0,040	0,039	0,020	0,039	0,020	0,020	0,038	0,045	0,045	0,034
O	8,000	7,832	7,200	7,331	7,200	7,200	6,801	6,800	6,654	6,624
Az	89,948	90,011	91,924	90,710	91,924	91,989	92,240	92,995	93,127	92,328

¹ WAGNER, FISCHER et GAUTIER, I, p. 558.

formés par agitation avec du mercure en bioxyde d'azote dont on mesure le volume.

Cette mesure se fait avec le nitromètre de Lunge (fig. 36).

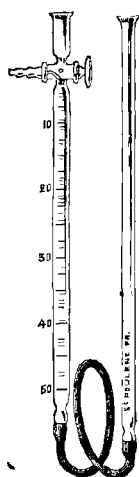


Fig. 36. — Nitromètre de Lunge.

Cet appareil se compose de 2 tubes de verre communiquant par un tuyau de caoutchouc.

L'un est ouvert à la partie supérieure, l'autre est gradué en cinquièmes de centimètre cube et il est terminé en haut par un robinet surmonté d'un entonnoir.

La clef de ce robinet est percée d'un canal droit mettant en communication l'intérieur du tube gradué avec l'entonnoir et d'un deuxième canal recourbé permettant de faire écouler, à l'extérieur, dans la direction de l'axe du robinet, le contenu de l'entonnoir.

On verse du mercure dans le tube ouvert, on soulève ce tube pour faire passer le mercure dans l'autre tube jusqu'au dessus du robinet. On fait écouler le mercure contenu dans le robinet et dans l'entonnoir par le tuyau latéral on place dans l'entonnoir un volume exactement mesuré d'acide sulfurique nitreux, puis on fait pénétrer cet acide dans la partie graduée et on lave l'entonnoir avec de l'acide sulfurique concentré et pur.

On agite l'appareil, le bioxyde d'azote se dégage et

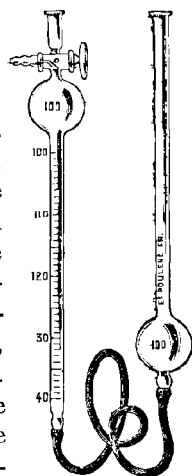


Fig. 37. — Nitromètre de Lunge.

l'acide se colore en violet. On lit le volume de gaz à la pression atmosphérique du moment et, au moyen de tables dressées par Lunge, on ramène ce volume à 0° et à 760 millimètres.

Pour les produits riches en composés nitrés, on se sert d'un appareil un peu plus grand représenté par la figure 37.

On peut aussi doser la totalité des composés oxygénés de l'azote, présents dans l'acide sulfurique, en opérant de la manière suivante :

Au liquide provenant du dosage de l'acide azoteux par le permanganate de potassium, dans lequel tout l'acide azoteux a été transformé en acide azotique, on ajoute une quantité connue de sulfate ferreux de façon que celui-ci soit en excès et l'on dose le sulfate ferreux non oxydé au moyen du permanganate.

De la quantité de sel ferreux disparu on déduit la proportion d'acide azotique correspondant à la totalité des produits nitreux.

Rendement. — Théoriquement 1 kilogramme de soufre brûlé doit donner 3^k,62 d'acide sulfurique pur SO⁴H².

Pratiquement le rendement est de 98,5 % du rendement théorique. Rapporté au soufre mis en œuvre, il est encore un peu plus faible car il reste 0,5 à 1 % de soufre dans les pyrites ou les blendes grillées.

On peut admettre en chiffres ronds qu'un kilogramme de pyrite à 50 % de soufre donne 1 kilogramme et demi d'acide sulfurique à 66° Baumé.

Production. — En marche normale, dans un système de 3 chambres, le Glover et la première chambre produi-

sont 75 % de la quantité totale, la deuxième 20 % et la troisième 5 %.

La production moyenne par mètre cube de chambre et par jour est comprise le plus souvent entre 2,5 et 4 kilogrammes d'acide à 66°.

Ce rendement peut être augmenté grâce aux divers perfectionnements que j'ai signalés et atteindre 6 et 7 kilogrammes.

D'après Luty, la production est d'autant plus élevée que les chambres sont plus hautes et moins larges. Cela peut s'expliquer par l'augmentation de la surface des parois, par la réfrigération qui en est la conséquence, et par un meilleur brassage des gaz.

Dans un système composé d'une chambre de 1522 mètres cubes et de tours à plateaux, la production était de 4^{kg},83 d'acide à 66° pour la première chambre, soit 6470 kilogrammes.

2 tours de production avec 480 plaques donnaient 2400 kilogrammes.

2 tours avec 684 plaques donnaient 1344 kilogrammes.

1 tour avec 300 plaques donnait 600 kilogrammes soit en tout 10814 kilogrammes, ce qui fait, en moyenne, 7 kilogrammes d'acide à 66° par mètre cube de chambre.

Des chambres tangentielles installées à Harbourg et à Rendsbourg donnaient 3^{kg},3 à 3^{kg},7 d'acide à 66°.

Falding¹ cite un système tangentiel, donnant 6^{kg},2 d'acide à 66°.

Avec le système Delplace, on arriverait à 4 kilogrammes d'acide à 66°.

¹ FALDING, p. 602.

Pertes en composés nitreux. — J'ai montré précédemment que dans le cycle de réactions donnant naissance à l'acide sulfurique, les composés oxygénés de l'azote étaient constamment régénérés et que l'acide azotique que l'on ajoutait dans le Glover était uniquement destiné à compenser les pertes.

Ces pertes sont dues à la présence de traces de dérivés nitrés dans l'acide des cuvettes et surtout à l'absorption imparfaite des gaz dans la tour de Gay-Lussac.

L'absorption imparfaite peut avoir 2 causes : une cause chimique qui est la formation d'une petite quantité de protoxyde d'azote non absorbable, une cause mécanique qui est le contact insuffisant entre les gaz à absorber et l'acide sulfurique.

Il peut se produire un peu de protoxyde d'azote dans le Glover par la réaction $2 \text{AzO} + \text{SO}^2 + \text{H}^2\text{O} = \text{SO}^2\text{H}^2 + \text{Az}^2\text{O}$ ou dans les chambres lorsque l'acide est trop étendu. Lunge a montré que le coke qui se trouve dans la tour de Gay-Lussac pouvait réduire une petite fraction des gaz nitreux.

Inglis¹ a analysé les gaz qui s'échappent du Gay-Lussac, par liquéfaction au moyen de l'air liquide et fractionnement à basse température. Il évite ainsi l'absorption des gaz par des réactifs susceptibles de modifier la composition du mélange.

Il a opéré sur 10 à 20 litres de gaz.

A — 189°, il reste à l'état gazeux un mélange d'azote et d'oxygène à 6,5 % d'oxygène, tous les autres constituants : anhydride carbonique, protoxyde et bioxyde

¹INGLIS. *Journ. Soc. Chem. Ind.* vol. XXIII, p. 643 et XXV, p. 149.

d'azote, anhydride azoteux, peroxyde d'azote, anhydride sulfureux et acide sulfurique sont solides.

A — 122° le protoxyde d'azote et l'anhydride carbonique sont seuls volatils.

La proportion de protoxyde d'azote trouvée est très faible, elle est de $\frac{2}{100\,000}$. Elle correspond à 3 ou 4 % seulement de la perte totale.

Par contre la moitié de l'acide azotique est perdue sous forme d'anhydride azoteux et de peroxyde d'azote.

De sorte que la perte, dans le Gay-Lussac, est surtout mécanique.

Cette conclusion est corroborée par l'expérience d'un grand nombre de fabricants qui trouvent qu'en employant deux tours au lieu d'une, la seconde retient encore des composés nitreux.

Ces pertes, pour ainsi dire normales, peuvent être augmentées par suite d'un mauvais fonctionnement de l'appareil. Par exemple, lorsqu'à la fin des chambres il n'y a pas un excès d'oxygène suffisant (3 à 4 %), le bioxyde d'azote n'est pas réoxydé et par conséquent n'est pas absorbé par l'acide sulfurique.

Consommation d'acide azotique. — La consommation d'acide azotique varie évidemment un peu avec la marche des appareils et la nature des installations.

C'est ainsi que l'emploi de 2 ou 3 tours de Gay-Lussac permet de réduire les pertes et par conséquent la consommation en produits nitreux.

Celle-ci varie de 0^{kg},85 à 1^{kg},4 d'acide azotique à 36° Baumé ou 0,7 à 1 kilogramme de nitrate de sodium commercial pour 100 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° produit.

Dans son rapport au Congrès de Chimie Appliquée de Paris en 1900, M. Pierron, donne les chiffres suivants.

Usines	Nitrate pour 100 kilogr. d'acide à 66°	Observations
	kilogrammes	
Malétra	0,875	
Vieille Montagne.	0,95	Blendes
Trémor.	1,00	Système mixte
Harburg	1,04	Système tangentiel
Rensburg	0,73	» »
Benker	0,9 à 1,12	Marche intensive
Kuhlmann.	0,77 à 0,85	

A côté de la consommation, c'est-à-dire des pertes, il y a aussi à considérer le *stock de produits nitreux* c'est-à-dire la quantité en circulation dans les chambres.

L'activité des chambres dépendra en partie de ce stock.

On peut augmenter celui-ci, sans toucher à l'alimentation en acide azotique, en faisant circuler plus rapidement l'acide sulfurique nitreux du Gay-Lussac au Glover et réciproquement.

Pour une production de 3 kilogrammes d'acide sulfurique pur par mètre cube, la quantité de produits nitreux en circulation correspond à 6,5 kilogrammes de nitrate commercial ou 8^{kg},7 d'acide azotique à 36° B pour 100 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° produit.

Pour une production d'acide sulfurique à 66° de 4 kilogrammes par mètre cube, le stock doit être de 8 kilogrammes de nitrate commercial ou 11 kilogrammes d'acide azotique à 36° B. pour 100 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° produit.

Durée des chambres. — La durée d'un système de chambres peut varier de 10 à 25 ans. Les principales causes d'usure des chambres sont l'attaque par l'acide sulfurique et surtout par l'acide azotique, la déformation des parois sous l'action de la pression ou de la dépression, enfin les chambres en plomb antimonié se fendillaient assez rapidement. D'après Prost¹ l'acide fluorhydrique qui se trouve quelquefois dans les gaz de grillage de la bleude a une action corrosive sur les parois des chambres.

Avec une marche intensive, nécessitant un stock élevé de produits nitreux et une température plus grande, l'usure sera plus rapide qu'avec un système à faible production. C'est là une des critiques faites par Neumann au système intensif préconisé par Niedenfür.

Enfin certains insectes peuvent percer les feuilles de plomb.

Exemples d'installations. — 1° Système construit en France, modifié par Niedenfür².

2 tours de Glover de 3^m,65 de diamètre et 9^m,50 de hauteur.

1^{re} chambre de 34^m × 5^m,5 × 10^m (volume = 1 870^m3)

2^e » de 21^m × 5^m,5 × 10^m (volume = 1 155^m3)

3^e » de 10^m × 5^m,5 × 10^m (volume = 550^m3)

4^e » de 16^m × 5^m,5 × 10^m (volume = 850^m3)

Volume total des 4 chambres = 4 455^m3

3 tours de Gay-Lussac de 2 mètres de diamètre et 13 mètres de hauteur.

Consommation d'acide nitrique à 36° B : 1 kilogramme pour 100 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° B.

¹ PROST, p. 307.

² F. LÜTY, 2. *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1905, p. 1253.

2° Système construit en Autriche, modifié par Niedenführ.

2 tours de Glover $3^m,30 \times 3^m,30 \times 9^m,50$.

1^{re} chambre $37^m,30 \times 9^m,20 \times 8^m,30$ (2848^m^3).

2° » $19^m,50 \times 9^m,20 \times 8^m,30$ (1489^m^3).

2 tours à plateaux de 73 mètres cubes.

Volume total des chambres et des tours à plateaux 4611 mètres cubes.

2 tours de Gay-Lussac de $3^m,30$ de diamètre et $12^m,50$ de hauteur.

3° Chambres tangentielles de Meyer modifiées par Niedenführ :

1^{er} Glover, $3^m \times 3^m \times 9^m,90$.

2° Glover, $3^m \times 3^m \times 7^m,80$.

2 chambres cylindriques de $11^m,50$ de diamètre et $12^m,80$ de hauteur (volume 1329 mètres cubes).

3 tours à plateaux de $68^m^3,75$.

Volume total des chambres et tours à plateaux : 2865 mètres cubes.

1 Gay-Lussac de 3 mètres de diamètre et 12 mètres de hauteur.

1 Gay-Lussac de 3 mètres de diamètre et 15 mètres de hauteur.

Le ventilateur est placé entre les 2 Glover.

La production varie de 9 à $11^k,5$ d'acide à 50° B. par mètre cube, soit en acide à 66° : $5^k,6$ à $7^k,2$.

4° Installation système Niedenführ projetée pour 80 000 kilogrammes d'acide à 50° B. par 24 heures.

Les fours à pyrites sont au nombre de 44, chacun à 7 étages, présentant ensemble une surface de grillage de 20 mètres carrés. Ils sont placés au-dessous du sol de l'usine de telle façon que la trémie de chargement se trouve au niveau de la plate forme des wagons amenant la pyrite.

L'introduction de celle-ci peut donc se faire par simple déplacement dans un plan horizontal.

Les résidus de pyrite qui se trouvent sur l'étage le plus bas des fours tombent directement dans des wagonnets qui se meuvent dans un canal disposé au-dessous des fours.

Un ascenseur soulève les wagonnets au niveau d'un silo placé à une hauteur assez grande pour que les cendres de pyrites puissent être jetées directement dans les wagons qui doivent les emporter.

Les gaz de grillage sont réunis dans un même canal, traversent de grandes chambres à poussières, puis arrivent à la première tour de Glover où ils se refroidissent et concentrent l'acide des chambres. Un tuyau de 70 centimètres de diamètre les amène au ventilateur qui est placé au-dessous des chambres de plomb. Le ventilateur refoule les gaz par une conduite d'égale diamètre dans la deuxième tour de Glover où s'effectue la dénitrification de l'acide des Gay-Lussac.

Les gaz pénètrent alors dans le plafond de la première chambre par deux ouvertures de 60 centimètres de diamètre, ils la quittent à 1 mètre environ au-dessus de la cuvette et pénètrent dans la chambre suivante par sa partie supérieure. Les chambres suivantes sont reliées ensemble de la même façon par des tubes de 65 centimètres.

L'installation comprend 6 chambres ayant 6 mètres de largeur, 14^m,20 de longueur et 14 mètres de hauteur.

Ces chambres ont la forme d'une tour et les gaz s'y dirigent de haut en bas.

En sortant de la sixième chambre, les gaz passent dans une tour à plateau de Lunge mesurant 4 mètres de largeur, 4 mètres de longueur et 8^m,50 de hauteur. Les gaz

résiduels ayant été séchés par passage dans la tour de Lunge sont refroidis par circulation dans un réfrigérant et après avoir traversé les 2 tours de Gay-Lussac, ils s'échappent dans l'atmosphère. Un dispositif convenable permet de régler à volonté la vitesse de sortie.

5° Système Meyer. — D'après Meyer, un système de chambres de plomb moderne doit comprendre une chambre tangentielle presque aussi haute que large (10 mètres de haut et 11 mètres de large, par exemple) garnie intérieurement de tuyaux ou circule de l'eau pour la réfrigération.

Le tube tangentiel porte en son centre un tuyau d'alimentation de vapeur, un second tuyau identique, à dégagement tangentiel, débouche, un peu plus bas, de la paroi opposée : On maintient dans la chambre l'acide à 50° B environ. Pour le concentrer, on emploie, soit le nouveau procédé de Zanner, soit 2 tours de Glover. Après la chambre tangentielle, on monte deux tours à plateaux dans lesquelles on fait ruisseler de l'acide dilué. L'acide qui s'y forme est dirigé avec l'acide sulfurique nitreux dans le Glover.

C'est dans ces tours à plateaux que l'on ajoute l'acide azotique. Enfin à la suite se trouvent 2 Gay-Lussac, l'un à plateaux, le 2° à coke.

A volume égal, les frais d'établissement sont moindres pour les chambres tangentielles que pour les chambres ordinaires.

La disposition en hauteur étant plus avantageuse ¹.

Frais d'établissement. — Les frais d'installation du

¹ TH. MEYER, p. 538. *Mon-Scient.*

système de chambres qui vient d'être décrit sont calculés par Luty de la façon suivante :

1 800 mètres carrés de terrain à 25 fr.	45 000 francs
Bâtiments divers	95 000 »
Machinerie	22 000 »
Fours à pyrites, ascenseur, silo, etc .	90 000 - »
Chambres de plomb et tours diverses.	145 000 »
Total.	<u>397 000 francs</u>

Si l'on compte l'amortissement des appareils et bâtiments à 7,5 %, l'intérêt du terrain et du capital engagé à 5 %, la somme annuelle à compter de ce fait est 46 500 francs répartie sur une production de 80 000 kilogrammes d'acide à 50° B par jour ou 50 000 kilogrammes d'acide à 66°.

Les frais rapportés à 100 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° sont de 25 centimes 8.

Le prix d'achat des pyrites nécessaires à 100 kilogrammes d'acide sulfurique est de 1^{fr},60 et la valeur de l'acide azotique consommé est de 27 centimes.

L'installation exige environ 16 chevaux-vapeur pour le ventilateur et les mouvements d'acide.

En comptant le cheval heure à 5 centimes, il en résulte que la dépense journalière de ce fait est de 19^{fr},20 soit 0^{fr},864 pour 100 kilogrammes d'acide concentré.

La main d'œuvre comprend :

16 hommes par 24 heures pour le service des fours à pyrites.

4 hommes pour le chargement des trémies et l'enlèvement des résidus.

4 hommes pour la machinerie et la surveillance des chambres soit au total 24 hommes.

Avec un salaire moyen de 3^{fr},75, les frais s'élèvent à

90 francs par jour soit 0^{fr},18 pour 100 kilogrammes d'acide à 66°.

Enfin en comptant 15 000 francs de dépenses annuelles pour réparation, il faudra ajouter 0^{fr},866.

Le prix de revient de 100 kilogrammes d'acide sulfurique, frais généraux non compris, s'établit comme il suit :

Prix de la pyrite	0,60
Consommation d'acide azotique	0,27
Force motrice.	0,0384
Main-d'œuvre	0,180
Réparations	0,0866
Amortissement et intérêts	0,2580

Prix de revient des 100 kilogr. d'acide. 2,433

Ce prix est inférieur de 17 % à celui établi en 1902 (2^{fr},911) par le même auteur¹.

Il faut ajouter à cela les frais de concentration. Ce qui met le prix des 100 kilogrammes d'acide à 66° à 2^{fr},75.

§ 9. — IMPURETÉS DE L'ACIDE SULFURIQUE DES CHAMBRES ET PURIFICATION

L'acide provenant des chambres contient diverses impuretés. Les unes proviennent des pyrites ou des blendes ; ce sont l'arsenic, l'antimoine, le sélénium, le thallium, le fer, le zinc, le cuivre.

Les autres proviennent des matériaux employés dans la construction des appareils et des réactifs utilisés. Ce sont l'acide nitrosulfonique et autres composés nitrés, le plomb, l'aluminium, le calcium. Pour certains usages

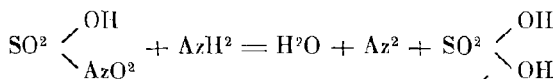
¹ LURY (F.). *Mon. Scientif.*, t. XVI, p. 433-1902.

tels que la fabrication des superphosphates, ou celle du sulfate de soude l'acide n'a pas besoin d'être purifié. Les impuretés insolubles et qui se trouvent simplement en suspension telles que le sulfate de plomb et une partie du sélénium peuvent être éliminées en majeure partie par un repos suffisamment prolongé.

Les impuretés les plus gênantes sont les composés nitrés, l'arsenic et quelquefois le sélénium.

L'acide nitrosulfonique est nuisible parce que pendant la concentration, il attaque les appareils de plomb et ceux de platine.

On le détruit en ajoutant un peu de sulfate d'ammoniaque qui donne naissance à de l'azote et de l'eau :



L'arsenic se trouve dans tous les acides préparés avec les pyrites ou les blends. L'emploi de chambres à poussières placées à la suite des fours diminue la proportion d'arsenic mais ne le supprime pas.

Hjelt en opérant sur des pyrites d'Espagne très arsenicales contenant 0,91 % d'arsenic (en As^2O^3), dont 0,19 se retrouvait dans le produit grillé, a constaté la répartition suivante :

Glover	0,331	$\frac{0}{0}$
Chambres	0,202	$\frac{0}{0}$
Gay-Lussac	0,341	

Dans le Glover et dans les chambres il se trouve à l'état d'anhydride arsénieux.

Dans le Gay-Lussac, où il y a excès de produits nitreux, il s'y trouve à l'état d'anhydride arsénique.

On a trouvé dans l'acide sulfurique de la première chambre jusqu'à 0,16 % d'arsenic.

Or, pour la fabrication de certains produits alimentaires tels que le glucose, pour la fabrication des couleurs et des parfums employés pour les sirops et les bonbons, pour certains produits pharmaceutiques, et enfin pour les accumulateurs il faut de l'acide exempt d'arsenic.

D'après Niedenführ on pourrait obtenir de l'acide incolore et non arsenical en filtrant les gaz de grillage à travers des caisses à coke.

Le meilleur moyen pour obtenir de l'acide pur est de le préparer au moyen du soufre ou par le procédé de contact.

On peut cependant éliminer la majeure partie de l'arsenic de l'acide impur au moyen de l'hydrogène sulfuré.

L'acide, qui doit être dilué à 46° B, est chauffé à la température de 75° et l'on y fait arriver par un double fond perforé l'hydrogène sulfuré pendant 6 heures, puis on filtre sur de l'amiant. La proportion d'anhydride arsénieux peut être ainsi réduite de 0,11 % à 0,003.

On peut aussi se servir d'une tourelle analogue à la tour de Glover, mais plus petite, dans laquelle on fait ruisseler l'acide à purifier, tandis que l'hydrogène sulfuré arrive par la partie inférieure.

Pour préparer l'hydrogène sulfuré nécessaire à cette opération, on applique en grand le procédé des laboratoires, c'est-à-dire que l'on place dans une cuve en bois doublée de plomb, du monosulfure de fer FeS et l'on met en communication cette cuve avec une autre semblable contenant de l'acide des chambres.

Au lieu d'employer un courant de gaz hydrogène sul-

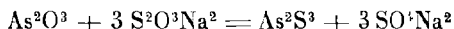
finé, on peut produire ce corps au sein même de l'acide à traiter.

On a recours dans ce cas au sulfure de baryum ou au sulfure de calcium.

Il se précipite du sulfate de baryum ou de calcium et du sulfure d'arsenic.

Le sulfure de calcium s'emploie sous forme de solution concentrée que l'on prépare en chauffant dans un autoclave, de l'eau du soufre et de la chaux.

Enfin, on peut aussi faire usage d'hyposulfite de sodium.



En chauffant l'acide vers 80°, le précipité se rassemble plus facilement.

L'hydrogène sulfuré a l'avantage d'être plus économique et d'éliminer outre l'arsenic, le plomb, le cuivre et le sélénium.

Le sélénium se trouve en quantités plus ou moins grandes (85 grammes par tonne en moyenne), dans la plupart des pyrites et l'acide sulfurique brut en est rarement exempt.

C'est une impureté assez gênante parce qu'il colore l'acide en rose et qu'il est quelquefois nuisible pour certaines applications.

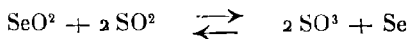
Une partie du sélénium, 20 % au plus, est retenu dans les chambres à poussières et le Glover, mais la majeure partie pénètre dans les chambres.

L'acide du Glover contient le sélénium en partie à l'état de sélénium rouge qui se dépose par refroidissement ou par dilution et en partie à l'état d'anhydride sélénieux¹.

¹ LITTMANN, p. 1039.

Il y a d'autant moins d'anhydride sélénieux et plus de Se libre, que la dénitrification a été plus complète.

Lorsqu'il y a excès d'anhydride sulfureux on a :



Mais la réaction est reversible et il restera toujours un peu de SeO^2 en présence de Se.

Au contraire, en présence de dérivés nitrés la réduction de l'anhydride sélénieux par l'anhydride sulfureux ne se fait pas et tout le sélénium reste à l'état d'anhydride sélénieux.

Le sélénium est oxydé partout où il y a formation d'acide nitrososulfurique.

Comme on ne trouve presque pas de sélénium, ni d'anhydride sélénieux dans les chambres à poussières, Littmann a été amené à penser que ce métalloïde devait se trouver dans les gaz de grillage à l'état d'oxyde instable et volatil SeO .

Ce composé serait réduit à l'état de Se, ou oxydé à l'état de SeO^2 suivant qu'il y aurait excès d'anhydride sulfureux ou de gaz nitreux.

Le Se forme avec l'anhydride sulfurique une combinaison SeSO^3 qui se dissout en vert dans l'acide sulfurique. Cette coloration se produit quelquefois pendant la concentration de l'acide riche en sélénium.

On peut rechercher et même doser colorimétriquement le sélénium, en ajoutant à l'acide du chlorure stanneux qui réduit l'anhydride sélénieux en donnant du sélénium rouge.

La teneur de l'acide des chambres en sélénium total varie de 0,0067 à 0,0273 %.

On peut éliminer le sélénium rouge en suspension dans

l'acide par addition de charbon de bois qui le précipite mécaniquement. Quant à l'anhydride sélénieux on le précipite par l'hydrogène sulfuré en même temps que l'arsenic.

L'acide qui s'écoule du Glover est souvent coloré en rouge. On peut faire disparaître cette coloration, en faisant traverser l'acide par un rapide courant d'air.

Le sélénium libre, qui se trouve à un état de grande division, s'oxyde et se transforme en anhydride sélénieux qui est incolore.

Blanchiment de l'acide sulfurique. — L'acide des chambres est parfois coloré en brun par des matières organiques. Cela se produit surtout lors de la mise en marche.

On peut d'après Le Roy faire disparaître cette coloration en ajoutant pour 100 kilogrammes d'acide chauffés à 50°-60°, 0^{gr},05 à 1 gramme de permanganate de potassium.

Boues des chambres de plomb. — Dans les cuvettes des chambres de plomb s'accumulent diverses substances insolubles qui constituent les dépôts ou boues.

Ces boues préservent un peu le plomb de la cuvette, de l'attaque par les acides.

Elles sont formées surtout de sulfate de plomb.

Elles contiennent en outre du sélénium, du thallium et parfois des traces de tellure.

Sélénium. — C'est dans les boues que se trouve la majeure partie du sélénium des pyrites.

C'est dans les boues de la fabrique de Gripsholm qui

brûlait le soufre des pyrites de Fahlun (Suède) que Berzelius découvrit, en 1817, le sélénium.

Pour extraire ce métalloïde, on lave les boues à l'eau, puis on traite le résidu par l'eau régale.

La solution acide est chauffée avec de l'acide sulfurique qui chasse l'acide azotique et l'acide chlorhydrique en excès.

On reprend par l'eau le résidu, et l'on traite la solution ainsi obtenue, qui contient le sélénium à l'état d'acide sélénieux, par le sulfite d'ammonium ajouté par petites portions.

L'anhydride sulfureux ainsi produit réduit l'acide sélénieux à l'état de sélénium libre qui se précipite et que l'on sépare par filtration.

Thallium. — C'est en voulant extraire le sélénium des dépôts des fabriques de Saxe que Crookes découvrit en 1861, le thallium. En examinant ces dépôts au spectroscope il y constata la présence d'une raie verte ne correspondant à aucun des éléments connus.

L'année suivante Lamy, ignorant les recherches de Crookes, fit la même découverte à l'usine Kuhlmann, de Lille.

Le thallium a été trouvé dans les pyrites d'Alais, d'Espagne, de Belgique.

Il se dépose surtout dans les chambres à poussières.

Ces poussières en renferment de 0,1 à 0,5 %.

On les traite par l'acide sulfurique pour transformer le sulfate basique de thallium qui est insoluble, en sulfate acide soluble SO^4TIII .

Dans la solution obtenue, on précipite l'arsenic par l'hydrogène sulfuré et le thallium par le chlorure de sodium ou l'acide chlorhydrique.

Le chlorure de thallium est redissous par l'acide sulfurique et précipité à nouveau par l'acide chlorhydrique.

On le traite ensuite par des lames de zinc qui précipitent le métal. Celui-ci est lavé à l'eau bouillie, essoré et fondu à 290° et coulé dans des moules en papier.

Pour l'avoir plus pur on le fond dans un courant d'hydrogène et on le conserve dans l'eau bouillie ou mieux dans une solution de sulfate de zinc.



CHAPITRE IV

CONCENTRATION DE L'ACIDE SULFURIQUE

Diverses industries, telles que celles de l'acide azotique fumant, des matières colorantes artificielles, des explosifs, du pétrole, etc., ont besoin d'acide sulfurique plus concentré que celui des chambres et même que celui de la tour de Glover.

Cette concentration se fait par l'action de la chaleur.

Lorsqu'on chauffe de l'acide sulfurique des chambres, il perd de l'eau tandis que son point d'ébullition s'élève progressivement jusqu'à 325°, température à laquelle distille le composé $\text{SO}_3\text{H}^2 + \frac{1}{12} \text{H}^2\text{O}$.

Pendant cette concentration, il ne se dégage de l'eau pure, qu'au début, jusqu'à la densité de 55° Baumé; mais au-delà, les vapeurs condensées sont acides. A partir de ce moment l'acide sulfurique a une tension de vapeur appréciable.

La concentration ne peut se faire dans le plomb, au-delà de la densité de 62° Baumé, car le métal serait attaqué.

L'opération a donc lieu en deux phases :

1° Concentration dans des récipients en plomb jusqu'à 61° Baumé.

2° Concentration de 61° à 66° Baumé, dans des appareils en verre, en porcelaine, en grès, en platine, en or, en lave ou en fonte.

La concentration à 61° Baumé se fait ordinairement dans une série de 4 ou 6 bacs en plomb communiquant par des siphons indésamorçables ou bien par des troppleins prenant l'acide au fond de l'un pour le déverser à la surface du suivant.

Sous ces bacs circulent les gaz chauds provenant d'un foyer, ou la chaleur perdue des appareils en porcelaine.

Il est avantageux aussi d'utiliser pour ce chauffage les gaz de grillage avant leur arrivée au Glover.

La concentration de 60° à 66° se fait dans des appareils moins attaquables.

§ 1. — APPAREILS EN VERRE

Les appareils en verre, que l'on emploie encore en Angleterre où le combustible est d'un prix peu élevé, sont constitués par des cornues chauffées au bain de sable et disposées en deux rangées parallèles dans un four de galère. Le procédé a été rendu continu et le chauffage au charbon a été remplacé par le chauffage au gaz, par MM. Chance frères, d'Oldbury.

En France, ces cornues ne sont employées que pour préparer l'acide pur pour laboratoires.

§ 2. — CAPSULES DE PORCELAINE

Les appareils en porcelaine sont constitués par une série de capsules disposées en cascades et chauffées au bain de sable par 1 ou mieux par 3 foyers.

Le premier appareil de ce genre date de 1890 et est dû à M. Négrier.

Les capsules, en porcelaine de Limoges, sont munies de becs et ont en général une capacité de 5 litres. Leur prix est de 5 francs. Elles sont disposées en 2 cascades parallèles, comprenant chacune 18 capsules, par exemple. L'acide à 60° venant des bacs en plomb s'écoule dans la capsule supérieure et successivement dans les suivantes, par les trop-pleins.

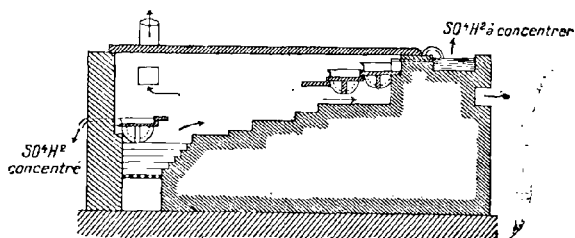


Fig. 38. — Appareil Négrier.

L'appareil est clos par des dalles en grès ou en lave et les vapeurs qui s'échappent sont condensées dans un serpentin en plomb refroidi par de l'eau.

Un appareil de 36 capsules peut produire 4 000 à 4 500 kilogrammes d'acide à 66° par jour.

En France, on fait parfois l'évaporation à l'air libre.

M. Pierron a eu des renseignements très favorables sur l'appareil Benker.

Le chauffage y est fait par plusieurs petits foyers, et les capsules sont enduites d'une couche mince d'un mastic spécial, qui les protège.

L'emploi de plusieurs foyers donne un chauffage plus régulier et diminue la dépense de capsules.

Un appareil pouvant produire journellement 4 500 ki-

logrammes d'acide à 66° coûte 10 000 francs et les capsules situées dans une chambre close, formée par des pierres en lave de Volvic cassent très rarement.

La dépense en combustible serait de 15 % pour l'acide à 66° Baumé.

§ 3. — APPAREILS EN PLATINE

Les appareils en platine ont été pendant longtemps les plus employés.

Le platine présente l'avantage de consommer peu de combustible, grâce à sa conductibilité. Mais il a le grave inconvénient d'être très cher.

Depuis 30 ans son prix augmente d'une façon continue et, il y a peu de temps, il était de 6 francs le gramme.

Il immobilise donc un capital très important. De plus, l'usure n'est pas négligeable.

Le fond des alambics devient assez rapidement cassant par suite de l'action combinée du soufre, du silicium et du carbone.

D'après Scheurer-Kestner¹, chaque tonne d'acide concentré à 99,5 % dissout 9 grammes de platine. C'est surtout l'acide chargé de produits nitreux qui attaque le platine; il suffit de 0^{sr},1 d'acide nitreux par litre, pour rendre l'attaque bien plus active.

Delépine² a signalé une attaque du platine plus élevée et, d'après lui, l'acide azotique n'influerait pas sur la vitesse d'attaque.

¹ SCHEURER-KESTNER. C. R., t. LXXXVI, 1878, p. 1082.

² DELEPINE. C. R., t. CLXI, 1905, p. 866 et p. 1013.

Quennessen ¹ a repris la question. Il a chauffé des lames de platine avec de l'acide sulfurique, en tube scellé, en présence et en l'absence d'oxygène.

C'est l'oxygène de l'air qui intervient comme agent oxydant.

En l'absence d'air et avec des acides concentrés c'est l'anhydride sulfurique dissout dans l'acide sulfurique qui fournit l'oxygène nécessaire.

Par un chauffage de 9 heures à 400°, l'attaque a été de 0^{sr},124 par décimètre carré et par heure, avec le platine commercial.

Avec le platine pur, l'attaque n'est que de 0,0227 par décimètre-heure.

Les appareils employés au début étaient entièrement en platine.

Un appareil produisant 7 250 kilogrammes d'acide à 66° par 24 heures, pesait 80 kilogrammes.

On chercha donc à réduire le poids du métal précieux et aussi sa surface d'attaque.

C'est ce que réalise l'appareil de MM. Faure et Kessler, de Clermont-Ferrand.

Appareil Faure et Kessler. — Cet appareil se compose d'une cuvette en platine très basse, recouverte d'une cloche autour de laquelle circule de l'eau froide.

Les bords de cette cloche reposent dans une rigole circulaire en plomb, munie d'un trop-plein.

Les acides faibles qui se condensent et s'écoulent le long des parois de la cloche forment fermeture hydraulique avant de s'écouler au dehors.

¹ QUENNESSEN. *Mon. Scient.* 1906, p. 570, t. XX.

Enfin les vapeurs non condensées s'échappent par le sommet de la cloche et se rendent dans un condenseur.

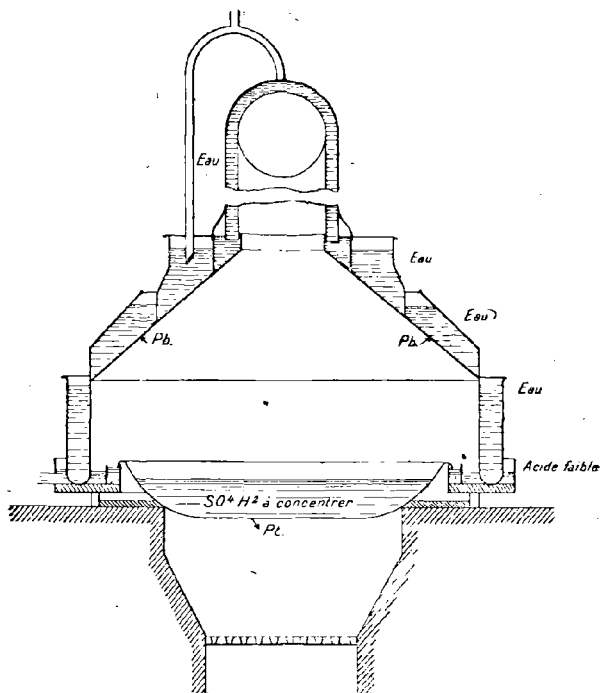


Fig. 39. — Appareil de Faure et Kessler.

L'alimentation de la cuvette en acide] se fait par un tuyau qui traverse la cloche. La] consommation de combustible est de 12 à 15 % du poids de l'acide à 65° produit.

Cet appareil a permis de réduire l'attaque du platine à $0^{\text{gr}},1$ et $0^{\text{gr}},15$ par tonne.

Pour remédier à l'influence de la suie et de la silice provenant du foyer, on installe, notamment en Amérique, des appareils chauffés au pétrole brut ou à l'huile minérale redistillée, pulvérisés par un jet de vapeur surchauffée¹.

Emploi de l'or. — L'or est actuellement moins cher que le platine, il est 10 fois plus résistant que celui-ci à l'action de l'acide bouillant; aussi a-t-on proposé l'emploi du platine doré, mais la difficulté était de fixer sur le platine une couche d'or suffisamment mince et solide.

M. Heracus, de Berlin, a réalisé depuis quelques années un revêtement durable en accolant les deux métaux à la température de fusion de l'or, puis laminant le tout.

L'épaisseur de la couche d'or est de $1/10$ de millimètre pour la cuvette et $1/40$ pour le dôme.

D'après M. Haller², en fabricant de l'acide à 97-98 $\%$, l'usure est de $0^{\text{gr}},1$ par tonne d'acide produit, tandis qu'avec le platine elle est de 1 gramme.

On a proposé également de dorer *le cuivre*, mais comme la pellicule d'or présente une certaine porosité, les appareils sont rapidement hors d'usage.

Quant au *platine iridié* à 10 $\%$ d'iridium qui est bien moins attaqué, on a dû l'abandonner parce qu'il est trop cassant.

¹ HALLER, 2, p. 165 (Exposition 1900).

² A. HALLER, *loc. cit.*

§ 4. — APPAREILS EN FONTE

La fonte se comporte presque, vis à-vis des acides très concentrés, comme un métal précieux. Mais pour les acides contenant moins de 93 % de SO^2H^2 pur, l'attaque est rapide.

On emploie la fonte en Amérique pour la concentration de l'acide provenant du raffinage du pétrole.

Les appareils sont de forme basse avec chapiteau en plomb à fermeture hydraulique.

Appareil platine fonte. — Scheurer-Kestner a construit aux usines de Thann, un appareil dans lequel on concentre jusqu'à 93 % dans du platine, puis jusqu'à 98 % dans une cuve de fonte dont les bords sont protégés contre l'acide faible provenant de la condensation, par une garniture de platine.

Le poids de la fonte est de 220 kilogrammes.

L'attaque est de 10 grammes par 100 kilogrammes d'acide et le prix de 650 francs.

On peut y concentrer 141 tonnes d'acide à 97-98 %, à raison de 5 tonnes par jour. L'alimentation est continue.

La consommation de combustible est assez élevée, avec la fonte, en raison de l'épaisseur des parois et de la résistance que les croûtes de sulfate de fer apportent à la chaleur.

Il faut compter, d'après Lunge, une consommation moyenne de 28 à 30 kilogrammes par 100 kilogrammes d'acide.

L'émaillage de la fonte n'a pas donné jusqu'à présent de bons résultats.

§ 5. — APPAREIL KESSLER EN LAVE DE VOLVIC

M. Kessler de Clermont-Ferrand a imaginé un appareil très ingénieux de concentration par les gaz chauds provenant d'un foyer.

Son appareil, qui est de plus en plus répandu aujourd'hui, se compose d'une auge en lave divisée par des cloisons verticales qui forcent les gaz chauds à raser la surface du liquide, de façon à activer l'évaporation.

Les gaz, chargés de vapeur d'eau et d'un peu d'acide sulfurique, se rendent dans un cylindre situé au-dessus, contenant des cloisons horizontales percées d'ouvertures. Ces ouvertures sont recouvertes de calottes de barbotage. Cette disposition est donc analogue à celle des colonnes distillatoires de Savalle.

Les gaz abandonnent sur les plateaux un mélange d'eau et d'acide sulfurique et les dernières vapeurs sont condensées dans une caisse remplie de coke.

L'appareil Kessler permet de concentrer l'acide jusqu'à son maximum de densité à des températures relativement basses. On peut ne pas dépasser 170° C. car l'atmosphère qui se trouve au-dessus de l'acide, se renouvelant sans cesse, entraîne la vapeur d'eau et, il suffit que celle-ci ait une certaine tension de vapeur pour que l'acide se concentre sans qu'il soit nécessaire d'atteindre la température d'ébullition qui est de 328° pour l'acide concentré.

La consommation de combustible est ainsi considérablement réduite. On peut, en outre, utiliser les gaz sortant d'un appareil contenant un acide arrivé presque à la concentration maxima, à chauffer d'autres appareils renfermant des acides de moins en moins concentrés.

On arrive ainsi à ne laisser échapper les gaz qu'à une température de 85° environ. En faisant circuler les acides

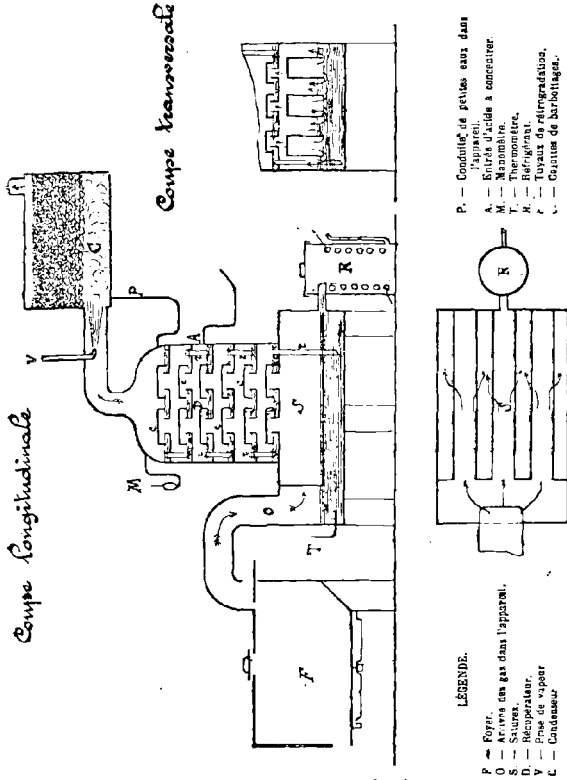


Fig. 40. — Appareil Kessler en lave de Volvic.

entrant et sortant dans un échangeur de températures, on arrive à utiliser très bien la chaleur.

Les détails qui suivent sont empruntés en grande partie à un article de M. Gerber ¹.

La condensation des acides entraînés se fait au moyen d'une simple filtration de vapeur et ne nécessite aucun refroidissement artificiel. Elle est si complète que les gaz filtrés peuvent être sans inconvénients répandus dans l'atmosphère.

Les acides faibles ainsi condensés rentrent encore chauds dans l'appareil.

Celui-ci se compose de deux parties principales l'une, à laquelle l'inventeur donne le nom de saturer, parce que les gaz s'y trouvent dès leur premier contact saturés par les vapeurs dégagées de ce dernier et, par suite, s'y refroidissent et ne risquent plus alors de détériorer l'appareil.

Le saturer S est constitué par une grande auge rectangulaire, en matériaux inattaquables par l'acide concentré et chaud (pierre de Volvic, pierre ponce, grès) reliés avec un ciment également résistant à l'acide ; cette auge est divisée par une série de cloisons parallèles en compartiments dont les uns, *q*, reçoivent les gaz, arrivant en O par un tuyau de fonte ; ces gaz passent ensuite dans les canaux *q'q'* en soulevant ou rasant la couche d'acide qui occupe le fond du saturer et montent dans le récupérateur D.

Celui-ci est superposé directement ou latéralement au saturer dont il reçoit les gaz et auquel retournent les acides faibles condensés.

Il se compose d'une série de cases horizontales superposées, percées d'ouvertures recouvertes par des sortes de

¹ GERBER. *Moniteur Scientifique*, 4^e série, t. VII, p. 366.

calottes qui forcent les gaz à barboter à travers le liquide acide qui s'est condensé sur les plateaux.

Avec ce dispositif qui, comme je l'ai dit, rappelle les colonnes distillatoires de Savalle, l'échange de chaleur entre les gaz et l'acide se fait très rapidement.

Ainsi, la température des gaz qui est de 500° environ dans les canaux d'arrivée *q* n'est plus, après un premier barbotage dans l'acide, que de 200° environ, dans les canaux *q'*.

Elle est en moyenne de 130°, dans le premier plateau du récupérateur, de 115° dans le second, de 100° dans le troisième, enfin de 75° à 85° dans le plateau supérieur.

En général, on fait les 3 plateaux du bas en grès et celui du dessus où l'acide est moins concentré et moins chaud en plomb.

Les gaz au sortir du récupérateur passent à travers du coke fin placé dans la caisse C.

L'acide entraîné se dépose sur le charbon et retourne au récupérateur sur le plateau supérieur. Il descend de plateau en plateau en se concentrant.

Il n'y a donc plus d'acides faibles.

L'acide concentré chaud s'écoule du saturex par un tube de porcelaine et se rend dans un échangeur de température où il se refroidit et cède sa chaleur à l'acide à concentrer. Celui-ci pénètre ensuite dans le récupérateur en A.

Pour faire circuler les gaz chauds, on produit une aspiration à l'extrémité du récupérateur, par une injection de vapeur.

L'inventeur pense qu'on pourrait employer comme gaz chauds les gaz d'un four à chaux, à coke, à briques ou d'un haut fourneau. La dépense d'évaporation serait réduite aux frais d'amortissement et d'entretien.

M. Kessler indique comme consommation de son appareil 8 à 10 kilogrammes de coke ou 5 à 8 kilogrammes de houille pour 100 kilogrammes d'acide à 66° produit.

Cet appareil est très pratique et donne d'excellents résultats.

Il est actuellement très répandu en France, aux Etats-Unis, en Angleterre, en Allemagne, en Autriche, en Russie et jusqu'au Transvaal¹.

§ 6. — PROCÉDÉS DIVERS

Gaillard² prit un brevet pour un procédé de concentration consistant à pulvériser l'acide dans une chambre traversée par des gaz chauds.

Le procédé Zanner qui utilise la chaleur produite par le grillage pour concentrer l'acide consiste à installer, sur des supports, dans le canal reliant des fours à pyrite au premier Glover, des capsules en fonte, doublées intérieurement de plaque de poterie, dans lesquelles on place l'acide des chambres.

On évite que le produit ne soit souillé par les poussières entraînées, en couvrant les appareils de façon à permettre cependant le dégagement de la vapeur d'eau.

En établissant un carneau de réserve, on peut accéder aux appareils de concentration sans gêner la marche des fours.

Zanner produit dans un système de chambres de plomb 2 500 kilogrammes d'acide à 93-94 % par 24 heures ou même de l'acide plus concentré.

¹ A. HALLER, 2, p. 166.

² Brevet français n° 359442, 14 novembre 1905.

Les appareils de Zanner sont installés dans deux fabriques allemandes et dans une fabrique belge. Suivant le minéral de soufre, la production par mètre carré de surface des chaudières oscille entre 1 500 et 2 400 kilogrammes d'acide commercial à 66° Bé. En traversant le canal de concentration, les gaz se refroidissent de 450° à 440°. L'installation est peu coûteuse, mais doit être renouvelée tous les ans.

Les autres procédés de concentration n'ont qu'un intérêt historique.

M. Lunge préconisa la congélation au moyen de l'ammoniac ou de l'anhydride sulfureux liquéfiés. On amorçait la réaction au moyen d'un cristal obtenu antérieurement. Le procédé était trop coûteux et ne devint pas réellement industriel.

Il en est de même du procédé de Blount qui consiste à concentrer l'acide en y plongeant un fil de platine traversé par un courant alternatif.

CHAPITRE V

PROCÉDÉ DE CONTACT

§ 1. GÉNÉRALITÉS ET HISTORIQUE

Le procédé de contact repose sur la combinaison de l'anhydride sulfureux avec l'oxygène et donne de l'anhydride sulfurique que l'on peut transformer par hydratation en acide sulfurique fumant ou en acide ordinaire.

La combinaison de l'anhydride sulfureux avec l'oxygène, qui est *exothermique*, c'est-à-dire formée avec dégagement de chaleur, est cependant très lente, même à chaud, et elle ne s'accélère qu'en présence de substances dites de contact ou substances catalytiques dont le rôle est encore assez mystérieux.

Ces substances dont la plus active est la mousse de platine, ne paraissent pas prendre part à la réaction, et ne semblent agir que par leur contact. Elles se retrouvent finalement inaltérées. Leur rôle est analogue à celui des diastases secrétées par les ferments, lesquelles transforment sans s'altérer elles-mêmes, des poids relativement considérables de substances, et l'on a donné aux corps tels que le platine, le cuivre et le nickel divisés le nom de ferments métalliques.

On distingue parfois la *catalyse* vraie dans laquelle la substance de contact ne forme pas de combinaison transi-

toire et la *pseudocatalyse* dans laquelle la matière employée entre elle-même provisoirement en réaction.

Dans le premier cas, il y aurait concentration des gaz au contact de la substance poreuse, par une sorte de phénomène de capillarité. Cette concentration des gaz équivaldrait à une augmentation de pression ou même à une liquéfaction, ce qui provoquerait la combinaison.

On peut aussi penser qu'il se forme des composés intermédiaires très instables qui n'ont pu être encore observés.

La fabrication de l'anhydride sulfurique par contact avec le platine est généralement considérée comme une catalyse proprement dite.

Cependant d'après L. Wöhler, il se formerait un peroxyde de platine qui réagirait avec l'anhydride sulfureux pour former SO^3 . Le platine réduit s'oxyderait de nouveau et ainsi de suite.

Il existe une certaine analogie entre le procédé de contact et celui des chambres. Dans ce dernier, les composés oxygénés de l'azote se retrouvent à peu près intégralement à la sortie des appareils et jouent le rôle d'une substance pseudo-catalytique.

Il n'est pas impossible que l'analogie entre les deux procédés ne s'accuse encore davantage lorsque l'on connaît mieux le phénomène de la catalyse.

Après le platine, la substance de contact la plus importante au point de vue industriel est le sesquioxyde de fer.

Dans la formation de l'anhydride sulfurique par contact avec le peroxyde de fer le transport d'oxygène peut se faire suivant deux modes.

Ou bien Fe^2O^3 est réduit en Fe^3O^2 par SO^2 et Fe^3O^2 oxydé par l'oxygène ; ou bien les 3 corps réagissent pour donner $\text{Fe}^2 (\text{SO}^2)^3$ qui se dissocie en Fe^2O^3 et 3SO^3 .

Historique. — C'est à Pérégrine Phillipps, fabricant de vinaigre à Bristol que l'on doit l'idée première d'appliquer à la fabrication de l'acide sulfurique les propriétés catalytiques du platine, mises en évidence par Humphry Davy. Phillipps prit un brevet en 1831.

L'année suivante, cette découverte fut confirmée par Doebereiner qui montra que lorsqu'on fait passer sur de la mousse de platine humide, un mélange de 2 volumes de gaz sulfureux et d'un volume d'oxygène, il se forme de l'acide sulfurique.

En 1833, Kuhlmann¹ fit une tentative industrielle dans son usine de Lille. Il constata que la mousse de platine perdait au bout de quelque temps, ses propriétés catalytiques.

Ensuite diverses matières furent proposées pour remplacer la mousse de platine.

Wöhler et Mahla montrèrent que les oxydes de cuivre, de fer, de chrome ont une action catalytique.

Les oxydes de cuivre et de fer sont réduits par le gaz sulfureux avec formation de protoxydes et d'acide sulfurique, puis les oxydes métalliques sont peroxydés par l'oxygène et le même cycle recommence.

Le cuivre divisé est sans influence à la température ordinaire sur le mélange gazeux, mais à chaud, il se forme d'abord de l'oxyde de cuivre, puis ensuite de l'oxyde de fer.

Plattner proposa le quartz broyé, mais l'emploi de cette matière ne donna pas de bons résultats.

En 1875, Winkler fit faire à la question un pas important et recommanda l'emploi de l'amiante platiné.

¹ A. HALLER, 2, p. 166.

Messel et Squire, en Angleterre, employèrent la ponce platinée.

Depuis cette époque de nombreuses tentatives furent faites pour rendre industrielle cette synthèse, mais elle n'entra réellement dans la pratique qu'à la suite des recherches des ingénieurs de la *Bädische Anilin und Soda Fabrik* (Fabrique badoise d'aniline et de soude) et principalement par M. Knietsch.

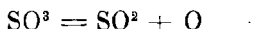
Il a donc fallu près de 60 ans pour que le procédé de Phillipps devint réellement pratique.

Ceci montre, une fois de plus, combien il faut de recherches et de tâtonnements pour qu'une découverte passe du laboratoire dans le domaine industriel.

Les deux écueils principaux auxquels se heurtèrent les chercheurs furent la réversibilité de la réaction et l'affaiblissement rapide de la matière de contact.

La réaction $\text{SO}^2 + \text{O} = \text{SO}^3$ est exothermique et dégage 32 Cal (kilog.-degré).

Or, par suite de cette production de chaleur, la température peut s'élever et donner lieu à la réaction inverse :



il faut employer un dispositif permettant de régler convenablement la température.

Il faut encore que les gaz soient exempts de poussières, car la matière catalytique s'encrasse et s'affaiblit, le contact avec le gaz devenant, de moins en moins intime.

§ 2. — PROCÉDÉ DE LA SOCIÉTÉ BADOISE

La description qui va suivre est en grande partie extraite d'une intéressante conférence faite par M. le Professeur

Haller¹ à la Société industrielle de l'Est, le 12 janvier 1901 à Nancy et de deux conférences faites par M. Knietsch, l'auteur du procédé².

La fabrication comprend principalement les opérations suivantes :

- 1° Traitement préliminaire du mélange gazeux.
- 2° Réglage de la température pendant la combinaison.
- 3° Préparation et disposition de la matière de contact dans l'appareil.
- 4° Condensation des vapeurs d'anhydride sulfurique.

I. **Purification des gaz.** — On sait que les gaz, provenant du grillage des pyrites, ou des blends renferment diverses impuretés que j'ai signalées à propos du procédé des chambres ; ce sont le fer, le zinc, le plomb, le cuivre, le thallium, le sélénium, le tellure, l'arsenic, l'antimoine, le phosphore auxquelles j'ajouterai le bismuth, le mercure et le manganèse. Le mercure est, en général, en si faible quantité qu'il ne peut être décelé par les procédés ordinaires et qu'il faut traiter la masse de contact, qui a servi pendant quelque temps et où il s'est accumulé, pour le mettre en évidence.

Des expériences de laboratoire montrèrent que le gaz de grillage purifié par un long trajet à travers un tuyau de plomb, par des lavages à l'acide sulfurique concentré et par des filtrations à travers du coke ou de l'amianté affaiblissait rapidement la masse de contact. On s'aperçut alors que, parmi les impuretés, certaines avaient une in-

¹ A. KALLER, 2, p. 166.

² KNIETSCH, p. 292.

fluence particulièrement nuisible. Ce sont l'arsenic et le mercure.

On rangea d'abord le phosphore parmi ces dernières, mais une étude plus approfondie montra qu'il devait surtout son action à sa teneur en arsenic.

L'influence de l'arsenic est telle qu'il suffit d'une teneur de 1 à 2 % dans la masse pour que celle-ci devienne inactive.

Les vapeurs blanches non condensées d'anhydride sulfurique renferment de l'arsenic.

Dans d'autres expériences, les gaz ayant été reconnus totalement exempts d'arsenic, la masse de contact s'affaiblit néanmoins et on y trouva de l'arsenic.

Ce métalloïde provenait de l'attaque du tube de fer, servant au refroidissement des gaz, par l'acide sulfurique condensé, attaque qui fournissait de petites quantités d'hydrogène arsénié.

La nécessité de purifier les gaz avant la catalyse a fait adopter presque partout les fours mécaniques. On peut pour la même raison, placer le ventilateur à la suite des fours, position favorable au bon travail de ceux-ci¹.

Pour effectuer la purification, on lance un jet d'air ou de gaz déjà purifié ; puis un jet de vapeur dans les gaz chauds, au moment de leur sortie des fours à pyrites. Cette opération a pour effet de brasser la masse gazeuse et d'assurer une combustion parfaite du soufre et des autres matières combustibles.

L'injection de la vapeur en plusieurs fois a des effets

¹ FEIGENSON, p. 94.

très importants ; l'acide sulfurique qui existe toujours en petite quantité dans les gaz de grillage est ainsi dilué, il ne se condense plus dans le réfrigérant de fer. Il n'attaque pas non plus, en raison de sa dilution, le réfrigérant principal qui est en plomb. Les poussières se déposent et forment avec l'acide condensé une boue facile à enlever au lieu des croûtes dures qui se produisaient avant l'emploi de la vapeur.

En 1903, la Badische Anilin und soda fabrik prit un brevet¹ pour un procédé consistant à envoyer les gaz sulfureux arseniés à travers une couche d'argile granulée à haute température (350° à 400° C), ou d'autres corps poreux n'exerçant pas d'action catalytique, ou bien à travers des oxydes métalliques tels que Fe^2O^3 , CuO , Cr^2O^3 , MnO^2 , dans ce dernier cas à une température inférieure au rouge sombre.

D'après Feigensohn, le meilleur procédé de purification consiste à faire passer les gaz des fours, d'abord dans une chambre à poussières tangentielles, puis dans un ventilateur dans lequel on injecte de l'eau, comme cela se pratique pour les gaz de haut-fourneau.

Refroidissement partiel des gaz. — Après ce traitement, les gaz traversent un tuyau en fer ou en briques dans lequel ils commencent à se refroidir, puis ils s'écoulent dans un système de tuyaux en plomb qui achèvent de les refroidir à 100° environ et même au-dessous.

Le refroidissement doit être lent.

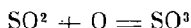
Les vapeurs d'acide sulfurique se condensent plus diffici-

¹ Brevet français 338-817. 28 nov. 1903, 4 août 1904.

lement lorsque les gaz sont rapidement refroidis que lorsqu'ils le sont lentement.

Les gaz sont aspirés dans les appareils de lavage. Ils passent dans des tours d'arrosage ou dans une série de laveurs contenant de l'eau pure ou acidulée ou une solution de bisulfite de soude, puis on les sèche avec soin dans un appareil à acide sulfurique².

II. Réglage des conditions de température pendant la combinaison. — Pour que la réaction



se produise, il faut chauffer préalablement les gaz. Or la réaction étant exothermique et dégageant pour la formation d'une molécule (70 grammes) d'anhydride sulfurique : 32,2 grandes calories, la température peut s'élever très haut, donner lieu à la réaction inverse et diminuer par conséquent le rendement.

Enfin cette élévation de température a aussi pour effet de diminuer l'activité de la masse de contact et de détériorer les appareils.

En refroidissant l'appareil, de façon à absorber tout excès de chaleur, on arrive à avoir une transformation presque intégrale de l'anhydride sulfureux mis en œuvre (96 à 98 %).

Il faut surtout éviter que les gaz chargés d'anhydride sulfurique quittent la substance catalytique au point le plus chaud ; car la réaction inverse, c'est-à-dire la décomposition de l'anhydride sulfurique formé, est d'autant plus grande que la température est plus élevée.

¹ Brevet allemand 113-933, juillet 1898.

Dans les premiers appareils construits, le refroidissement était produit par l'air.

Des études ultérieures montrèrent qu'il est possible d'utiliser les gaz de grillage, eux-mêmes, au refroidissement, la chaleur dégagée par la réaction servant à réchauffer ces gaz.

III. Préparation de l'amiante platiné. — On neutralise une solution de chlorure de platine par du carbonate de sodium et l'on ajoute le double du poids de platine de formiate de soude, sous forme de solution à $7\frac{1}{2}\%$. On plonge alors de l'amiante déchiqueté dans le liquide (40 d'amiante pour 3 de platine), puis on exprime à la presse et on laisse reposer 12 heures à 25° - 30° ; en élevant la température on formerait du chlorure platiné non réductible. On lave ensuite à l'acide chlorhydrique dilué, on sèche et l'on déchiquète à nouveau la masse.

L'amiante platiné usé est extrait à l'eau régale chaude, on évapore ensuite à sec, on reprend la masse par une solution de carbonate de soude pour précipiter le fer et on exprime.

La ponce platinée se préparerait d'une façon analogue.

La teneur en platine de l'amiante, est variable, mais ne dépasse jamais 8% .

Disposition des appareils. — Les appareils sont constitués par des tubes de fer verticaux réunis dans un massif en maçonnerie et autour desquels circule de l'air ou du gaz de grillage. Ils diffèrent un peu suivant qu'il s'agit de traiter des gaz concentrés ou dilués.

Catalyseur à refroidissement par l'air. — La figure 41 représente un appareil de ce genre. Il se compose de tubes de fer R placés dans une pièce de maçonnerie ou de fer M.

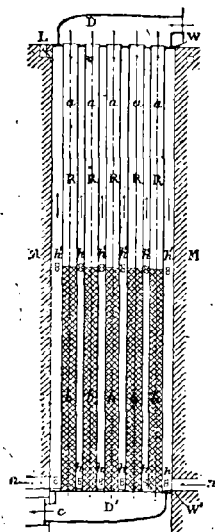


Fig. 41.
Catalyseur (d'après A. Haller).

La réaction une fois commencée, on n'a plus besoin de chauffer, si l'on travaille avec des gaz concentrés.

On règle la circulation de l'air en faisant varier l'orifice de sortie L.

Les gaz de grillage arrivent par l'orifice W dans le couvercle D, se répartissent dans les tubes, et les vapeurs d'anhydride sulfurique s'échappent par l'orifice c d'où elles se rendent aux appareils de condensation.

La moitié inférieure des tubes R est remplie d'amiante platiné. Le mélange gazeux pénètre par la partie supérieure en W.

Au début de l'opération il faut chauffer l'appareil à la température nécessaire à la réaction, par exemple, au moyen des gaz d'un gazogène. Les gaz pénètrent par le conduit n et circulent autour des tubes en h.

On remplace les gaz chauds par de l'air. Cet air s'échauffe aux dépens de la chaleur dégagée par la réaction dans la moitié inférieure des tubes, puis cède dans la moitié supérieure, une partie de cette chaleur au gaz de grillage qui descend.

La figure 42 représente un appareil pouvant être refroidi par de l'air. C'est ce qu'on fait lorsqu'on traite des gaz très concentrés dont le volume est par conséquent assez faible, desorte qu'ils ne peuvent suffire au refroidissement.

A l'aide d'un ventilateur V^{m} mû, électriquement, le courant d'air réfrigérant est soufflé sur la partie la plus chaude P de la masse catalytique, passe en S, où il refroidit le tube R et son contenu et quitte l'appareil par A ou A'.

La chaleur emportée par cet air peut être utilisée d'une manière quelconque, par exemple en s'en servant pour chauffer préalablement, dans l'appareil de chauffage H, les gaz à travailler introduits par F.

On évite ainsi la diminution de la zone de réaction P.

Quand on opère avec des gaz plus faibles, les gaz inertes absorbant une partie de la chaleur, on doit avoir recours à un chauffage auxiliaire. On chauffe l'air qui circule entre les tubes.

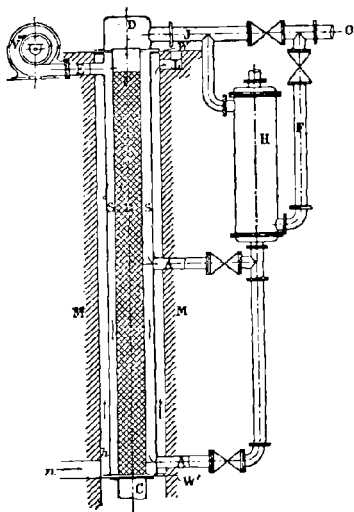


Fig. 42. — Catalyseur (d'après A. Haller).

Catalyseur à refroidissement par les gaz. — Dans

l'appareil de la figure 43, R est le tube en fer rempli d'amiante platiné, G est un réchauffeur et V V' V'' sont des ventilateurs destinés à produire les mouvements de gaz.

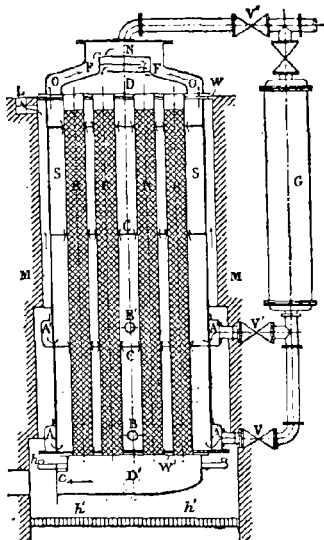


Fig. 43.—Catalyseur (d'après A. Haller).

Pour répartir uniformément les gaz venant du réchauffeur G dans l'espace S on les fait arriver en deux endroits par les chambres A et A' et par les tuyaux B B'.

Dans l'espace intertubulaire se trouvent des cloisons *c* qui forcent les gaz à passer le plus près possible de la masse catalytique pour la refroidir.

Ces gaz qui se sont ainsi chauffés passent par OF, traversent un appareil mélangeur formé de cloisons disposées en chicane et destinées à rendre homogène la température et la composition des gaz. De là ils se rendent dans l'espace D, puis dans les tubes R où a lieu la réaction. L'anhydride produit s'échappe par l'orifice *c*.

L'intensité et la température du courant réfrigérant sont convenablement réglées, suivant les indications des thermomètres se trouvant dans les différentes parties des appareils, notamment dans les couvercles D et D', jusqu'à ce que les analyses du gaz entrant et du gaz sortant donnent les meilleurs résultats pratiques.

Si la température s'élève trop on envoie une partie des gaz directement dans les tubes sans passer par le réchauffeur.

Dans l'appareil (fig. 44) les chambres de distribution du gaz sont étendues à toute la longueur des tubes.

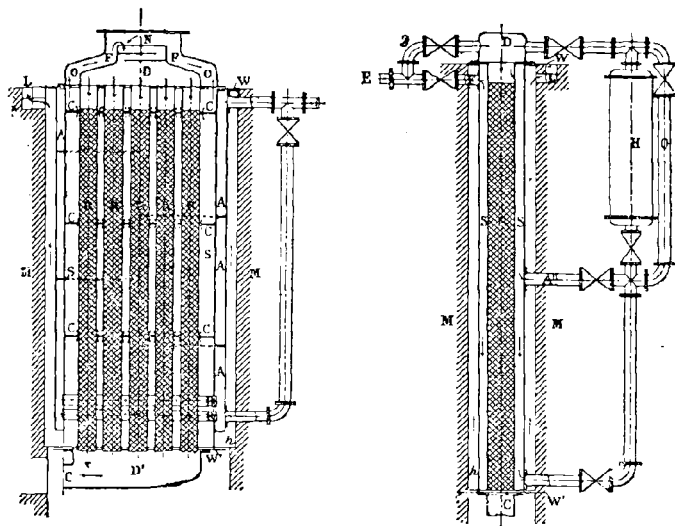


Fig. 44 et 45. — Catalyseurs (d'après A. Haller).

L'appareil (fig. 45 et 46) s'applique à des gaz concentrés. Ceux-ci arrivent par E, se rendent par F F' vers la partie la plus chaude P de la masse catalytique et descendent en S pour sortir par A et A'. De là ils passent par le conduit O ou par le réfrigérant H ou encore par tous les deux, suivant la température.

Enfin ils se rendent dans le couvercle D et de là dans les tubes à réaction.

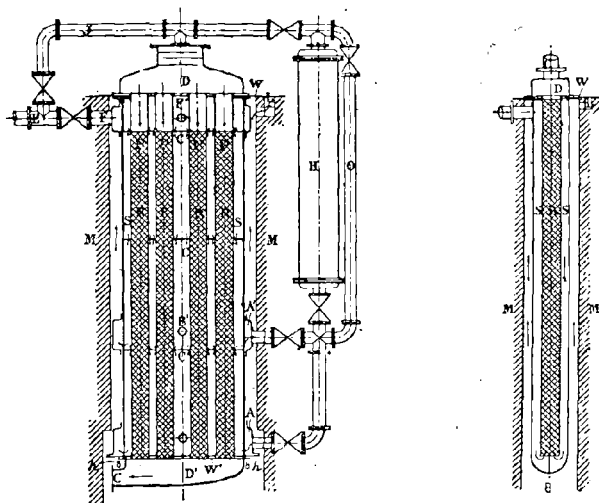


Fig. 46 et 47. — Catalyseurs (d'après A. Haller).

On peut aussi envoyer une partie des gaz de grillage directement de E en D par le conduit J. Le mélange avec les gaz ayant circulé autour des tubes se fait dans l'espace D.

Les figures 47 et 48 représentent un autre dispositif.

Dans une pièce en maçonnerie ou dans un tuyau M sont établis, dans une paroi W, un seul ou plusieurs conduits SS, dans lesquels se trouvent un ou plusieurs tubes RR contenant la masse de contact.

Dans le cas de plusieurs conduits, les tubes S débou-

chent dans un réservoir K, dans lequel se rassemblent les gaz affluents.

Ces derniers passent entre les conduites R et S, et refroidissent la masse catalytique qui se trouve à l'intérieur des tubes R.

Suivant la concentration des gaz, les tubes peuvent être chauffés par des gaz d'un gazogène circulant entre les tubes S ou bien refroidis par de l'air dont on règle la circulation en modifiant l'orifice de sortie L.

Les gaz ayant réagi quittent l'appareil par D et c.

Les diamètres (ainsi que la longueur des conduits) peuvent subir des variations dans de grandes limites.

On emploie dans certaines installations des tubes à réaction de 3 mètres de longueur et 0^m,10 de diamètre.

Disposition de l'amianté platiné dans les tubes. —

On avait cherché au début, en se basant sur les considérations théoriques d'alors, à remédier à l'influence, qu'on croyait nuisible, des gaz indifférents, en comprimant fortement les corps en réaction.

Mais cette influence est sans importance pratique d'après Knietzsch et, dans des conditions convenables, on obtient sans surpression la transformation presque totale de l'anhydride sulfuré en anhydride sulfurique.

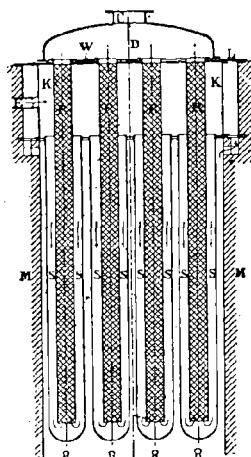


Fig. 48.
Catalyseurs (d'après A. Haller).

Ce fait a une grande importance pratique, car, pour lutter contre les chambres de plomb, il faut éviter toute complication.

Pour éviter les frais de compression on a cherché à disposer la masse catalytique de façon qu'elle offre au passage du gaz le moins de résistance possible.

On a réalisé ces conditions de la manière suivante.

Les tubes qui renferment la substance de contact, sont divisés en un grand nombre de compartiments, à l'aide de tôles perforées, enfilées sur une tige de fer occupant l'axe du tube.

Des bouts de tubes passant autour du cylindre, entre les plaques, empêchent qu'elles se compriment mutuellement.

Entre les plaques, on place l'amiante platiné.

Ce mode de remplissage présente l'avantage de favoriser le mélange des gaz. En outre, les tubes sont tous garnis exactement de la même manière et le courant gazeux se répartit entre eux d'une manière régulière.

IV. Absorption. — L'anhydride sulfurique ayant beaucoup plus d'affinité pour l'eau que pour l'acide sulfurique, il semblerait donc naturel pour absorber les vapeurs d'anhydride sulfurique d'avoir recours à l'eau.

Il n'en est pas ainsi. Au contraire, on a beaucoup de difficulté à absorber totalement par l'eau ou l'acide sulfurique dilué, l'anhydride sulfurique ; il se dégage toujours des quantités importantes de fumées blanches difficiles à condenser. Il se produirait donc des pertes.

Or, M. Knietsch a observé que seul l'acide sulfurique à 97-99 % de SO_2 est susceptible d'absorber instantanément et complètement l'anhydride.

On arrive ainsi, avec un seul appareil, à dépouiller entièrement de son anhydride un gaz circulant rapidement. Mais il faut maintenir l'acide à la concentration de 97 à 99 $\%$. On opère simplement en ajoutant continuellement de l'eau ou de l'acide dilué et faisant écouler l'excès de liquide.

Pour préparer l'*acide fumant*, il faut employer plusieurs absorbeurs.

On aurait obtenu, d'après Feigensohn, d'excellents résultats en employant pour cette opération des colonnes formées de cloches superposées comme celles utilisées dans le procédé Solvay, pour l'absorption de l'anhydride carbonique.

Si l'on peut très bien employer la fonte pour préparer l'acide ordinaire à 65°-66° B., il n'en est plus de même pour l'acide fumant, avec lequel, les récipients en fonte sont inutilisables.

Ceux-ci ne sont pas fortement attaqués, mais ils éclatent. Ce phénomène curieux est dû à la pénétration de l'acide dans les pores de la fonte et production de gaz hydrogène sulfuré, sulfureux et carbonique.

Par contre le fer qui est fortement attaqué par les acides fumants contenant moins de 27 $\%$ d'anhydride, devient passif pour les acides plus riches. On peut donc employer pour ces derniers des appareils en fer forgé.

Voici à titre d'exemple, les conditions les plus favorables pour le traitement d'un mélange gazeux contenant environ 12 $\%$, en volume d'anhydride sulfureux et la même quantité d'oxygène.

On chauffe d'abord l'appareil par du gaz de gazogène,

par exemple, que l'on envoie dans l'espace *h* (voir les figures précédentes) jusqu'à ce qu'un thermomètre, dans le couvercle de dessus *D*, marque la température d'environ 300° ; après quoi on fait entrer tout le courant gazeux par *A* dans l'appareil.

En dosant au moyen d'analyses consécutives, l'anhydride sulfureux des gaz, à l'entrée et à la sortie, on arrive à régler la température à l'intérieur en faisant varier la vitesse et la température du courant gazeux réfrigérant à l'aide des soupapes *V*, *V'*, et *V''* et, si cela est nécessaire, du chauffeur *G*.

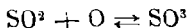
Dans le cas considéré, on y parvient en faisant entrer dans *D* environ deux tiers du courant gazeux total par *A* et un tiers par *V''*.

La température dans *D*, égalisée par le mélangeur *N*, est alors d'environ 380 degrés centigrades, tandis que le thermomètre dans *D'* marque 234°.

Dans ce cas, la transformation est de 96-98 % de la quantité théoriquement possible, ce qui équivaut à une production de 48 à 50 kilogrammes d'anhydride en 24 heures. Le rendement peut même atteindre 99 % si l'on charge moins l'appareil, de manière à prolonger le contact entre le gaz et la masse catalytique.

§ 3. — THÉORIE DU PROCÉDÉ DE CONTACT.

Nous savons que la réaction est réversible et que la formation d'anhydride sulfurique est toujours accompagnée d'une décomposition plus ou moins grande de l'anhydride sulfurique formé.



Il se produit un état d'équilibre entre les deux réactions antagonistes ; état d'équilibre qui est caractérisé par un certain rapport entre la quantité d'anhydride sulfurique produit et la quantité théoriquement possible et qui dépend, de la température, de l'excès de l'un ou de l'autre des gaz.

Enfin cet état d'équilibre est atteint plus ou moins rapidement suivant les conditions de l'expérience et notamment la température.

Recherches de M. Knietsch¹. — M. Knietsch a fait de nombreuses expériences afin de déterminer notamment l'influence de la dilution des gaz, de la température, de la pression, d'un excès de l'un des gaz réagissants, etc., sur le rendement.

L'inventeur du procédé de la Société Badoise a d'abord étudié la marche de la réaction lorsqu'on utilise un gaz de grillage renfermant, outre l'azote, de l'oxygène et de l'anhydride sulfureux dans les proportions exactement nécessaires pour faire de l'anhydride sulfurique.

Dans les conditions les plus diverses de température et de vitesse du courant gazeux, la transformation de l'anhydride sulfureux en anhydride sulfurique n'est jamais totale.

L'auteur a construit des courbes en portant en ordonnée la proportion de SO_3 % du mélange et en abscisse les températures.

Ces courbes montrent que suivant la vitesse des gaz la transformation atteint un maximum de 77-78 % ou de 90-91 %.

¹ KNIETSCH. Comptes-rendus du 5^e Congrès International de Chimie appliquée, 1903, p. 614 et *Mon. Scient.*, p. 298.

Le mélange pur $\text{SO}^2 + \text{O}$ se comporte de même, on ne peut arriver à la transformation totale.

Mais si le mélange gazeux contient un excès d'oxygène, on arrive à éliminer totalement, à l'état d'anhydride sulfurique, celui des deux composants qui est en moindre proportion, c'est-à-dire l'anhydride sulfureux, grâce à l'action de masse de l'autre composant.

Tout procédé catalytique de fabrication de l'acide sulfurique marchera donc d'autant mieux que, proportionnellement à l'anhydride sulfureux, les gaz renfermeront un plus grand excès d'oxygène.

L'addition d'azote au mélange diminue le rendement en anhydride sulfurique. Mais elle peut être compensée par un excès d'oxygène et on peut arriver à une transformation complète.

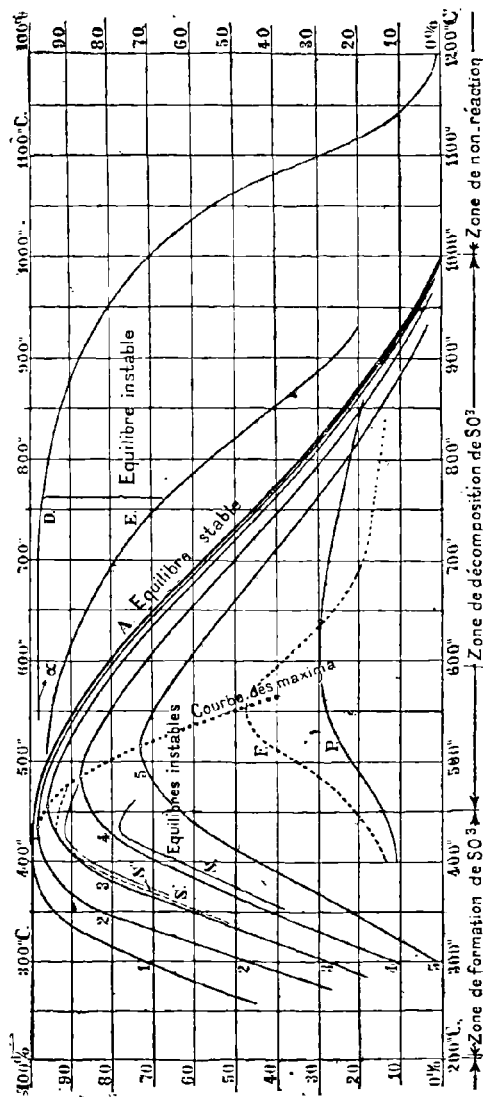
Considérons maintenant les gaz des fours à pyrite tels qu'on les obtient dans l'industrie : ils renfermeront de l'oxygène et de l'anhydride sulfureux approximativement dans le rapport $3\text{O}^2 : 2\text{SO}^2$, ce qui correspond à la composition : 7 vol. SO^2 , 12 vol. O^2 et 83 vol. Az^2 .

Faisons circuler ce mélange gazeux dans un tube en porcelaine, vide et uniformément chauffé, nous observerons à certaines températures, la formation d'une faible quantité d'anhydride sulfurique.

C'est ce que représente la courbe P. (fig. 49).

Remplissons maintenant le tube de porcelaine, d'une substance de contact à base de platine, d'amiante platiné à 5 à 10 % de platine, par exemple, et faisons y circuler les gaz en le portant à diverses températures.

C'est déjà au-dessus de 200° , qu'on observe les premières traces d'anhydride sulfurique.

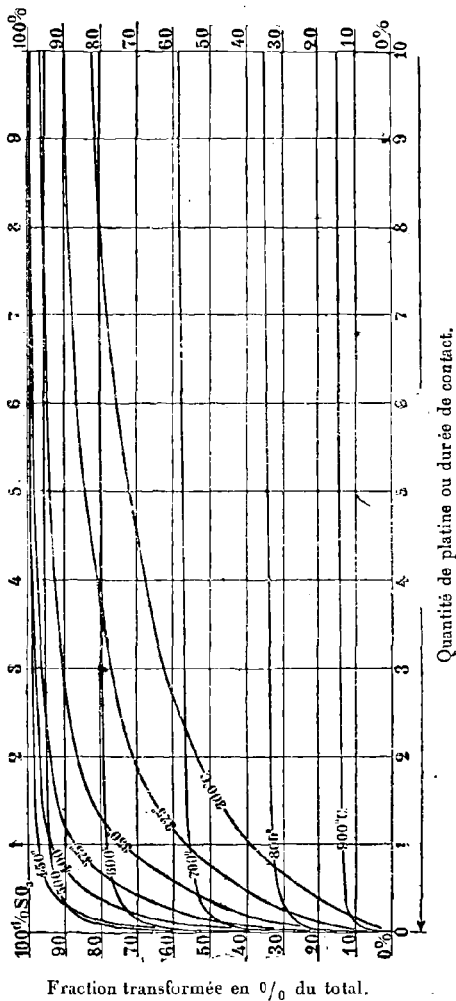


- Courbe 1. — Contact avec la plaine; courant de 500 centimètres cubes à la minute.
 Courbe 2. — " " " " 1000 " "
 Courbe 3. — " " " " 2500 " "
 Courbe 4. — " " " " 7500 " "
 Courbe 5. — " " " " 30000 " "
 Courbe SS'. — Gaz de grillage renfermant O₂ et SO₂ en proportions équivalentes.
 Courbe S'. — Mélange pur " "
 Courbe E. — Contact avec résidus de grillage (Fe²O₃, CuO).
 Courbe P. — Contact avec fragments de porcelaines; 500 centimètres cubes par minute.
 Courbe K. — SO₂ en contact avec fragments de porcelaines; 500 centimètres cubes par minute.
 Courbe D. — SO₂ dans un tube de porcelains vide; 500 centimètres cubes par minute.

Fig. 49.

Courbes isothermes de réaction $2\text{SO}_2 + 3\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3 + 2\text{O}_2$

Vitesse de réaction



Au fur et à mesure que la température s'élève, la vitesse de la réaction grandit rapidement, de sorte qu'à 380° ou 400° presque tout l'anhydride sulfureux se transforme, en anhydride sulfurique.

De 400° à 430°, la quantité transformée, reste à peu près constante, égale aux 98-99 % du SO² total.

Mais à température plus élevée, la décomposition est très nette ; la courbe redescend mais elle est moins inclinée que la branche ascendante.

Vers 700° ou 750° il n'y a plus que 50 à 60 % d'anhydride sulfurique et vers 1000°, la courbe coupe l'axe des abscisses, c'est-à-dire qu'à cette température la combinaison est complètement dissociée.

Chose curieuse, il n'en est plus du tout de même en l'absence de substance catalytique. Dans ce cas, l'anhydride sulfurique est plus stable aux hautes températures (courbe D).

La décomposition n'est complète qu'à 1200°. Mais c'est là, d'après Knietsch, un équilibre instable, qui par introduction d'une substance de contact quelconque, porcelaine par exemple, est rompu pour restituer l'équilibre stable. C'est ce que montre la courbe E.

Ce phénomène est analogue aux phénomènes de surfusion et de surchauffe.

A ces hautes températures, la porcelaine et d'autres corps, sont donc des substances catalytiques au même titre que le platine.

Pour étudier la *vitesse de réaction*, M. Knietsch a établi des courbes en portant en abscisses la durée de contact ou, ce qui revient au même, la quantité de platine, et en ordonnées la fraction de l'anhydride sulfureux total transformée en anhydride sulfurique. (fig. 50).

Chaque courbe se rapporte à une même température.

Ces courbes montent très rapidement puis deviennent asymptotiques à l'axe des abscisses en atteignant un maximum qui dépend de la température.

Plus la température est élevée, plus le maximum est rapidement atteint.

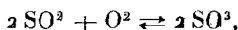
M. Knietzsch fit également des expériences, dont il rendit compte au Congrès de chimie appliquée de Berlin en 1903, dans le but de voir si la formule générale de Van t'Hoff relative aux réactions réversibles avec des gaz raréfiés était applicable à la formation de l'anhydride sulfurique dans les conditions industrielles.

La formule générale est

$$\sum n \text{ Log } C = K$$

dans laquelle n désigne le nombre de molécules entrant en réaction, C la concentration des corps réagissants et K une constante.

Dans le cas de la réaction réversible



elle devient

$$- 2 \text{ Log } C_{(\text{SO}_2)} - \text{ Log } C_{(\text{O}_2)} + 2 \text{ Log } C_{(\text{SO}_3)} = K$$

En prenant comme unité la quantité de SO_2 contenue au début dans le volume V , et appelant x la quantité de SO_2 transformée en SO_3 on a

$$- 2 \text{ Log } \frac{1-x}{V} - \text{ Log } \frac{x}{2V} + 2 \text{ Log } \frac{x}{V} = K$$

d'où l'on tire

$$\frac{x^2 V}{(1-x)^2 \times \frac{x}{2}} = K$$

d'où x , c'est-à-dire le rapport de l'anhydride sulfurique produit à l'anhydride sulfureux mis en œuvre, est égal à

$$\frac{\text{SO}^3}{\text{SO}^2} = \sqrt{\frac{K(\text{O}^2)}{V}}$$

et en désignant la concentration en centièmes du volume, on a

$$\frac{\text{SO}^3}{\text{SO}^2 + \text{SO}^3} = \frac{\sqrt{K(\text{O}^2)}}{1 + \sqrt{K(\text{O}^2)}}$$

qui représente le rapport de l'anhydride sulfurique produit à la quantité d'anhydride sulfurique théoriquement possible.

Pour vérifier cette loi, l'auteur a fait des expériences en maintenant pendant toute la durée de l'opération, la température, la composition des gaz, la force catalytique et le contact avec le platine constants.

L'anhydride sulfureux était dosé au moyen de la liqueur titrée d'iode.

Un mélange contenant $66 \frac{2}{3} \%$ de SO^2 et $33 \frac{1}{3} \%$ O^2 donna un rendement de 94% . Ce mélange dilué par de l'azote de façon à contenir 20% SO^2 , 10% O^2 , 70% Az^2 ne donna que $90,5 \%$. Si l'on calcule K d'après cette dernière expérience, on trouve 91 . En appliquant la formule, avec cette valeur de K , à la première expérience on trouve $94,2 \%$ au lieu de 94 .

Les résultats d'expériences concordent avec ceux du calcul.

Dans le cas de la dilution avec l'air le rendement observé est un peu supérieur au rendement calculé.

L'augmentation de la pression produit le même effet

que l'addition d'un excès d'oxygène c'est-à-dire augmente le rendement.

Par une pression de 5,3 atmosphère le rendement fut élevé de 98, 9 % à 94, 49 %, tandis que le calcul donnait 99,55.

En résumé, conformément à la loi de Van t'Hoff, le rendement en anhydride sulfurique augmente par l'enrichissement du mélange gazeux en oxygène ou par un accroissement de pression. Il diminue par la dilution avec l'azote.

Il n'y a que la vapeur d'eau qui fasse exception ; l'addition de vapeur d'eau produit une diminution du rendement double et triple de celle indiquée par le calcul. Cela est dû vraisemblablement à une diminution de la force catalytique du platine.

Autres procédés catalytiques. — Diverses modifications plus ou moins heureuses ont été apportés au procédé que je viens de décrire.

La plupart de ces modifications ont pour but de supprimer l'emploi du platine divisé ou d'en réduire les pertes.

La compagnie parisienne de couleurs d'aniline, de Creil, succursale des « Farbwerke vormals Meister, Lucius et Bruning » à Höchst, a pris un certain nombre de brevets, tant en France qu'à l'étranger (brevet français n° 275 927 du 14 mars 1898, brevet allemand n° 109 483 du 17 mai 1898 ; pour un procédé analogue à celui de la « Badische Anilin »). La matière de contact est aussi de l'amiante platiné sur lequel passent les gaz provenant des fours, après qu'on leur a fait subir un traitement à la vapeur d'eau surchauffée.

§ 4. — PROCÉDÉ DE LA VEREIN CHEMISCHER FABRIKEN

La *Société Verein Chemischer Fabriken*, à Mannheim (brevet français n° 280393, du 8 août 1898 ; brevet allemand n° 108445, du 9 décembre 1898 et n° 108446 du 17 décembre 1898) a préconisé un procédé basé sur l'emploi des pyrites grillées comme substance de contact.

Il présente de réels avantages sur celui de la Société Badoise.

L'oxydation du gaz sulfureux en anhydride sulfurique, au lieu de se faire par la seule action catalytique de la mousse de platine utilise en outre celle de l'oxyde de fer, très divisé, qui se forme d'ailleurs dans les fours de grillage des pyrites ; la transformation est achevée par la mousse de platine.

Les gaz sortent des fours à une température voisine de 700 degrés, qui est reconnue la plus propre à l'action catalytique de l'oxyde de fer.

A cette température, une réaction secondaire très importante se produit : l'oxyde de fer réagissant sur l'anhydride arsénieux mélangé au gaz sulfureux, forme de l'arséniate de fer fixe. Cette réaction permet l'élimination facile et sans frais des produits arsénieux qui ont l'inconvénient de diminuer rapidement l'action catalytique du platine.

L'action catalytique de l'oxyde de fer est notablement diminuée par la présence de la vapeur d'eau ; on a donc dû chercher à obtenir des gaz de grillage absolument secs.

On y est arrivé en séchant, une fois pour toutes, l'air

destiné au grillage et en prenant certaines dispositions pour éviter les rentrées d'air humide dans les fours.

L'air nécessaire au grillage passe dans des tours renfermant des matériaux inattaquables aux acides qui sont arrosés par une partie de l'acide sulfurique concentré produit dans l'usine.

L'acide concentré ordinaire ne retiendrait pas entièrement l'eau.

Pour la même raison, il est indispensable de dessécher préalablement les pyrites, ce qu'on fait en les faisant séjourner assez longtemps au-dessus du four.

Ainsi desséché, l'air est transporté par des conduites étanches sous les grilles des fours dont les cendriers sont hermétiquement clos. Pour éviter les rentrées d'air humide par les joints qui se dégradent rapidement, on a appliqué une enveloppe étanche en tôle de fer sur toute la paroi extérieure de la maçonnerie.

A leur sortie des fours, les gaz de grillage, renfermant 7 à 7,5 % d'anhydride sulfureux passent dans une sorte de four contenant le résidu du grillage des pyrites fortement brassé. Une grande partie, 50 à 60 %, de l'anhydride sulfureux est oxydée et tout l'anhydride arsénieux est retenu.

Les gaz provenant de ce four sont dépouillés de leur anhydride sulfurique par leur passage dans des tubes en fonte rafraîchis extérieurement par ruissellement d'eau.

Le gaz sulfureux qui n'a pas été oxydé en présence de l'oxyde de fer, le devient ensuite au contact de la mousse de platine dont l'action n'est se produit bien que si les gaz sont purgés de toute trace d'acide sulfurique. Il faut donc éliminer cet acide, très difficile à condenser, qui reste dans les gaz, avant de les envoyer sur la mousse de platine.

Cette élimination se produit en faisant passer le courant gazeux à travers plusieurs couches de matériaux poreux non attaquables. La plus grande partie est ainsi absorbée ; la faible proportion qui subsiste est enlevée en faisant passer les gaz à travers des laitiers granulés de haut-fourneau pour fonte basique.

Les gaz ainsi purifiés doivent être réchauffés à 540-560°, avant d'arriver sur la mousse de platine ; ce chauffage s'effectue, en partie au moyen de la chaleur qu'emportent les gaz ayant passé sur l'oxyde de fer catalytique grâce à un échangeur de température, en partie à l'aide d'un petit foyer spécial à charbon.

Pour réduire au minimum la résistance au passage des gaz, les appareils sont constitués par des cadres en tissu d'amiante à mailles assez larges, disposés en couches successives à l'intérieur desquelles est déposé l'amiante platiné.

La perte de charge dans cet appareil ne dépasse pas la pression d'une colonne d'eau de 30 millimètres.

Le platinage de l'amiante se fait par le procédé de Winkler au formiate de soude. Il faut 750 grammes de platine pour une production journalière de 1500 kilogrammes d'acide sulfurique SO_4H^2 .

On débarrasse les cadres des poussières que les gaz en les traversant y ont déposées, en les trempant dans une solution chlorhydrique à 2^o/_o.

La perte de platine est de 2 milligrammes par 100 kilogrammes d'acide SO_4H^2 fabriqué. En marche normale le rendement est de 95^o/_o du gaz sulfureux mis en œuvre.

La 1^{re} installation de ce procédé aux États-Unis a été faite en 1903 à Buffalo. Elle comportait une seule unité correspondant à une production annuelle de 1600 tonnes

d'acide $\text{SO}_3 \text{H}^2$. Aujourd'hui 4 autres usines se sont installées et produisent 35.000 tonnes. D'après le « Génie Civil » auquel j'emprunte les renseignements précédents, ce procédé a pris un développement considérable aux États-Unis¹.

§ 5. — PROCÉDÉ RAYNAUD ET PIERRON²

Ce procédé comprend les opérations suivantes :

1° Préparation de l'anhydride sulfureux pur par décomposition de l'acide sulfurique par la chaleur suivant le procédé Winkler ou par combustion de soufre ou de sulfure.

2° Purification du gaz par l'action d'une pression de 10 atmosphères, suivie d'une détente brusque ou en faisant agir des substances condensant les gaz tels que le Kieselgühr ou autres corps naturels ou artificiels ou encore par un procédé chimique.

3° Le corps catalytique est formé d'oxydes artificiels (tantale, titane, tungstène, vanadium, niobium, silicium, zirconium, molybdène) chargés de noir de platine.

4° On chauffe entre 300-700° C pour produire la catalyse et l'on règle la température en entourant la masse catalytique d'une substance bouillant à haute température comme la paraffine.

5° On condense ensuite les gaz dans les chambres de condensation refroidies ; enfin on enlève l'anhydride sulfurique en réchauffant les chambres pour le faire fondre.

¹ *Génie Civil*, t. II, p. 27, 1906.

Brevet français n° 303-014. 14 août-20 novembre 1900.

Clemm¹ préconise comme matière de contact de l'argile imprégnée de sulfate de cuivre et portée au rouge.

§ 6. — PROCÉDÉ A L'ACIDE VANADIQUE

Ce procédé qui a été breveté le 22 mars 1900, par M. E. de Haen, à Hanovre, consiste à substituer à la masse de contact ordinaire (platine ou oxyde de fer), de l'acide vanadique.

Les composés oxygénés du vanadium, comme ceux de l'azote, et même à un degré plus élevé, sont des agents de transport de l'oxygène et cette propriété est même utilisée en thérapeutique.

Si nous dirigeons sur l'anhydride vanadique Va^2O^5 un mélange d'oxygène et d'anhydride sulfureux, on peut admettre qu'il y a d'abord réduction partielle de l'anhydride vanadique et formation d'anhydride sulfurique; puis l'oxyde inférieur de vanadium s'oxyde aux dépens de l'air pour refaire l'anhydride vanadique et le même cycle de réaction recommence.

On imprègne de l'asbeste d'une solution de vanadate d'ammoniaque, on sèche et on calcine.

Le mélange d'anhydride sulfureux et d'air, en passant sur la masse maintenue à 465° environ, est converti en anhydride sulfurique dans la proportion de 84 % environ.

Il est même probable qu'en restant à 400° la totalité de l'anhydride sulfureux serait transformé en anhydride sulfurique. -

Etant donné qu'il existe des gisements de minerais de

¹ CLEMM. Brevet français n° 291-093, 6 novembre 1899.

vanadium très importants aux Etats-Unis, l'acide vanadique sera beaucoup moins onéreux que le platine comme matière de contact.

Il sera aussi préférable à l'oxyde ferrique, dont l'emploi exige des appareils plus étendus et plus coûteux¹.

§ 7. — PROCÉDÉ DIVERS

Les brevets de « Aktien Gesellschaft für Zinc Industrie » portent surtout sur la préparation de la substance de contact.

On emploie comme support du noir de platine, des sels solubles à base d'alcalis, de terres alcalines ou de métaux lourds. Ces substances sont plus faciles à préparer et plus actives.

De plus, lorsqu'elles sont devenues inactives, on en régénère facilement le platine en dissolvant la matière servant de support dans l'eau et attaquant le résidu par l'acide chlorhydrique concentré qui laisse le platine pur².

M. Sebillot³ détermine la combinaison de l'anhydride sulfureux et de l'oxygène en présence de vapeur d'eau, en faisant passer les gaz dans une première colonne qu'ils traversent de haut en bas et où ils rencontrent des plaques perforées, en céramique ou en pierre de Volvic, portant une couche de coke, pierre ponce ou oxydes métalliques propres à faciliter la réaction. Dans une seconde tour, de construction analogue, les gaz circulent de bas en haut.

¹ *Chem. zeit.*, 1902, p. 6.

² Brevet allemand n° 102-244 du 17 mai 1898.

³ Brevet français n° 280-512 du 11 avril 1898.

Le Brevet allemand n° 179 588 pris par le D^r Hermann Gilbert est relatif à un dispositif utilisant comme substance catalytique des débris de silex fraîchement calcinés. Entre le four de grillage et la colonne de contact se trouve logé un espace muni d'un système de trappes dans lequel on fait pénétrer l'air nécessaire pour l'oxydation et placé de telle façon que l'on peut faire tomber les débris de silex fraîchement calcinés en ouvrant simplement la trappe.

La substance tombe sur les chicanes de la chambre de contact placée au-dessous, laquelle est traversée par un lent courant de gaz qui pénètre par la partie inférieure et circule en sens inverse de la substance de contact ¹.

En résumé, de tous ces procédés, deux d'entre eux ont fait leurs preuves et fonctionnent d'une façon continue. Ce sont : le procédé de la Société Badoise qui utilise l'amiante platiné et celui de la Verein Chemischer Fabriken qui emploie l'oxyde de fer et l'amiante platiné.

Le premier est en marche aux usines de Ludwigshafen et d'Elberfeld-Leverkus.

D'après M. Knietsch, la production d'anhydride a suivi la progression suivante :

En 1888	18 500 tonnes
1894	39 000 »
1899	89 600 »
1900	116 000 »

Le second procédé fonctionne à la fabrique de matières colorantes de Hoechst et, ainsi que je l'ai dit précédemment, est de plus en plus employé aux Etats-Unis.

¹ *Rev. chimie industrielle*, 15 mai 1907, p. 133.

§ 8. — COMPARAISON DU PROCÉDÉ DE CONTACT
AVEC LE PROCÉDÉ DES CHAMBRES

« Ainsi qu'il arrive fréquemment, dit M. Kaltenbach¹,
« aux débuts d'une nouvelle invention, les intéressés se
« divisent en deux camps, les uns se confiant tranquille-
« ment dans la valeur d'un procédé qui a fait ses preuves
« au cours d'une application presque séculaire, les autres
« se laissant entraîner par leurs espérances au-delà des
« réalités acquises et rêvant d'un bouleversement général.
« La vérité, là comme ailleurs, gît dans le juste milieu.
« Chacun des procédés peut rendre des services dans le
« rayon spécial de son application. »

Le procédé de contact est économique pour la fabrication des acides très concentrés, à partir de 93 % environ. Il présente sur le procédé des chambres des avantages incontestables.

Il donne un acide d'une grande pureté, ne renfermant pas d'arsenic, par suite des lavages et de la purification que l'on a fait subir aux gaz.

Les frais d'établissement sont considérablement réduits, et la concentration de l'acide se trouve supprimée.

Il permet de traiter des gaz pauvres, contenant seulement 2 % d'anhydride sulfureux tandis que les chambres exigent des gaz renfermant au moins 6 % de SO².

Le procédé catalytique est donc certainement le plus économique pour la fabrication de l'anhydride, de l'acide fumant et de l'acide à 66°.

La Société Badoise, dans son brevet, prétend que son

¹ KALTENBACH, NIEDENFUHR et LUTY, p. 523.

procédé est aussi économique que celui des chambres, même pour les acides à 50° Baumé.

Cependant ce n'est pas l'avis de nombreux industriels qui construisent encore actuellement des chambres de plomb.

MM. Niedenführ et Luty pensent aussi que le procédé des chambres conservera longtemps encore sa suprématie à condition que les fabricants, s'inspirant des méthodes scientifiques, maintiennent leurs installations à la hauteur des perfectionnements modernes.

Ces perfectionnements sont, en première ligne, l'application des tours à plateaux, le tirage forcé par l'emploi de ventilateurs, puis le réglage judicieux de la température de réaction, etc.

L'importance des capitaux engagés dans les chambres de plomb rend la lutte absolument nécessaire. D'autre part, la combinaison des deux procédés s'impose partout où il s'agira d'obtenir à la fois, et le plus économiquement possible, de l'acide à haute et basse concentration.

Dans le prix de revient de l'acide sulfurique par le procédé de contact, il y a à tenir compte des frais d'amortissement et d'intérêt des brevets.

En 1902, Luty évaluait à 500 000 francs les frais de premier établissement pour une fabrique d'anhydride produisant 20 000 kilogrammes d'acide pur SO^4H^2 , comprenant 46 250 francs pour l'acquisition du terrain.

Il en résulte une dépense d'au moins 0^{fr},83 par 100 kilogrammes d'acide compté comme SO^4H^2 pur. Le prix d'achat des brevets varie de 93 à 187 000 francs.

Le taux de l'intérêt et de l'amortissement qui résultent de ces sommes s'élève pour 100 kilogrammes SO^4H^2 à 13 ou 26 francs. On considère que les meilleurs rendements

obtenus atteignent 97-98 % de l'anhydride sulfureux mis en œuvre (à peu près le même que pour les chambres).

La consommation de charbon dépend de la force nécessaire par la mise en mouvement des gaz, par la circulation des acides et le chauffage des appareils.

Avec la méthode Rabe qui est celle qui exige le moins de force, la consommation est de 6 à 7 kilogrammes de charbon par 100 kilogrammes d'acide pur SO^4H^2 .

En résumé, les frais de fabrication pour 100 kilogrammes de SO^4H^2 se répartissent ainsi :

Pyrite	1 ^{fr} ,60 à 1 ^{fr} ,60
Charbon	0,20 à 0,44
Main d'œuvre	0,244 à 0,319
Réparations	0,15 à 0,175
Amortissement et intérêt : 1° de l'installation et du terrain	0,84 à 0,84
2° du brevet	0,13 à 0,261
100 kilogrammes coûtent sans les frais généraux.	3 ^{fr} ,161 à 3 ^{fr} ,632

Il faut encore mentionner que la marche des chambres exige moins de surveillance, en ce qui concerne la partie chimique, que les procédés à l'anhydride et que ces derniers comportent par conséquent des frais généraux un peu élevés.

La comparaison des prix établis montrent qu'à l'heure actuelle, la nouvelle méthode ne peut lutter contre l'ancienne, pour la production de l'acide non concentré.

Pour concentrer l'acide des chambres, il faut un matériel spécial dont l'installation exige un capital supplémentaire.

En tenant compte des frais de concentration, 100 kilogrammes d'acide concentré coûtent 3^{fr},33 à 3^{fr},52. L'em-

ploi de l'appareil Kessler permet de réduire encore ce prix à 3^{fr},20, c'est-à-dire sensiblement le même (3^{fr},25) que celui du procédé de contact.

M. Lüty conclut :

1° En ce qui concerne la production d'acides à 50°-60° Baumé un système fonctionnant d'après l'ancien procédé, mais construit d'après les principes modernes, doit être considéré comme plus économique qu'un système fonctionnant d'après la méthode à l'anhydride.

2° Pour l'acide à 93 % le prix de revient est à peu près le même pour le procédé des chambres avec concentration à l'appareil Kessler et le procédé de contact.

3° Ce dernier n'est avantageux que pour les acides à 97-98 %.

Puisque l'acide des chambres produit dans les systèmes modernes revient moins cher que l'acide obtenu par hydratation de l'anhydride, il en résulte que l'acide fort le moins cher sera celui obtenu par dissolution de l'anhydride dans l'acide des chambres, concentré à 60° dans des chaudières en plomb installées au-dessus des fours à pyrites.

« Aussi longtemps que l'industrie de l'acide sulfurique
« concentré aura à compter avec cet état de choses, les
« fabricants conserveront leurs chambres de plomb pour
« la production de l'acide concentré. Ils ne produiront
« que la quantité d'anhydride nécessaire pour amener
« l'acide des chambres au degré voulu. »

CHAPITRE VI

L'INDUSTRIE DE L'ACIDE SULFURIQUE AU POINT DE VUE ÉCONOMIQUE

§ I. — APPLICATIONS DE L'ACIDE SULFURIQUE

Les emplois de l'acide sulfurique sont extrêmement nombreux. Je me contenterai de citer les principaux :

1° Pour l'acide des chambres à 52° Baumé : La fabrication des superphosphates ;

Pour l'acide concentré de 56° à 66° :

2° La préparation de l'acide chlorhydrique et du sulfate de sodium ;

3° La préparation de l'acide azotique par l'azotate de sodium ;

4° La préparation du sulfate d'ammoniaque ;

5° La préparation des sulfates de fer, de cuivre, d'alumine ;

6° La préparation des acides stéarique (bougies), tartrique, citrique, etc.

7° La préparation de l'hydrogène au moyen du zinc ;

8° La préparation des explosifs, nitroglycérine, coton-poudre ;

9° Le raffinage de quelques métaux ;

10° Le raffinage des pétroles ;

- 11° La préparation de divers composés organiques et notamment de matières colorantes ;
- 12° La fabrication du glucose par chauffage de l'amidon, de la fécule, avec l'acide sulfurique étendu ;
- 13° La préparation du papier parchemin ;
- 14° Le décapage des métaux ;
- 15° Le remplissage des accumulateurs électriques ;
- 16° La dessiccation des gaz : du chlore, par exemple, dans le procédé Deacon.

§ 2. — MATIÈRES PREMIÈRES EMPLOYÉES

En France, on emploie surtout la pyrite de fer provenant principalement des mines de Saint-Bel (Rhône) à la Compagnie de Saint-Gobain, ou des mines d'Espagne.

La blende est employée à l'usine de la Vieille-Montagne à Viviez (Aveyron) et à Auby (Nord).

L'Allemagne brûle surtout des pyrites d'Espagne et de Portugal ainsi que de la blende qu'elle tire de son sol.

La Belgique utilise surtout la blende.

La Russie brûle des pyrites de Suède et de Norvège ainsi que des pyrites indigènes, de la blende et du soufre.

§ 3. — IMPORTATION ET EXPORTATION

Importations et exportations de la France. — Le tableau suivant donne les importations et exportations en tonnes.

Importations et exportations de la France.

Années	Exportations	Importations
1850	827 tonnes	18 tonnes
1855	799 »	8 »
1857	1 586 »	15 »
1866	2 745 »	297 »
1870	2 555 »	504 »
1875	2 283 »	1 085 »
1880	3 297 »	3 569 »
1885	3 498 »	4 660 »
1889	11 872 »	6 083 »
1890	5 687 »	3 545 »
1891	3 116 »	2 949 »
1892	3 437 »	3 013 »
1893	2 870 »	3 500 »
1894	2 929 »	2 720 »
1895	3 139 »	3 461 »
1896	2 944 »	3 905 »
1897	3 690 »	3 147 »
1898	2 487 »	4 200 »
1899	4 230 »	4 127 »

L'acide importé vient surtout d'Allemagne et l'acide exporté va principalement en Suisse, en Belgique et en Espagne.

Importations et exportations allemandes. — L'Allemagne a exporté en 1899, 37 000 tonnes et importé 12 000 tonnes d'acide sulfurique.

§ 4. — PRODUCTION EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

Production en France. — Les fabricants d'acide sulfurique sont :

Dans la région parisienne :

La Société de Saint-Gobain, Chauny et Cirey, à Aubervilliers, la Société des produits chimiques de Saint-Denis, et 6 usines moins importantes fabriquant des superphosphates.

Dans la région du Nord :

La Société de Saint-Gobain à Chauny ; les établissements Kuhlmann à Loos, la Madeleine près de Lille, et Amiens ; la Société des Produits Chimiques d'Hautmont (Nord) ; la Société des verreries et glaces d'Aniche ; la Compagnie Asturienne d'Auby.

Dans le Nord-Ouest :

Les Etablissements Malétra à Petit-Quévilly (Rouen), Lescure et Caen ; la maison Lefebvre frère à Honfleur ; la Société Ullerm, Chapmann et C^{ie} à Honfleur ; la maison Diot frère à Honfleur.

Dans l'Est, l'usine PASTRIÉ à Dijon.

Dans le centre : la Compagnie de Saint-Gobain : à Saint-Fons (Rhône), à Montargis (Loiret), à Tours, à Montluçon ; la Société anonyme des engrais de Sens ; la Société des produits chimiques de Puiseaux (Loiret) ; l'usine Jalabert à Lyon ; l'usine Frappier à Orléans.

Dans l'Ouest :

La Société des produits chimiques de l'Ouest à Saint-Marc (Finistère), la Société des produits chimiques d'Hennebont ; la maison Conilleau au Mans ; la maison Pilon, Buffet et

Durand-Gosselin, à Nantes; l'usine Pretceille et Jouan à Nantes.

Enfin dans le Midi :

La Société de Marseille-l'Estaque, la Compagnie des produits chimiques d'Alais et de la Camargue à Salindres; la Compagnie de Saint-Gobain à Balaruc (Hérault) et à l'Oseraie près Avignon; la Compagnie Bordelaise à Frontignan (Hérault); la maison Duclos à Septemes et Marseille.

La Compagnie de Saint-Gobain à Marennes, Bordeaux, Périgueux, Tonnay-Charente et Agen; la Société de la Vieille-Montagne à Viviez (Aveyron).

La production totale de la France était en 1899 de 869 500 tonnes d'acide sulfurique à 52-53° Baumé¹, ce qui correspondrait à 575 000 tonnes d'acide à 66°.

Depuis cette époque quelques usines ont installé la fabrication de l'anhydride et de l'acide fumant et travaillent simultanément par le procédé de contact et le procédé des chambres :

Ce sont les sociétés de Saint-Gobain, Kuhlmann et Malétra.

Production à l'étranger. — En 1900, d'après M. Lunge², la Grande Bretagne est à la tête avec 992 000 tonnes d'acide de pyrites et environ 100 000 tonnes d'acide de soufre. (Ces nombres et les suivants sont calculés pour l'acide à 66° B). Vingt ans auparavant on y fabriquait 771.770 tonnes d'acide de pyrites et environ 100 000 tonnes provenant d'autres sources; par conséquent l'augmentation est de 25 % environ.

¹ L. GUILLET, 1, p. 63.

² G. LUNGE, 6, p. 603 (Congrès de Berlin).

Ensuite vient l'Amérique où en 1900, on faisait 863 282 tonnes avec les pyrites et le soufre et 75 000 avec les blendes.

La production a doublé depuis 10 ans.

La production de l'Allemagne croit aussi rapidement. Elle était en 1882 de 279 356 tonnes, en 1898 de 659 554 tonnes et elle atteint en 1901 878 000 tonnes.

Ensuite viennent la France, où en 1899, l'on a produit 492 000 tonnes, (ce nombre paraît un peu faible), l'Italie et l'Autriche avec 200 000 tonnes, la Belgique 164 000 tonnes, la Russie 125 000 tonnes, le Japon, environ 50 000 tonnes.

Prix de vente. — Le cours de l'acide sulfurique à 66° B. est actuellement de 9^{fr}50 les 100 kilogrammes et il n'a pas varié sensiblement depuis 10 ans.

DEUXIÈME PARTIE

ACIDE CHLORHYDRIQUE

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS

§ 1. — ETAT NATUREL

L'acide chlorhydrique se trouve à l'état gazeux dans les émanations volcaniques et à l'état de dissolution dans certaines rivières qui proviennent de régions volcaniques.

§ 2. — HISTORIQUE

L'acide chlorhydrique était connu des anciens, qui employaient pour l'attaque des métaux, le produit de la distillation d'un mélange de sel marin, de pyrite et d'argile.

Au xv^e siècle, Basile Valentin l'obtint à l'état de dissolution par distillation d'un mélange de sel marin et de sulfate ferreux et le désigna sous le nom d'*esprit de sel*.

Glauber, vers 1648, remplaça le sulfate ferreux par l'huile de vitriol. Mais c'est seulement à la fin du xviii^e siècle; que Cavendish obtint l'acide chlorhydrique à l'état gazeux et que Priestley en étudia les principales pro-

priétés. Il était alors désigné sous le nom d'acide *maria-tique* et considéré comme un composé oxygéné.

C'est Gay-Lussac et Thénard qui établirent sa véritable composition et montrèrent qu'il était uniquement formé de chlore et d'hydrogène.

§ 3. — PROPRIÉTÉS

Le gaz chlorhydrique pur HCl est un peu plus lourd que l'air. C'est un composé très stable dont la dissociation par la chaleur ne devient sensible que vers 1500° .

La combinaison d'un gramme d'hydrogène avec $35^{\text{gr}},5$ de chlore pour former $36^{\text{gr}},5$ d'acide chlorhydrique gazeux dégage une quantité de chaleur de 22 grandes calories à la température ordinaire.

L'acide chlorhydrique pur se liquéfie, sous la pression atmosphérique à -80° .

Le gaz chlorhydrique est très avide d'eau, il se condense avec la vapeur d'eau contenue dans l'air en produisant un nuage ; il peut même se dissoudre dans l'eau de cristallisation de certains sels tels que le borax et le sulfate de sodium.

L'eau en dissout à 20° , 440 fois son volume. Le tableau suivant donne les teneurs en acide chlorhydrique pur des solutions aqueuses de différentes densités. Il est dû à Lunge et Marchlewski ¹.

On obtient d'ailleurs une valeur très approchée du poids d'acide chlorhydrique contenu dans 100 grammes d'une solution en divisant par 5,1 sa densité diminuée de l'unité.

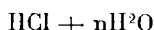
¹ LUNGE et MARCHLEWSKI. *Zeits. f. angew. Chemie*, t. IV, p. 135, 1891.

Densité à 15°	Poids en grammes d'acide chlorhydrique dans		Degré Baumé	Densité à 15°	Poids en grammes d'acide chlorhydrique dans		Degré Baumé	Poids en grammes d'acide chlorhydrique dans	
	1 kilogramme	1 litre			1 kilogramme	1 litre			
1,000	1,6	1,6	0,0	1,105	209,7	232	13,6	209,7	232
1,005	11,5	12,0	0,7	1,110	219,2	243	14,2	219,2	243
1,010	21,4	22,0	1,4	1,115	228,6	250	14,9	228,6	250
1,015	31,2	32,0	2,1	1,120	238,2	267	15,4	238,2	267
1,020	41,3	42,0	2,7	1,125	247,8	278	16,0	247,8	278
1,025	51,5	53,0	3,4	1,130	257,5	291	16,5	257,5	291
1,030	61,5	64,0	4,1	1,135	267,0	303	17,1	267,0	303
1,035	71,5	74,0	4,7	1,140	276,6	315	17,7	276,6	315
1,040	81,6	85,0	5,4	1,145	286,1	328	18,3	286,1	328
1,045	91,6	96,0	6,0	1,150	295,7	340	18,8	295,7	340
1,050	101,7	107,0	6,7	1,155	305,5	353	19,3	305,5	353
1,055	111,8	118,0	7,4	1,160	315,2	366	19,8	315,2	366
1,060	121,9	129,0	8,0	1,165	324,9	379	20,3	324,9	379
1,065	131,9	141,0	8,7	1,170	334,6	392	20,9	334,6	392
1,070	141,7	152,0	9,4	1,175	344,2	404	21,4	344,2	404
1,075	151,6	163,0	10,0	1,180	353,9	418	22,0	353,9	418
1,080	161,5	174,0	10,6	1,185	363,7	430	22,5	363,7	430
1,085	171,5	186,0	11,2	1,190	372,3	443	23,0	372,3	443
1,090	181,1	197,0	11,9	1,195	381,6	456	23,5	381,6	456
1,095	190,6	209,0	12,4	1,200	391,1	469	24,0	391,1	469
1,100	200,1	220,0	13,0						

L'acide chlorhydrique que l'on trouve dans le commerce a le plus souvent une densité de 22° B, il est coloré en jaune par du perchlorure de fer.

Le coefficient de dilatation de cette solution est 0,0515, c'est-à-dire 8 fois plus grand que celui de l'eau.

Le coefficient de dilatation d'une solution de composition :



est donné par la formule suivante due à Hammerl¹ :

$$C = 18n + 28,93 + \frac{151,3}{n} - \frac{242,1}{n^2}.$$

La dissolution du gaz chlorhydrique dans l'eau est accompagnée d'un grand dégagement de chaleur. La quantité de chaleur ainsi produite varie suivant que la solution obtenue est plus ou moins diluée.

Quand on ajoute de l'eau à une solution aqueuse concentrée d'acide chlorhydrique, il se produit encore un dégagement de chaleur. Une molécule-gramme de gaz chlorhydrique, c'est-à-dire 36^{gr},5 en se dissolvant dans 200 molécules-gramme d'eau, c'est-à-dire 3 600 grammes, dégage 17,43 grandes calories.

Malgré cette affinité pour l'eau, la dissolution complète du gaz est assez difficile, parce que sa solution a, dès la température ordinaire, une tension de vapeur assez forte.

La solution concentrée d'acide chlorhydrique chauffée, perd de l'acide jusqu'à ce qu'elle ait atteint la composition HCl, 8H²O. Elle distille alors à 110° sans altération. Inver-

¹ HAMMERL. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXXIX, p. 902, 1879.

sement, la solution étendue perd de l'eau et se concentre jusqu'à la même composition.

Ce fait n'est pas incompatible avec l'existence d'une combinaison définie, mais ne prouve pas non plus l'existence de cet hydrate.

La distillation à température fixe est un fait assez fréquent qui se présente chaque fois que le mélange de deux liquides miscibles, a pour une température déterminée, une tension inférieure ou supérieure à celle de ses deux constituants ou ce qui revient au même lorsque la température d'ébullition du mélange sous la pression atmosphérique passe par un maximum ou un minimum. Dans le cas de l'acide chlorhydrique la température d'ébullition passe par un maximum égal à 110° pour une proportion d'acide chlorhydrique de 20 %.

Le gaz chlorhydrique est absorbé par le charbon de bois.

L'acide chlorhydrique dissous est un acide fort c'est-à-dire qu'il est en grande partie dissocié en ion chlore et ion hydrogène. Ses propriétés sont très différentes de celles du gaz chlorhydrique sec.

L'acide chlorhydrique dissous attaque la plupart des métaux avec dégagement d'hydrogène et formation de chlorures. Le plomb qui résiste à l'acide sulfurique étendu est très vite corrodé par l'acide chlorhydrique chaud.

Vers le rouge sombre, le gaz chlorhydrique transforme presque complètement le sulfate de sodium en chlorure et acide sulfurique.

L'acide chlorhydrique contenu dans les fumées des usines de produits chimiques a une action nocive très marquée sur les végétaux. Les dégâts ont été surtout importants au début, alors que l'acide chlorhydrique, consi-

déré comme un produit secondaire, était répandu à l'air libre.

L'acide chlorhydrique se condense avec la vapeur d'eau atmosphérique et retombe sur le sol sous forme de nuages denses.

Les gouttelettes d'eau acide se déposent sur les feuilles des végétaux cultivés, se concentrent par évaporation et produisent des brûlures.

Aujourd'hui le gaz chlorhydrique est très bien condensé dans les usines et il ne s'en dégage qu'une faible quantité lors du chargement ou du déchargement des fours.

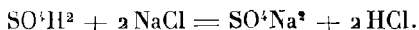
Je diviserai l'industrie de l'acide chlorhydrique en 2 chapitres : 1° la production du gaz chlorhydrique, 2° la condensation.



CHAPITRE II

PRODUCTION DU GAZ CHLORHYDRIQUE

La préparation industrielle de l'acide chlorhydrique est intimement liée à celle du sulfate de sodium. Le procédé le plus ancien consiste à décomposer le sel marin par l'acide sulfurique



Un procédé plus récent permet de préparer le sulfate de sodium et l'acide chlorhydrique sans acide sulfurique. On dirige sur des briquettes de chlorure de sodium, un mélange d'anhydride sulfureux, d'air et de vapeur d'eau



Ces deux méthodes donnent donc en même temps que l'acide chlorhydrique, du sulfate de sodium.

La sulfate de sodium est la matière première de la fabrication du carbonate de sodium par le procédé Leblanc et c'était principalement en vue de l'obtention de la soude que l'on traitait le sel marin par l'acide sulfurique. L'acide chlorhydrique produit était considéré comme un résidu.

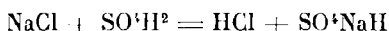
Aujourd'hui, au contraire, par suite du développement de la fabrication de la soude à l'ammoniaque qui part directement du sel marin sans passer par l'intermédiaire du sulfate de sodium, l'acide chlorhydrique est devenu le produit principal et c'est lui qui a permis au procédé Leblanc de lutter contre le procédé à l'ammoniaque.

Il résulte de ce qui précède qu'il est impossible de parler de l'acide chlorhydrique sans parler en même temps du sulfate de sodium, mais je décrirai aussi succinctement que possible les fours à sulfate de soude, ceux-ci devant être étudiés plus complètement dans le volume de l'Encyclopédie traitant de la soude et des sels de sodium.

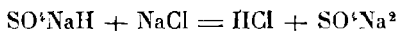
§ I. — FABRICATION PAR L'ACIDE SULFURIQUE

La méthode qui est encore la plus employée, et qui a été indiquée par Leblanc, consiste à attaquer le sel marin par l'acide sulfurique.

Lorsque l'on opère la réaction à température peu élevée on n'obtient que du sulfate acide de sodium



Pour obtenir le sulfate neutre il suffit de chauffer à la température du rouge : le sulfate acide tout d'abord formé réagit sur une deuxième molécule de chlorure de sodium.



Les appareils employés sont :

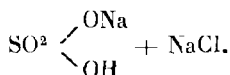
- 1° Les fours à travail manuel qui se subdivisent en fours à reverbère et en fours à moufle ;
- 2° Les fours mécaniques.

FOURS A TRAVAIL MANUEL

Fours à reverbère. — Les fours à reverbère comprennent deux parties distinctes : la cuvette en fonte et la sole ou calcine.

C'est dans la cuvette en fonte que l'on introduit le mélange de sel et d'acide sulfurique. La réaction qui commence dès la température ordinaire se poursuit dans cette cuvette légèrement chauffée jusqu'à transformation en sulfate acide. Laurent a remarqué en outre qu'à un certain moment on peut retirer le mélange de la cuvette sans qu'il y ait départ de gaz.

Le mélange a alors la composition



On fait alors passer la matière dans la calcine plus fortement chauffée et la seconde phase de la réaction se produit.

En réalité, cette deuxième réaction commence déjà dans la cuvette et il se dégage dans cette partie 65 à 70 % de l'acide chlorhydrique total produit.

Le sel généralement employé est le sel marin de deuxième qualité.

Le sel en grosses trémies est assez commode parce qu'il est poreux et se laisse bien attaquer par l'acide.

En France, il est dénaturé au moyen de sulfure de calcium (eau des charrées) et de sulfate de fer, ce qui donne du sulfure de fer noir.

L'acide sulfurique employé est celui provenant des chambres, concentré à 59° ou 60° Baumé, dans la tour de Glover ou dans des chaudières en plomb.

Avec de l'acide plus concentré, l'attaque serait trop brusque et en outre la masse durcirait et ne se laisserait pas pénétrer par l'acide.

Avec de l'acide moins concentré, on aurait un gaz très humide et surtout les cuvettes en fonte s'attaqueraient rapidement.

L'acide sulfurique, ainsi qu'il a été dit précédemment, de même que l'acide chlorhydrique, attaquent d'autant moins la fonte qu'ils sont plus concentrés.

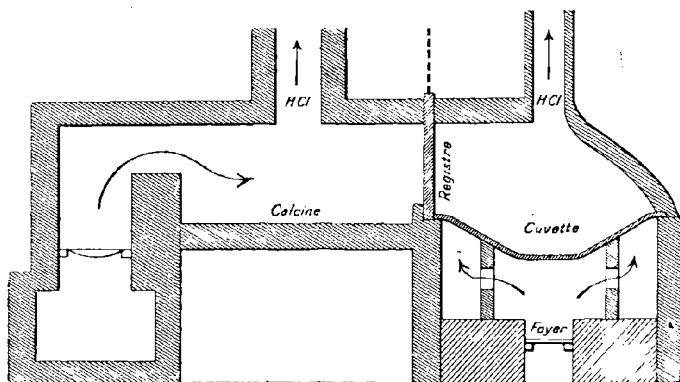


Fig. 51. — Four à sulfate de soude.

Les cuvettes en fonte ont la forme d'une calotte sphérique de 2^m,75 à 3 mètres de diamètre et une profondeur de 0^m,50 à 0^m,75. Elles pèsent de 5 000 à 6 000 kilogrammes.

La fonte la plus convenable paraît être une fonte blanche, c'est-à-dire contenant tout son carbone à l'état combiné et d'autre part, riche en manganèse et pauvre en silice.

Ces cuvettes ont au fond une épaisseur de 12 à 15 centimètres. Elles sont munies d'un rebord plat destiné à

faire joint avec la voûte en briques siliceuses qui porte le tube de dégagement. La voûte est traversée par un tube de plomb destiné à amener l'acide sulfurique et est munie d'une porte pour le chargement du sel.

La calcine, constituée par des briques siliceuses, est munie de deux portes de travail et la voûte, d'un tube de dégagement pour le gaz. Les deux parties du four sont séparées par un registre.

Ce four peut être chauffé par un ou deux foyers.

Dans le cas d'un seul foyer, la cuvette est chauffée uniquement par la chaleur perdue du four.

On règle mieux le chauffage en utilisant un foyer spécial pour la cuvette.

On protège le fond de celle-ci, contre le feu, par l'interposition d'une voûte en terre réfractaire percée d'ouvertures.

Lorsqu'on a besoin de sulfate de sodium exempt de fer, comme par exemple pour fabriquer le cristal, on se sert d'une cuvette en plomb.

On charge le sel (500 à 550 kilogrammes), au moyen d'une trémie ou à la pelle, dans la cuvette; puis on fait arriver sur ce sel l'acide sulfurique (600 kilogrammes ou 340 litres), venant d'un bac jaugeur situé sur le trajet des gaz chauds. L'acide se trouve ainsi porté à la température de 50° à 90°.

On chauffe dans la cuvette jusqu'à épaissement de la masse que l'on fait alors passer dans la calcine où elle est portée à une température plus élevée.

La première phase de l'opération est plus rapide que la seconde.

Pour remédier à cet inconvénient on peut employer des

fours dans lesquels une seule cuvette alimente deux calcines.

La cuvette est placée entre les deux calcines et en est séparée par des registres.

Avec le four à une calcine on peut faire par jour 8 opérations et traiter 5 000 kilogrammes de sel.

L'acide chlorhydrique produit dans la cuvette et celui produit dans la calcine se dégagent chacun par un conduit spécial.

L'acide des cuvettes est le plus pur.

L'acide de la calcine contient, au contraire, de l'acide sulfurique et les gaz de la combustion du charbon.

Fours à moufle. — Ces fours permettent d'éviter le mélange du gaz chlorhydrique avec les produits de la combustion.

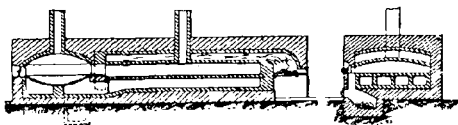


Fig. 52. — Four à moufle (d'après Guillet).

La cuvette est semblable à celle de l'appareil précédent^t mais la calcine au lieu d'être constituée comme une simple sole est formée d'une sorte de cornue ou *moufle* en terre réfractaire.

Les gaz du foyer circulent autour du moufle avant de se rendre sous la cuvette.

Le moufle est quelquefois chauffé par deux foyers et la

cuvette par un troisième que l'on n'allume que lorsque la température n'est pas suffisante.

La température est d'environ 150° dans la cuvette et de 850° dans le moufle.

Comme dans le four à réverbère, la cuvette est séparée de la calcine par un registre, et l'acide produit dans chaque partie se dégage par un conduit spécial.

Pour les quantités indiquées précédemment, la matière reste dans la cuvette 3 heures environ, tandis qu'elle ne séjourne qu'une heure et demie dans la calcine.

Celle-ci reste donc vide la moitié du temps. On aurait par conséquent intérêt à desservir deux cuvettes avec un seul moufle.

Ici encore l'acide du moufle est moins pur que celui de la cuvette parce qu'il a été produit à température plus élevée et contient de l'acide sulfurique, mais il ne contient pas les gaz de la combustion.

On peut donc employer un combustible quelconque, tandis qu'avec le four à réverbère, il fallait employer du coke. Enfin, le gaz chlorhydrique étant plus concentré, se dissoudra plus facilement.

Mais dans ce four, comme dans le précédent, il faut de temps en temps brasser la matière et la faire passer de la cuvette sur la calcine.

Pour cela l'ouvrier introduit par la porte une longue pelle et, le registre étant soulevé, fait passer la matière de la cuvette sur la calcine.

L'ouvrier doit nettoyer soigneusement la cuvette en enlevant les croûtes adhérentes qui pourraient donner lieu à des coups de feu et même à une rupture de l'appareil.

On considère l'opération comme terminée dans le moufle lorsqu'on ne voit plus se dégager de vapeur en re-

muant la masse et quand celle-ci est arrivée au rouge clair.

Cependant le dégagement d'acide chlorhydrique n'est pas absolument terminé et, pour éviter de répandre dans l'atelier des gaz nuisibles, on fait tomber la masse dans une cave disposée sous la sole du four où on la laisse refroidir pendant l'opération suivante.

Cette cave est en communication par un carneau spécial avec une cheminée ou avec les tours de condensation.

Malgré cela, le travail des fours à sulfate est très pénible, car, pendant les brassages, il arrive, lorsque le tirage est insuffisant, que le gaz s'échappe par les portes.

C'est pourquoi on a été conduit à remplacer le travail manuel par le travail mécanique.

FOURS MÉCANIQUES

Les premiers essais faits dans cette voie paraissent dus à M. Pattinson et datent d'une soixantaine d'années.

MM. Jones et Walsh apportèrent d'importants perfectionnements à l'idée de M. Pattinson.

Leur four consiste en une cuvette en fonte recouverte d'une voûte surbaissée que traverse un arbre vertical muni de pièces de fer disposées sur quatre bras et destinées à brasser la masse.

Il est employé en Angleterre, à Aussig, et en Allemagne à Vorster et Grüneberg, près de Cologne.

L'appareil Goodman se compose d'une cuvette dans laquelle tourne un agitateur dont les palettes sont disposées de façon à refouler la matière à la périphérie et la faire sortir par l'ouverture destiné à cet effet. La charge de

sel est placée dans une trémie et on la fait tomber dans le four par la simple manœuvre d'un cône obturateur.

On peut avec cet appareil ne pas dépasser 475° . La condensation est plus facile, le produit obtenu est plus pur et l'on réalise une économie de main-d'œuvre et de combustible.

Four Mac-Tear. — Cet appareil est le plus employé.

Il se compose d'une sole tournante mobile sur un pivot et des galets et constituée par de la fonte recouverte de briques réfractaires qui ont bouilli dans le goudron.

Cette sole a une surface de 21 mètres carrés.

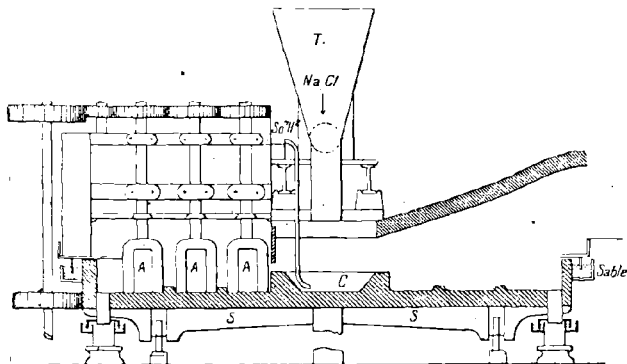


Fig. 53. — Four mécanique Mac-Tear.

Elle est légèrement conique et porte au centre une cuvette C.

Au-dessus de la sole S, se trouvent des agitateurs A,

mobiles autour de leur axe vertical, et recevant le mouvement par l'intermédiaire de pignons dentés.

Le sel marin et l'acide sulfurique sont introduits d'une manière continue, le premier au moyen d'une trémie E, le second au moyen du tube T.

Le tout se mélange dans la cuvette centrale puis la masse pâteuse débordant, se répand sur la sole où elle est soumise à un brassage énergique. La matière arrive finalement à la circonférence et s'écoule dans une rigole.

L'appareil est chauffé par un foyer ou mieux par les gaz d'un gazogène.

Le gaz chlorhydrique mélangé aux gaz de la combustion s'échappe par les conduites latérales.

Cet appareil produit 45 à 50 kilogrammes de sulfate de soude par mètre carré de calcine et par heure.

Le sulfate obtenu ne renferme en moyenne que 1,15 % d'acide en excès et 0,565 % de chlorure de sodium non décomposé.

La production de cet appareil est considérable et il ne peut être employé que par les grandes usines.

L'usine de Chauny à la C^{ie} de Saint-Gobain en possède quatre.

La Société « General Chemical Company » prit un brevet n° 320.771, le 23 août 1902, consistant à décomposer le chlorure de sodium par le pyrosulfate de sodium en présence de vapeur d'eau.

Lorsqu'on chauffe du pyrosulfate de sodium $S^2O^7Na_2$, avec du chlorure de sodium, à la température du rouge, il se dégage de l'anhydride sulfurique, le sel marin ne subissant aucun changement. Par contre, si l'on fait passer de la vapeur d'eau sur ce mélange, à une température

inférieure à celle de la décomposition du pyrosulfate, il se produit de l'acide chlorhydrique et du sulfate de sodium



Le traitement est méthodique.

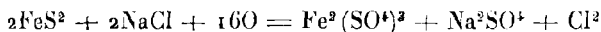
§ 2. — PROCÉDÉ HARGREAVES ET ROBINSON

Ce procédé permet de faire de l'acide chlorhydrique et du sulfate de sodium sans acide sulfurique.

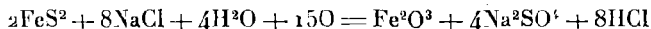
On fait agir un mélange d'anhydride sulfureux, d'air et de vapeur d'eau sur du chlorure de sodium.



Dès l'année 1800, on avait cherché à produire le sulfate de soude en calcinant les pyrites mélangées de sel dans un four à réverbère.



en opérant en présence d'eau, on obtiendra de l'acide chlorhydrique :



Mais ce n'est que beaucoup plus tard qu'on songea à griller d'abord le sulfure métallique seul et à diriger les gaz de grillage sur le chlorure de sodium.

Des tentatives furent d'abord faites vers 1858 en Angleterre, puis en France, mais sans succès.

La question fut reprise en 1870 par Hargreaves qui était simple contremaître dans une usine de produits chimiques, en Angleterre.

Il s'associa à un industriel nommé Robinson qui lui

apporta le capital nécessaire et ses conseils pour la construction des appareils.

La réaction que j'ai écrite paraît très simple, mais les inventeurs se heurtèrent à de grosses difficultés pratiques.

Le sel marin doit subir une préparation spéciale destinée à l'amener à l'état de plaquette. Ce traitement préliminaire est très important pour la bonne marche du procédé.

Le sel doit, en effet, être suffisamment poreux pour se laisser pénétrer par les gaz et être cependant assez compact pour qu'il ne s'écrase pas sous le poids de la charge et ne gêne pas la circulation des gaz.

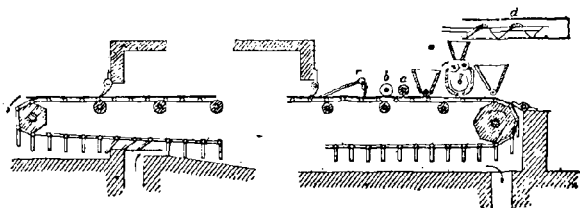


Fig. 54. — Production et séchage des plaquettes de sel pour le procédé Hargreaves (d'après Sorel).

On opère de la manière suivante :

Le sel réduit en poudre est amené par une vis d'Archimède *d* dans une trémie d'où il passe entre des cylindres qui écrasent les mottes, puis tombe dans un canal où il est humidifié par de l'eau ou de la vapeur, et enfin arrive sur une chaîne sans fin sur laquelle il se trouve aplati par des maillets en fonte. Il est ainsi réduit en une galette de 25 à 30 millimètres d'épaisseur. Pour empêcher l'adhérence de cette galette au maillet et à la chaîne, elle

est séparée de ces organes par une légère couche de sel fin et sec.

La matière transportée par la chaîne, rencontre ensuite des couteaux circulaires verticaux qui la découpent en bandes longitudinales de 9 centimètres de côté, tandis qu'une guillotine la découpe transversalement et forme ainsi des carrés de 9 centimètres de côté.

La chaîne sans fin traverse un séchoir chauffé avec la chaleur perdue des fours et aussi, lorsque c'est nécessaire, avec un foyer auxiliaire.

La matière est déversée par la chaîne à la partie supérieure des appareils où doit avoir lieu la réaction.

Ce sont de grands cylindres en fonte de 4 à 5 mètres de diamètre et de 3 à 4 mètres de hauteur.

Une batterie se compose de 8 à 10 cylindres placés les uns contre les autres dans un même massif.

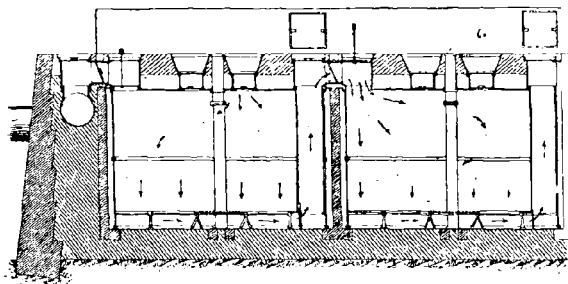


Fig. 55. — Appareil Hargreaves (d'après Guillet).

L'opération est méthodique. Les gaz passent successivement dans tous les cylindres. Ils arrivent des fours à pyrite sur une masse à peu près transformée en sulfate

puis passent dans les cylindres suivants contenant des produits de moins en moins transformés et finalement sur du chlorure de sodium récemment chargé.

Cela est nécessaire car la réaction est lente et n'est complète qu'avec un grand excès de gaz. En opérant méthodiquement, on arrive à ne laisser dans les gaz sortants qu'une dose très faible d'anhydride sulfureux.

La réaction commence à 380°. La température la plus favorable est celle de 550° ; c'est-à-dire le rouge naissant. Il ne faut pas trop dépasser cette température car le sel marin fond à 772° et le sulfate neutre de sodium à 860°.

Les cylindres étant chauffés pour la mise en train, la température se maintient par suite de la chaleur dégagée par la réaction.

Dans chaque cylindre, la charge de plaquettes de sel repose sur une grille supportée par des chevalets ou des trépieds facilement mobiles. La grille peut être culbutée, ce qui rend le défournement plus aisé.

La circulation des gaz dans ces cylindres se fait de haut en bas.

C'est là un détail assez important car il permet de rendre le fonctionnement plus régulier.

En effet, dans des appareils de grandes dimensions comme ceux dont il s'agit, il est à peu près impossible que toutes les parties soient portées à la même température. Or la marche descendante des gaz a pour effet de produire une régularisation automatique de la température.

Si en un point donné la température augmente, les gaz chauds tendront à s'élever, ils contrarieront donc la marche des gaz descendants ; la matière recevant moins de gaz la réaction au point considéré se ralentira et la température s'abaissera.

Supposons, au contraire, qu'en un point la température s'abaisse, les gaz froids descendront, il passera en ce point plus de gaz, la réaction deviendra plus vive et la température s'élèvera; simplement par cette marche descendante des gaz, la température se régularise automatiquement.

La chaleur apportée par les gaz des fours à pyrite, jointe à celle que dégage la réaction devrait être suffisante pour achever la décomposition du sel, puisque la combustion de la pyrite nécessaire pour produire un kilogramme de sulfate de soude dégage 966 calories et que la réaction dégage pour la même quantité de produit 589 calories soit en tout 1555 calories. Mais il faut retrancher 227 calories emportées par les gaz sortant de l'appareil et 214 calories emportées par le sulfate défourné. Il ne reste donc que 1114 calories, ce qui est insuffisant pour compenser les pertes par rayonnement, et il faut, pour maintenir la température constante, brûler environ 80 kilogrammes de houille par tonne de sulfate produit.

Chaque cylindre peut être chauffé par un foyer spécial. Les gaz chauds circulent dans un espace vide ménagé entre le cylindre et la maçonnerie. Pour réduire la consommation de combustible on évite le plus possible le refroidissement des gaz des fours à pyrites dans leur trajet des fours aux cylindres.

On construit des cylindres de grand diamètre de façon à augmenter le rapport du volume à la surface.

La vapeur d'eau nécessaire à la réaction est introduite dans le canal à gaz sulfureux. On peut utiliser la vapeur d'échappement des moteurs que l'on réchauffe vers 300° en la faisant circuler dans les conduites de fumées des foyers des cylindres. Il faut 125 kilogrammes d'eau par tonne

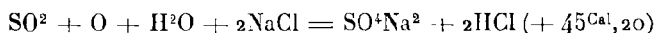
de sulfate. Pour produire la circulation des gaz, on place un aspirateur à la fin du système après les appareils de condensation. On se sert généralement d'un ventilateur Root en cuir durci.

Un cylindre produit 30 à 60 tonnes de sulfate de soude par opération.

La durée d'une opération complète est de 3 semaines pour un appareil à 10 cylindres. C'est-à-dire qu'il faut 3 semaines pour que la charge des 10 cylindres ait été renouvelée. On défourne un cylindre tous les 2 jours.

Un appareil d'une contenance totale de 880 mètres cubes produira par jour 15 à 20 tonnes de sulfate de soude.

La réaction qui donne naissance au sulfate de soude dans le procédé Hargreaves est

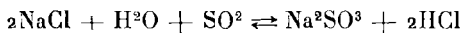


L'oxydation de l'anhydride sulfureux qui n'était pas possible directement le devient en présence du chlorure de sodium.

Un chimiste anglais Keppeler a cherché récemment s'il ne se produirait pas des réactions intermédiaires.

Il a constaté que si l'on opère avec une quantité insuffisante d'oxygène, il disparaît beaucoup plus d'anhydride sulfureux que n'en exigerait l'oxygène présent et que le sel contient un peu de sulfite.

Il y aurait donc formation transitoire de sulfite par la réaction réversible :



Mais le sulfite presque aussitôt formé est oxydé par l'air et par conséquent soustrait à l'action de l'acide chlorhydrique de sorte que la transformation est totale.

Ce procédé fournit donc d'une part de l'acide chlorhydrique dilué par l'azote apporté par l'air nécessaire au grillage et d'autre part du sulfate de soude très pur.

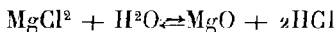
Par contre les frais de main d'œuvre et d'installation sont assez élevés. Il est employé en France à Hautmont dans le Nord et à l'Estaque près de Marseille.

Suivant M. de Walque¹, l'application du procédé Hargreaves donnerait comme prix de revient de 100 tonnes de sulfate de sodium et de la quantité correspondante d'acide chlorhydrique un total de 48.800 francs se décomposant de la façon suivante :

90 tonnes de sel à 21 francs.	1 890 francs
53 » pyrites à 21 francs	1 113 »
44 » houille à 7 francs.	308 »
Main d'œuvre	600 »
Entretien et divers	210 »
Frais généraux.	315 »
Amortissement et intérêt du capital à 10 %	443 »
Total.	<u>4 879 francs</u>

§ 3. — DÉCOMPOSITION DU CHLORURE DE MAGNÉSIUM

Ce procédé qui n'est employé qu'en Allemagne, par le Syndicat des Mines de Stassfurt, consiste à décomposer le chlorure de magnésium par la vapeur d'eau à haute température.



Les eaux-mères du traitement de la *carnallite* chlorure double de potassium et de magnésium ($\text{KCl}, \text{MgCl}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$) concentrées par la chaleur jusqu'à la densité de 41

¹ Rapport sur le procédé HARGREAVES (1893).

ou 42° Bé se prennent par le refroidissement en une masse cristalline ayant à peu près la composition du chlorure de magnésium.

Stassfurt produit chaque année 120.000 tonnes de ce sel.

On a donc cherché à utiliser ce produit pour obtenir le chlore ou l'acide chlorhydrique. Lorsqu'on chauffe l'hydrate $\text{MgCl}^2, 6\text{H}^2\text{O}$, il perd de l'eau et de l'acide chlorhydrique. En réalité la réaction est plus compliquée que ne l'indique l'équation écrite ci-dessus. La magnésie formée se combine à l'excès de chlorure de magnésium et donne d'abord l'oxychlorure $2\text{MgO}, 4\text{MgCl}^2, 3\text{H}^2\text{O}$ qui résiste jusqu'à 350°. Au-dessus de cette température, il perd de nouveau HCl et l'on obtient finalement l'oxychlorure anhydre $\text{MgO}, \text{MgCl}^2$. L'oxychlorure de magnésium chauffé dans un courant d'air donne du chlore et de la magnésie. Cette réaction était utilisée dans le procédé Weldon-Péchiney pour la fabrication du chlore.

Les fabriques de soude à l'ammoniaque, ont intérêt à employer la magnésie au lieu de la chaux pour décomposer le chlorhydrate d'ammoniac en vue de régénérer l'ammoniaque. Le chlorure de magnésium ainsi produit se prête beaucoup mieux que le chlorure de calcium à la récupération de l'acide chlorhydrique ou du chlore.

CHAPITRE III

CONDENSATION DU GAZ CHLORHYDRIQUE

Le gaz qui se dégage des fours à sulfate de soude ou des cylindres Hargreaves, renferme outre l'acide chlorhydrique, de la vapeur d'eau, de l'air, des vapeurs d'acide sulfurique et dans le cas des fours à réverbère, de l'anhydride carbonique et de l'oxyde de carbone.

Il s'agit de dissoudre complètement l'acide chlorhydrique qu'il renferme et avec le moins d'eau possible.

La condensation des vapeurs est une opération importante et délicate que l'on rencontre souvent dans l'industrie chimique.

Dans le cas de l'acide chlorhydrique, le problème est celui de la condensation d'un mélange de deux vapeurs dont les produits de liquéfaction sont solubles l'un dans l'autre.

J'ai dit précédemment que la dissolution d'acide chlorhydrique dans l'eau avait une tension de vapeur qui était minima pour une solution à 20 % d'acide chlorhydrique.

Par conséquent, le liquide qui se condensera au début, par refroidissement d'un mélange de gaz chlorhydrique et de vapeur d'eau, aura une composition voisine de $\text{HCl} + 8\text{H}^2\text{O}$. MM. Roscoë et Dittmar ont montré que l'eau absorbait des quantités d'acide chlo-

hydrique variables avec la température ainsi que le montre le tableau suivant :

A 0°, 1 gramme d'eau absorbe. . .	0 ^{gr} ,825 HCl
4 » » . . .	0,804 »
8 » » . . .	0,783 »
12 » » . . .	0,762 »
16 » » . . .	0,742 »
20 » » . . .	0,721 »
24 » » . . .	0,700 »
28 » » . . .	0,682 »
32 » » . . .	0,665 »
36 » » . . .	0,649 »
40 » » . . .	0,633 »
44 » » . . .	0,618 »
48 » » . . .	0,603 »
52 » » . . .	0,589 »
56 » » . . .	0,575 »
60 » » . . .	0,561 »

Hurter¹, en se basant sur les expériences de Roscoë et Dittmar, donnant la composition des mélanges d'acide chlorhydrique et d'eau distillant sans décomposition sous différentes pressions, a dressé le tableau suivant qui donne la tension maxima que ne peut dépasser la vapeur d'eau en présence d'acide chlorhydrique.

On voit par conséquent que le gaz chlorhydrique ne peut contenir autant de vapeur d'eau qu'un gaz inerte. A 100°, la tension de la vapeur d'eau au lieu d'être de 760 millimètres de mercure n'est que de 472 millimètres.

C'est ce qui explique que l'introduction d'acide chlorhydrique dans de l'air humide détermine la condensation partielle de la vapeur d'eau sous forme de brouillard.

¹ HURTER. *Mon. Scientifique*, 1890, p. 45, t. IV.

Les tensions de la vapeur d'eau indiquées sont un peu inférieures à celles données par l'expérience.

Température	Tension maxima de la vapeur d'eau	Tension minima de HCl	Température	Tension maxima de la vapeur d'eau	Tension minima de HCl
0°	3,2 ^{mm}	0,52 ^{mm}	60	79,0 ^{mm}	11,8 ^{mm}
5	5,0	0,81	65	103,0	15,0
10	7,2	1,16	70	130,0	18,6
15	9,8	1,65	75	164,0	23,0
20	12,8	2,00	80	205,0	28,4
25	16,6	2,60	85	254,0	34,6
30	21,0	3,30	90	313,0	42,0
35	26,5	4,10	95	386,0	50,7
40	32,8	5,00	100	472,0	60,8
45	40,0	6,00	105	574,0	72,5
50	50,0	7,50	110	676,0	84,0
55	63,0	9,30	»	»	»

Ce tableau permet d'en établir un autre donnant les poids maxima des deux corps pouvant exister par mètre cube d'un mélange gazeux.

On peut calculer facilement les proportions d'eau et d'acide chlorhydrique condensées à une température donnée lorsqu'on connaît la composition des gaz.

On sait que le refroidissement d'un mélange d'acide chlorhydrique, d'air et de vapeur d'eau produit une condensation d'eau et d'acide chlorhydrique dans le rapport de 1 volume d'acide pour 6 volumes d'eau.

Si nous appelons V_0 le volume primitif du mélange et

x_0 le volume de vapeur d'eau contenue dans l'unité de volume, V_1 le volume restant contenant x_1 de vapeur d'eau.

Température	Eau	HCl
	grammes	grammes
0°	3,394	1,158
10	7,366	2,492
20	12,648	4,150
30	20,062	6,620
40	30,332	9,709
50	44,803	14,113
60	68,771	21,537
70	109,686	32,956
80	168,059	48,892
90	249,576	70,627
100	366,171	99,049
110	510,720	133,268

Si p est la tension de vapeur à la température considérée, donnée par le tableau de Hurter on a

$$x_1 = \frac{p}{760}.$$

La quantité de vapeur condensée est $V_0x_0 - V_1x_1$ et l'acide chlorhydrique condensé est

$$\frac{V_0x_0 - V_1x_1}{6}.$$

La diminution totale du volume V_0 est donc

$$V_0x_0 \rightarrow V_1x_1 + \frac{V_0x_0 - V_1x_1}{6}$$

soit

$$\frac{7}{6}(V_0x_0 - V_1x_1) = V_0 - V_1$$

d'où

$$\frac{V_1}{V_0} = \frac{6 - 7x_0}{6 - 7x_1}$$

La vapeur non condensée est représentée par rapport au volume total pour

$$\frac{V_1 x_1}{V_0 x_0} = \frac{x_1}{x_0} \times \left(\frac{6 - 7x_0}{6 - 7x_1} \right)$$

et la vapeur condensée est :

$$\frac{V_0 x_0 - V_1 x_1}{V_0 x_0} = \frac{x_0 - x_1}{(1 - 1.166x_1)x_0}$$

La présence d'un gaz inerte tel que l'air dans le mélange, diminue la proportion de liquide condensé.

§ I. — CHALEUR DÉGAGÉE PAR LA DISSOLUTION DU GAZ CHLORHYDRIQUE DANS L'EAU.

Dans le calcul de la quantité d'eau à employer pour condenser le gaz chlorhydrique et de la surface à donner aux condenseurs, il y a à tenir compte de la notable quantité de chaleur produite par la dissolution du gaz dans l'eau.

M. Berthelot a établi que la dissolution d'une molécule d'acide chlorhydrique dans 200 molécules d'eau dégageait $17^{\text{Cal}}43$.

Si l'acide contient déjà $n\text{H}^2\text{O}$, l'addition d'eau pour l'amener à contenir 200 H^2O dégage

$$Q = \frac{11,62}{n} \text{grandes calories}$$

D'après les données de Berthelot, M. Hurter a établi que la quantité de chaleur dégagee par la dissolution de x

grammes d'acide chlorhydrique dans 1 gramme d'eau était représentée par l'équation

$$Q \text{ petites calories} = 477,5 \times x - 157x^2$$

et que l'élévation de température correspondante était donnée par

$$t = 513x - 169x^2$$

Ces formules ont permis de dresser la table suivante qui donne la quantité de chaleur dégagée en petites calories ainsi que l'élévation de température produite par dissolution du gaz chlorhydrique dans l'eau.

A partir de 20 % d'acide chlorhydrique, l'élévation de température ne croît plus. Car le mélange à 20 % est celui qui a le point d'ébullition le plus élevé.

Par conséquent, la simple dissolution du gaz effectuée à la température de 15° suffit pour porter le liquide à l'ébullition lorsque sa teneur en acide chlorhydrique est de 20 %.

La quantité de chaleur ainsi produite est très grande, on peut négliger à côté celle qui est apportée par les gaz.

Si nous supposons le gaz à 300°, la chaleur qu'il abandonne en passant de 300 à 15°, la chaleur spécifique du gaz étant 0,18 est :

$$0,18 \times 300 = 54 \text{ petites calories}$$

tandis que la dissolution d'un gramme d'acide chlorhydrique à 15° dans l'eau dégage 477 petites calories. Cela n'est plus exact lorsqu'il s'agit des gaz très chauds et très dilués provenant de la calcine.

C'est donc principalement aux endroits où a lieu le contact entre le gaz et l'eau qu'on doit avoir une grande surface de refroidissement.

Les données qui précèdent permettent de calculer la quantité d'eau à employer.

HCl $\frac{0}{0}$	Grammes HCl pour 1 gramme d'eau	Petites calories par gramme d'eau	Élévation de température
5	0,053	24,8	26°,6
6	0,064	29,9	32,1
7	0,075	34,9	37,5
8	0,087	40,4	43,4
9	0,099	45,7	49,1
10	0,111	51	54,8
11	0,124	56,8	61
12	0,136	62	66,6
13	0,149	67,7	72,8
14	0,163	73,7	79,2
15	0,176	79,2	85,1
16	0,190	85	91,4
17	0,205	91,3	98,1
18	0,219	97	104,3
19	0,234	103,1	110,8
20	0,250	109,6	117,7
21	0,266	115,9	»
22	0,282	122,2	»
23	0,299	128,7	»
24	0,318	136	»
25	0,333	141,6	»
26	0,351	148,3	»
27	0,370	155,4	»
28	0,388	161,6	»
29	0,408	168,7	»
30	0,428	175,6	»
31	0,449	182,8	»
32	0,470	189,8	»
33	0,493	197,2	»
34	0,515	204,3	»
35	0,538	211,5	»
36	0,562	218,8	»

§ 2. — CALCUL DE LA CONCENTRATION MAXIMA DE L'ACIDE CONDENSÉ ET DE LA QUANTITÉ D'EAU A EMPLOYER

Il est utile pour l'industriel de connaître la richesse maxima que pourra avoir l'acide préparé avec un gaz de composition connue.

En partant des expériences de Roscoë et Dittmar, Hurter¹ a établi la formule empirique suivante :

$$C = (0,304 - 0,0016 t) P^{0,15}$$

dans laquelle C indique le nombre de grammes d'acide chlorhydrique que peut fixer un gramme d'eau à la température t , quand l'acide chlorhydrique a, dans le mélange gazeux, une tension P exprimée en millimètres de mercure.

Cette formule ne donne qu'une indication approximative.

Pour simplifier les calculs, on a dressé deux tables donnant, l'une les valeurs de $(0,304 - 0,0016 t)$ pour différentes températures et l'autre les valeurs de $P^{0,15}$ pour une pression barométrique de 760 millimètres et pour différentes teneurs en acide chlorhydrique.

Valeurs de $0,304 - 0,0016 t = c$.

t	c	t	c	t	c	t	c
0	0,304	30	0,256	60	0,208	90	0,160
5	0,296	35	0,248	65	0,200	95	0,152
10	0,288	40	0,240	70	0,192	100	0,144
15	0,280	45	0,232	75	0,184	105	0,136
20	0,272	50	0,224	80	0,176	110	0,128
25	0,264	55	0,216	85	1,168		

¹ *Moniteur Scientifique*, 1890, p. 49.

Valeurs de $P^{0,15}$.

HCl 0/0	$P^{0,15}$	HCl 0/0	$P^{0,15}$	HCl 0/0	$P^{0,15}$	HCl 0/0	$P^{0,15}$
5	1,726	30	2,257	55	2,473	80	2,605
10	1,915	35	2,311	60	2,505	85	2,639
15	2,035	40	2,357	65	2,535	90	2,662
20	2,124	45	2,400	70	2,564	95	2,684
25	2,197	50	2,438	75	2,590	100	2,705

Il ressort des calculs de M. Hurter que, dans un condensateur dont la température est la même que celle du liquide absorbant, les murs du condensateur dissipent 3,8 calories par degré, par heure et par mètre carré, lorsque la température extérieure est de 15°.

Cette donnée jointe aux précédentes permet de calculer la quantité d'eau à employer pour obtenir dans un condenseur un acide de concentration déterminée, par l'emploi d'un mélange gazeux dont la composition et la température sont connues. On peut aussi calculer la température maxima que ne doit pas dépasser le liquide.

Supposons qu'on veuille produire un acide à 30 0/0 d'HCl avec des gaz renfermant 20 0/0 d'HCl pur.

Nous savons par un des tableaux précédents qu'un gramme d'eau doit absorber 0,428 d'acide chlorhydrique.

Le coefficient $P^{0,15}$ d'après le tableau de la page est dans le cas d'un mélange gazeux à 20 0/0, de 2,124.

La formule de Hurter devient

$$0,428 = 2,124 \times c$$

d'où

$$c = 0,201$$

En nous reportant au tableau nous voyons que cette valeur de c correspond à une température de 65° .

Pour obtenir un acide à 30% avec un mélange gazeux à 20% il faudra que la température dans le condenseur ne soit pas supérieure à 65° .¹

Le calcul de la quantité d'eau à employer peut encore se faire au moyen des données thermiques précédentes.

Il suffit d'écrire que la chaleur produite par la condensation est égale à la chaleur emportée par l'acide liquide augmentée de la chaleur perdue par les parois du condenseur.

§ 3. — APPAREILS DE CONDENSATION

L'acide chlorhydrique qu'il s'agit de condenser est à une température assez élevée et il se trouve parfois dilué dans une grande quantité de gaz inertes. Le gaz qui s'échappe de la calcine ne renferme souvent que 2 à 5% d'acide chlorhydrique pur.

¹ De la formule :

on tire
$$c = (0,304 - 0,0016 t) P^{0,45}$$

$$P = \sqrt[0,45]{\frac{c}{0,304 - 0,0016 t}}$$

qui donne la quantité maxima que peut soustraire à une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, de teneur donnée, le passage d'un gaz inerte.

P exprimant la tension partielle du gaz chlorhydrique dans le gaz inerte.

Le rapport $\frac{P}{760}$ représente le volume en centièmes du gaz chlorhydrique dans le mélange gazeux.

Pour arriver à dissoudre complètement et avec le moins d'eau possible, l'acide chlorhydrique, il faut d'abord refroidir les gaz et ensuite les traiter méthodiquement par de l'eau ; c'est-à-dire les faire circuler en sens inverse de l'eau.

En général, on refroidit et on condense séparément le gaz de la cuvette et celui de la calcine, le premier étant beaucoup plus pur que le second.

Refroidissement des gaz. — Les appareils destinés à refroidir les gaz consistent soit en une simple canalisation formée de tuyaux de poterie, soit en une série de tubes verticaux communiquant alternativement par le haut et par le bas, analogue au jeu d'orgue des usines à gaz.

Le refroidissement se produit simplement par l'action de l'air extérieur.

Lorsque les fours sont à une grande distance des condenseurs on se sert de conduites dont la longueur va quelquefois jusqu'à 100 mètres. Lorsque la place manque on replie la conduite sur elle-même, à la façon d'un serpent.

La surface de refroidissement a besoin d'être plus grande pour les gaz de la calcine qui sont à 300° environ que pour ceux de la cuvette qui ne sont qu'à 180°.

Les tuyaux en terre cuite vernissée ou simplement imprégnés de goudron sont assemblés à emboîtement, sur des supports en bois, au-dessus du sol. On leur donne une légère inclinaison pour permettre l'écoulement des produits condensés. Les joints des tuyaux sont faits au moyen d'un mélange de goudron et d'argile fine. On admet généralement que pour les gaz d'un four à moufle traitant 7 000 kilogrammes de sulfate par 24 heures, il faut que

la conduite ait un diamètre de 0^m,35 et pour les gaz de la cuvette un diamètre de 0^m,25.

Si les gaz de la cuvette et de la calcine sont mélangés, il faut un diamètre de 0^m,50.

Comme les tuyaux en poterie ne peuvent subir des variations brusques de température, on emploie, pour les gaz de la calcine qui sont plus chauds, des conduites en fonte, dans le voisinage du four. D'autrefois on se sert, dans cette partie où les gaz sont très chauds, de conduites taillées dans la pierre ou de carnaux en maçonnerie.

Pour faciliter le nettoyage des conduites en terre cuite et enlever les dépôts salins qui s'y forment on ménage de distance en distance, des regards. Voici quelques chiffres qui permettront de se rendre compte du refroidissement produit : la température de l'air étant de 6°, les gaz réunis de la cuvette et du four à moufle avaient à la sortie du four une température de 170° et après un parcours de 1^m,80 dans un tuyau de poterie de 0^m,30 de diamètre, une température de 136°,5, et après un nouveau trajet de 2^m,17 : 110°.

On peut diminuer beaucoup la longueur de la canalisation en plaçant entre les fours et les appareils de condensation, une petite tour en lave contenant des cylindres en terre réfractaire supportés par une grille.

On introduit de temps en temps, dans la tour, au moyen d'un appareil à douche une petite quantité d'eau, juste suffisante pour refroidir et humecter la garniture. Les gaz arrivent au-dessous de la grille et s'échappent par la partie supérieure. La température dans cet appareil étant assez élevée, il ne s'y condense presque pas d'acide chlorhy-

drique, mais par contre la majeure partie de l'acide sulfurique contenu dans les gaz s'y trouve retenue.

En 1890, la Société Salzbergwerk Neustassfurt a breveté un procédé de refroidissement des gaz reposant sur l'absorption de leur chaleur par la fusion aqueuse d'un sel ayant une chaleur latente de fusion assez élevée¹.

Le sel utilisé est le chlorure de calcium hydraté renfermant 1,5 partie d'eau pour 1 partie de sel anhydre soit $\text{CaCl}^2 + 10 \text{H}^2\text{O}$ ou du chlorure de magnésium. Le liquide provenant de la fusion de ce composé se rassemble dans une partie déclinée de l'appareil où est

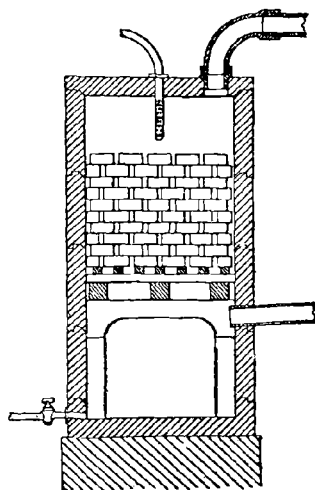


Fig. 56. — Douche pour la dissolution du gaz chlorhydrique (d'après Halphen).

disposée une ouverture de dégagement permettant au liquide de s'écouler au dehors sans qu'il y ait perte de gaz chlorhydrique. La disposition la plus simple consiste dans l'emploi d'un tube en U plongé dans l'eau chaude de manière à empêcher que le sel fondu cristallise avant sa sortie de l'appareil. Le sel se solidifie par refroidissement et peut servir à une nouvelle opération.

Au sortir de ces appareils refroidisseurs, le gaz est

¹Brevet S, n° 5244, 19 juin 1890 (*Moniteur Scientifique*, t. IV, p. 1189)

dissous dans l'eau d'une façon méthodique. Cette dissolution a lieu dans des bonbonnes, dans des tours ou dans des appareils mixtes.

Bonbonnes. — Les batteries de bonbonnes ne peuvent

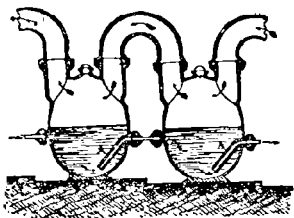


Fig. 57.

Bonbonnes (d'après Halphen.)

être disposées comme les flacons de Woulf employés dans les laboratoires.

Dans les bonbonnes, le liquide circule de l'une à l'autre et le gaz ne barbotte pas dans le liquide.

Il faudrait, en effet, pour faire passer le gaz à travers le liquide, d'une cinquantaine de bonbonnes, une pression énorme, ce qui favoriserait les pertes de gaz par tous les joints et nécessiterait une dépense importante de force motrice.

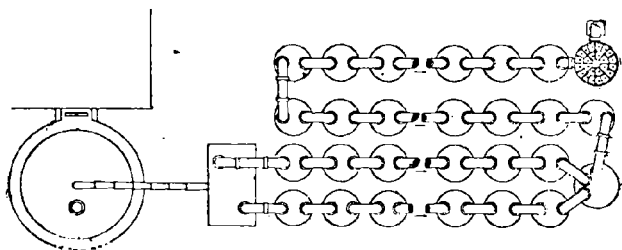


Fig. 58. — Système de bonbonnes (d'après Sorel).

Les bonbonnes sont en grès et ont une capacité qui peut aller jusqu'à 350 litres. Leur diamètre à la partie renflée est le plus souvent de 0^m,75 environ. Elles sont munies

de 4 tubulures, 2 grosses en haut et 2 autres plus petites sur les côtés pour le passage du liquide.

Elles sont disposées en grand nombre, (50 à 70 et quelquefois davantage) sur un plan en bois légèrement incliné ou sur des gradins de façon que la pente de la batterie soit de 2 centimètres par mètre environ.

Elles sont réunies les unes aux autres par la partie supérieure au moyen de tubes coudés en grès et par la partie médiane par un tube de caoutchouc.

Dans chaque bonbonne une des tubulures latérales se prolonge à l'intérieur par un tube A qui descend presque jusqu'au fond.

Le gaz arrive dans la bonbonne la plus basse et l'eau dans la plus élevée.

On réalise ainsi la condition nécessaire à toute dissolution méthodique, c'est-à-dire la circulation du gaz et du liquide en sens inverse l'un de l'autre.

En effet, pour dissoudre tout le gaz avec le moins d'eau possible, il est logique de faire passer le gaz chlorhydrique le plus dilué et par conséquent le plus difficile à dissoudre sur de l'eau pure et de mettre au contraire les gaz les plus riches au contact de la solution la plus concentrée. Pour que la dissolution soit vraiment *méthodique* il faut encore tenir compte d'une chose. La solution d'acide chlorhydrique est plus lourde que l'eau et sa densité augmente à mesure qu'elle s'enrichit en acide HCl. De sorte que dans chaque bonbonne, la solution la plus concentrée doit se trouver au fond, c'est pourquoi on a disposé les tubes de communication de façon à prendre le liquide en bas d'une bonbonne pour l'amener au niveau de la suivante. L'opération est donc *doublément méthodique*; elle est méthodique dans son ensemble puisque l'eau circule en sens

inverse du gaz ; elle est méthodique dans *chaque bonbonne*, puisque c'est toujours la solution la plus pauvre qui se trouve au contact du gaz.

Pour augmenter la réfrigération, on réunit parfois les premières bonbonnes par des tubes coudés assez élevés ayant une hauteur de 0^m,80 à 1 mètre.

Dans cet appareil, la dissolution ne se fait donc que par la surface du liquide et c'est pour augmenter cette surface que l'on a adopté cette forme de bonbonne renflée au milieu.

Auges. — Les bonbonnes sont parfois remplacées par des auges rectangulaires en grès, en lave ou en pierre siliceuse.

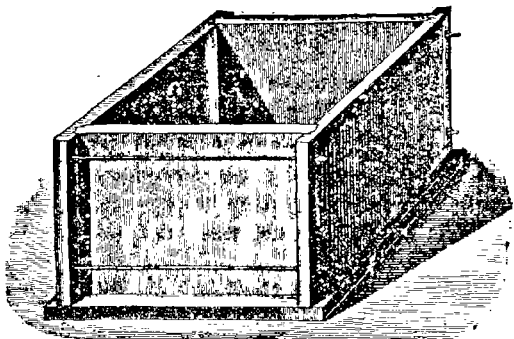


Fig. 59 — Auge en pierre (d'après Lunge et Naville).

Ces vases sont formés de dalles maintenues par des tirants en fer. Les bords des parois verticales sont taillés en biseau. Ce biseau porte une rainure qui reçoit un boudin

de caoutchouc destiné à assurer l'étanchéité. Le fond et le couvercle portent de même des rainures munies de caoutchouc destinées à recevoir les parois verticales. On garnit aussi les joints avec un mastic formé de goudron et de terre réfractaire. Ces bacs sont disposés comme les bonbonnes. Il est bon de goudronner les pièces entrant dans la construction de ces batteries, telles que le fer, le bois et la pierre. On les plonge dans le goudron porté à l'ébullition.

Les bonbonnes et les auges ne sont presque jamais employées seules, on y adjoint généralement des tours.

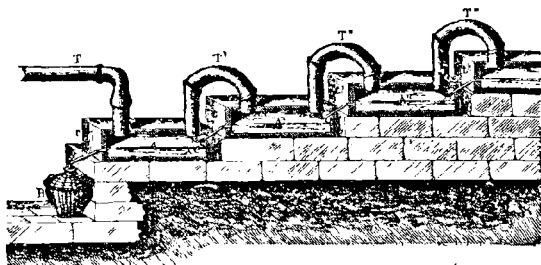


Fig. 60 — Système d'auges en pierre (d'après Lunge et Naville).

On a essayé de simplifier les appareils de condensation en pulvérisant de l'eau dans une série de bacs, au contact du courant gazeux, et d'interposer des réfrigérants à surface entre les différents bacs.

On arrive bien ainsi à condenser tout l'acide chlorhydrique mais on obtient une solution très faible.

Tours de condensation. — L'emploi des tours de

condensation dans la fabrication de l'acide chlorhydrique remonte à 1836 et est dû à Gossage, industriel anglais.

Ces tours sont analogues à la tour de Gay-Lussac employée dans l'industrie de l'acide sulfurique. Elles permettent d'assurer un contact intime entre le gaz et l'eau.

Elles sont construites en briques siliceuses ou en lave de Volvic. On leur donne en général une section carrée de 1^m,50 à 2 mètres de côté et une hauteur de 10 à 20 mètres. Mais la section peut aller jusqu'à 6 mètres carrés et la hauteur jusqu'à 36 mètres.

Les dimensions dépendent évidemment de la dilution des gaz qu'il s'agit de traiter.

Il faudra une tour plus élevée pour les gaz de la calcine que pour ceux de la cuvette.

Ces tours sont remplies de coke qui repose sur une grille.

Elles ont un poids considérable et leur construction exige certaines précautions.

On établit les fondations sur une couche de bitume ou d'un mélange de brai et de sable.

Ces fondations sont faites en maçonnerie pleine ou creuse formée de pierres siliceuses que l'on assemble avec un mortier de sable et de goudron ou avec du soufre fondu. On évite l'emploi de la chaux et du calcaire qui seraient attaqués par les infiltrations d'acide chlorhydrique.

Au-dessus du sol, le socle a la forme d'un tronc de pyramide à base carrée dont les faces sont recouvertes d'asphalte et, au niveau du sol, on ménage tout autour un fossé circulaire qui recueille les eaux d'infiltration pouvant provenir de la tour et les conduit dans un bac.

Cette fondation supporte la charpente en bois de la tour.

Le fond de celle-ci est constitué par une dalle en pierre

très épaisse légèrement creusée et présentant une inclinaison du côté où doit s'écouler l'acide.

Les parois sont formées de pierres sili-
ceuses. Les joints sont faits à tenon et
mortaise présentant une surface inclinée
de l'extérieur à l'intérieur (fig. 61). Ce qui
permet à l'acide de s'écouler de lui-
même s'il s'introduisait dans cette partie.
Les joints peuvent être aussi produits



comme dans les auges au moyen de boudins de caoutchouc

emprisonnés dans des rainures ou avec du soufre ou enfin avec des morceaux de flanelle que l'on a laissé macérer pendant 24 heures dans un mélange d'huile de lin cuite, (1 partie), de minium (2 parties) et de sulfate de baryte (3 parties).

Le tout est consolidé par des tirants en fer qui sont ainsi que le bois soigneusement goudronnés.

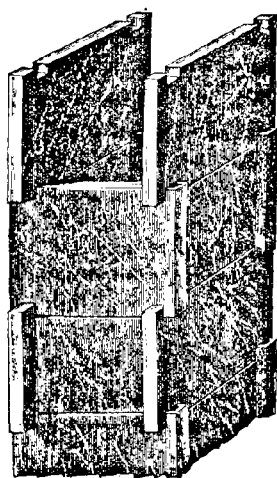


Fig. 62. — Construction des tours (d'après Lunge et Naville).

Enfin on peut, d'après Halphen¹, lorsque les pierres sont suffisamment résistantes aux angles les assembler comme l'indique la figure 62.

¹ HALPHEN. *L'Industrie de la soude*, p. 240.

Pour diminuer la pression exercée par la charge de coke sur le fond de la tour, on établit 2 ou 3 arceaux percés de trous qui supportent chacun une partie de la garniture et qui sont espacés, au plus, de 8 à 10 mètres.

La grille inférieure est supportée par des piliers en lave.

La partie supérieure de la tour est formée de grandes dalles donnant accès à l'eau destinée à dissoudre le gaz.

Cette eau provient d'un réservoir en bois goudronné placé en haut de la charpente.

La garniture est généralement constituée par du coke métallurgique.

Les morceaux les plus gros sont placés dans le bas de la tour et on remplit avec des couches successives de morceaux de plus en plus petits pour terminer avec des fragments de 10 centimètres de diamètre. Ce garnissage doit être fait à la main et avec le plus grand soin.

On remplit jusqu'à l'orifice de sortie des gaz.

Au bout de quelques années d'usage les pores du coke finissent par se boucher et l'on doit remplacer le garnissage.

Celui-ci peut aussi être fait avec de petits cylindres d'argile en forme de pots à fleurs dont les parois et le fond sont perforés de petits trous. Ce garnissage est moins économique que le coke.

On peut placer au fond de la tour ces pièces en poterie et achever le remplissage avec du coke.

On peut aussi employer des plateaux perforés, mais dans ce cas, il faut refroidir soigneusement les gaz avant

de les introduire dans la tour afin d'éviter la rupture des plateaux.

Les gaz arrivent sous la grille inférieure, s'élèvent dans la tour et rencontrent l'eau qui coule en sens inverse.

Le traitement est donc encore méthodique.

Il est évident que plus la tour sera élevée, plus l'absorption sera complète et plus la dissolution obtenue sera concentrée.

Mais on ne peut augmenter beaucoup la hauteur sans nuire à la solidité et à la stabilité de l'appareil.

Il vaut mieux avoir recours à deux tours, reliées par un tuyau en grès, de façon que le gaz, après avoir traversé la première de bas en haut, arrive en bas de la deuxième et la traverse également de bas en haut (fig. 63).

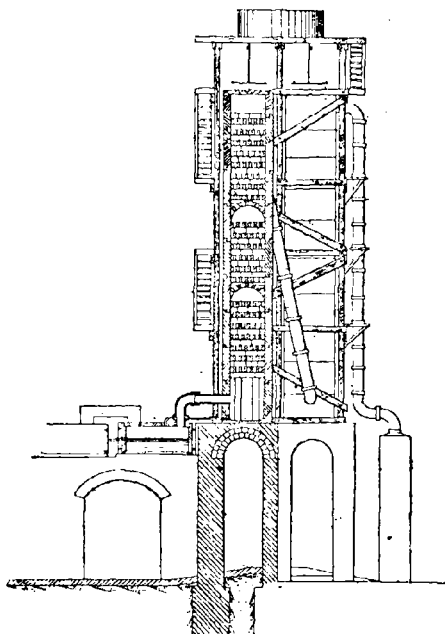


Fig. 63. — Tour de condensation (d'après Sorel).

de bas en haut, arrive en bas de la deuxième et la traverse également de bas en haut (fig. 63).

L'eau doit toujours circuler en sens inverse des gaz, c'est-à-dire qu'elle s'écoule de haut en bas de la deuxième tour et que l'acide faible ainsi obtenu est remonté au sommet de la première.

En général, la densité de l'acide au bas de la première tour est de 18° Baumé et au bas de la deuxième de 7° ou 8° Baumé.

Les tours déterminent un tirage qui, le plus souvent, est suffisant pour assurer l'aspiration du gaz provenant de la cuvette ou de la moufle.

Mais dans le cas des fours à réverbère, le tirage devant à la fois aspirer le gaz chlorhydrique de la calcine et assurer la marche du foyer, la tour ne suffit plus et on doit établir une communication de la partie supérieure de celle-ci avec la cheminée générale de l'usine.

Ce tirage est réglé convenablement par des registres placés sur les carnaux, de façon que la circulation dans les bonbonnes et les tours ne soit pas trop rapide, auquel cas la condensation serait défectueuse.

Dans le Lancashire, on adopte, d'après Sorrel, des tours ayant de 19 à 20 mètres de hauteur, calculées de façon que leur capacité varie de 2^{m³},25 à 5^{m³},50 par tonne de sel décomposé par semaine.

En général, on peut admettre que pour 100 kilogrammes de sel décomposé en 24 heures, il faut donner aux conduits de refroidissement une capacité de 0^{m³},60 et aux tours un volume variant de 1 mètre cube à 4 mètres cubes ; la condensation des gaz de la calcine exigeant un plus grand volume que la condensation des gaz de la cuvette.

Voici les dimensions adoptées pour une tour¹ :

Hauteur totale	38 ^m ,10
Base carrée de	1 ^m ,53 de côté
Maconnerie au-dessus du sol.	1 ^m ,65
Chambre à gaz	1 ^m ,07
Colonne de coke divisée en 3 parties	
égales	29 ^m ,83
Réservoir d'eau et chambre d'eau	4 ^m ,60
Hauteur du tuyau d'échappement des	
gaz au-dessus du réservoir d'eau.	0 ^m ,95
	<hr/>
	38 ^m ,10

Système mixte. — Ce système qui est le plus employé comprend des bonbonnes et des tours.

C'est la solution faible qui s'écoule des tours, qui alimente la batterie de bonbonnes, de sorte que les gaz circulent toujours en sens inverse de l'eau.

On obtient ainsi facilement un acide ayant une densité de 19° à 21° Baumé.

Voici un exemple de ce genre d'installation².

Un four à moufle reçoit en 24 heures huit charges de 500 kilogrammes de sel. Le canal réfrigérant est en pierre et sa section intérieure est de 70 × 70 centimètres, sa longueur de 30 mètres.

La batterie de bonbonnes se compose de 72 pièces de 300 litres chacune, divisées en 3 séries.

La tour, garnie de coke, a 25 mètres de haut; sa base carrée mesure à l'intérieur 1^m,60 de côté.

L'acide qui s'écoule est refroidi par son passage dans des tubes en U plongés dans de l'eau froide.

¹ WURTZ. *Dictionnaire de chimie*, p. 1575.

² LUXGE et NAVILLE. *Traité de fabrication de la soude*, p. 245.

Il sert à alimenter les bonbonnes. L'acide qui sort à

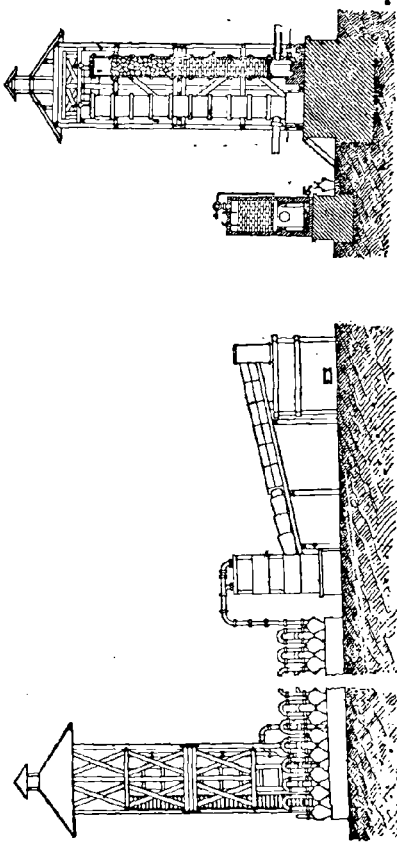


Fig. 64.
Installation pour la condensation de l'acide chlorhydrique (d'après Halphen).

l'autre extrémité de la batterie, c'est-à-dire du côté du four, marque 20° Baumé à froid.

L'acide ainsi obtenu est emmagasiné dans de grandes citernes en pierre.

A l'usine du Petit-Quevilly, près Rouen, à la Société Malétra, on obtiendrait, d'après Halphen¹, une condensation plus complète d'acide, en injectant, au sommet de la tour, de l'eau pulvérisée qui assure un meilleur contact.

§ 4. — COMPARAISON DES SYSTÈMES DE CONDENSATION

L'emploi des bonbonnes permet d'avoir de l'acide à 22° Baumé, c'est-à-dire relativement concentré.

C'est celui qui, par conséquent, consomme le moins d'eau et dont l'installation est la moins coûteuse.

Mais la condensation y est insuffisante, surtout lorsque les gaz sont dilués, et on perd jusqu'à 10 et 15 % d'acide chlorhydrique.

Avec les tours seules, la condensation est bonne, mais la consommation d'eau est plus forte et l'on obtient un acide plus étendu ne marquant que 18° Baumé.

Les frais d'installation et d'entretien sont, en outre, assez élevés.

Le meilleur système est donc le système mixte qui possède les avantages des deux précédents.

§ 5. — RENDEMENT

Théoriquement, 100 kilogrammes de sel marin donnent 62^{kg},36 d'acide chlorhydrique gazeux ; mais le sel employé n'étant jamais pur et ne renfermant en moyenne que 94 %

¹ HALPHEN, p. 243.

de chlorure de sodium, et le sulfate produit contenant environ 1,5 de chlorure non décomposé, le rendement ne peut être que de 58 kilogrammes.

M. Allhusen¹ établit ainsi le rendement et les pertes :

Gaz de la cuvette . . .	68,6	%	de la quantité théorique
Gaz de la calcine à réver-			
bère	29,4	»	»
Pertes	2,0	»	»

En 1889, M. Lequin² évaluait à 8 à 12 % la perte en gaz chlorhydrique, résultant d'une mauvaise condensation ou des pertes par les portes de travail des fours.

Cette dernière perte est diminuée par l'emploi des fours mécaniques.

§ 6. — PURIFICATION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE

On obtient deux qualités différentes d'acide, suivant qu'il provient de la cuvette ou de la calcine.

Celui qui provient de la calcine renferme toujours de l'acide sulfurique qui est gênant pour bien des applications.

C'est ainsi que dans la fabrication du chlore par le procédé Deacon, les vapeurs d'acide sulfurique renfermées dans le gaz diminuent rapidement l'activité des sels de cuivre.

Dans le procédé Weldon, la régénération du manganèse est contrariée par la présence d'acide sulfurique qui donne, avec le chlorure de calcium, un précipité de sulfate de calcium.

Dans la galvanisation du fer, un acide chlorhydrique

¹ HALPHEN, p. 246.

² Rapport du jury de l'Exposition universelle de 1889.

contenant plus de 1 % d'acide sulfurique détermine la formation de taches noires sur lesquelles le zinc ne se fixe pas.

L'acide chlorhydrique brut renferme, outre l'acide sulfurique, quelques autres impuretés. Ce sont, le perchlorure de fer qui le colore en jaune, l'arsenic provenant de l'acide sulfurique employé et parfois un peu d'anhydride sulfureux.

Lorsqu'on doit employer l'acide chlorhydrique à l'état gazeux, lorsqu'il s'agit, par exemple, de préparer le chlore par le procédé Deacon, on opère de la manière suivante :

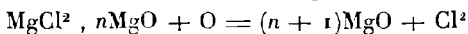
On fait ruisseler dans une tour garnie de galets un mélange de 4 volumes d'acide sulfurique chaud à 60° Baumé et d'un volume d'acide chlorhydrique impur, tandis qu'un courant d'air circule de bas en haut.

L'acide sulfurique s'empare de l'eau de la solution d'acide chlorhydrique en produisant un dégagement de chaleur et le gaz chlorhydrique mis en liberté est entraîné par le courant d'air et dirigé dans les décomposeurs Deacon.

L'acide sulfurique à 52° Baumé qui s'écoule à la partie inférieure de la tour est concentré dans une tourelle analogue au Glover dans laquelle circulent des gaz chauds fournis par un gazogène.

A Salindres, avant d'envoyer le mélange d'air et d'acide chlorhydrique dans les appareils à décomposition on le fait circuler dans un appareil rempli de briquettes de magnésie chauffé à 500° qui retiennent les dernières traces d'acide sulfurique.

La magnésie retient l'acide sulfurique et décompose déjà une partie de l'acide chlorhydrique d'après l'équation :



CHAPITRE IV

L'INDUSTRIE DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE AU POINT DE VUE ÉCONOMIQUE

§ I. — APPLICATIONS

Le principal emploi de l'acide chlorhydrique est la fabrication du chlore.

Ce débouché pourrait disparaître ou être réduit si la fabrication de la soude et du chlore par l'électrolyse du chlorure de sodium se développait. Tout le chlore ainsi produit ne pourrait être transformé en chlorure de chaux et il faudrait en convertir une partie en acide chlorhydrique par union directe avec l'hydrogène produit également par électrolyse.

L'appareil Outhenin et Chalandre destiné à la préparation électrolytique du chlore et de la soude porte un dispositif permettant une combinaison du chlore avec l'hydrogène.

On a pris, d'autre part, de nombreux brevets pour modérer la réaction. L'un d'eux le brevet Pataky¹ consiste à faire passer simultanément volumes égaux de chlore et d'hydrogène sur des fragments de charbon de bois disposés dans un appareil en grès.

La combinaison des deux gaz se fait sans explosion et on recueille l'acide dans de l'eau².

¹ Brevet allemand n° 113-219 du 22 août 1899.

² A. HALLER 2, p. 134.

Les principales applications de l'acide chlorhydrique sont : la fabrication du chlore, des hypochlorites et des chlorates, des chlorures métalliques et de certains composés organiques.

Il sert encore au décapage des métaux, à la fabrication de la gélatine d'os et du phosphate de chaux précipité, au lavage du noir animal, etc.

La France produit annuellement 55 000 tonnes d'acide chlorhydrique.

§ 2. — IMPORTATION ET EXPORTATION

Importations et exportations de la France. — Les importations et les exportations françaises de l'acide chlorhydrique sont résumées dans le tableau suivant :

Années	Exportation	Importation	Années	Exportation	Importation
	tonnes	tonnes		tonnes	tonnes
1870	825	222	1899	1 778	1 429
1880	2 428	3 941	1900	1 962	1 285
1889	3 077	3 852	1991	2 892	2 806
1890	3 134	3 334	1902	3 913	2 792
1892	1 577	8 873	1903	3 556	2 973
1894	1 060	3 055	1904	3 003	3 674
1896	1 258	2 468	1905	3 161	4 243
1898	906	1 496			

C'est surtout en Espagne, en Grèce, en Suisse et en Turquie qu'ont lieu les exportations françaises.

Importations et exportations de l'Allemagne. —

Les exportations ont varié de 1892 à 1899 de 11 761 à 13 037 tonnes et les importations de 4 371 à 3 325 tonnes.

Production de la France. — La production de la France en 1899 se répartissait, d'après Guillet¹, entre 13 usines produisant en tout 53800 tonnes.

Ce sont :

La Société des matières colorantes de Saint-Denis, qui fait 800 tonnes.

Dans le nord : la compagnie de Saint-Gobain, à Chauny ; les établissements Kuhlmann ; la Société des produits chimiques d'Hautmont ; la Société anonymes des Verreries et Manufactures de glaces d'Aniche ; la maison Lacroix et C^{ie}.

Dans le Nord-Ouest : les établissements Malétra.

Dans le Centre : la compagnie de Saint-Gobain, à Saint-Fons, produisant 18000 tonnes.

Dans le Sud Ouest : la compagnie de Saint-Gobain, à l'Oseraie ; la Société de Marseille-l'Estaque ; la compagnie des produits chimiques d'Alais et de la Camargue.

Toutes ces usines emploient le procédé de décomposition du sel marin par l'acide sulfurique sauf les usines d'Hautmont et de Marseille-l'Estaque qui utilisent le procédé Hargreaves.

Le cours de l'acide chlorhydrique ordinaire à 22° B. était en juillet 1907 de 8 francs les 100 kilogrammes à Paris. De 1896 à 1901 il est resté stationnaire à 7 francs.

¹L. GUILLET, p. 89.

TROISIÈME PARTIE

INDUSTRIE DE L'ACIDE AZOTIQUE

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS

L'acide azotique ou nitrique a pour formule AzO^3H .

C'est un acide fort qu'on ne rencontre dans la nature qu'à l'état de sel.

Il peut prendre naissance par combinaison de l'azote avec l'oxygène et la vapeur d'eau sous l'influence de l'électricité. C'est pourquoi il existe en très petite quantité sous forme d'azotate d'ammonium dans les pluies d'orage.

On trouve les azotates ou nitrates, dans les terrains où des matières organiques azotées se trouvent soumises à l'action de l'oxygène de l'air et du ferment nitrique.

L'azotate de sodium ou salpêtre du Chili existe en gisements très importants au Pérou et au Chili. Il semble provenir de l'oxydation d'algues marines sous l'influence du ferment nitrique.

La véritable cause de la formation des nitrates dans le sol est longtemps restée ignorée ; les savantes recherches

de Pasteur, Schloësing et Müntz, effectuées de 1862 à 1877, ont démontré pour la première fois que la nitrification est le résultat d'une action exercée dans le sol par des microbes qui transforment les substances azotées végétales ou animales en acide nitrique.

Ces microbes commencent par attaquer la matière organique et la décomposent ensuite pour en former leur aliment ; des transformations successives amènent la naissance de l'ammoniaque, puis son oxydation et sa transformation en acide azoteux, puis en acide azotique. Ce dernier s'unit aux bases contenues dans le sol : chaux, magnésie, potasse. Il se forme des azotates auxquels la plante empruntera l'azote dont elle aura besoin.

C'est à une fermentation analogue des matières organiques azotées qu'est due la formation d'azotate de calcium sur les murs des étables.

On trouve les nitrates dans toutes les plantes, au moins à un certain moment de leur développement ; ils proviennent sans doute, en partie, de l'assimilation des nitrates formés ou ajoutés dans le sol. La quantité d'azotate est la plus élevée dans les tiges, puis elle va en diminuant dans les racines, les radicules, les fleurs ; les feuilles en renferment le moins, ce qui doit être attribué à l'action réductrice de la chlorophylle. Le maximum d'azotate se rencontre un peu avant la floraison.

§ 1. — HISTORIQUE

L'acide azotique a été mentionné pour la première fois, au IX^e siècle, par l'alchimiste arabe Geber qui l'obtenait par calcination du salpêtre avec de l'alun et du sulfate de cuivre.

En 1225, Raymond Lulle, l'obtint par chauffage du nitre avec de l'argile et lui donna le nom d'*eau forte*. La silice de l'argile déplaçait l'acide azotique et se combinait à la potasse.

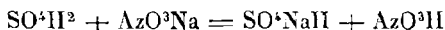
Cet acide fut ensuite employé couramment par les alchimistes pour la séparation de l'or d'avec l'argent.

Plus tard on perfectionna le procédé de Raymond Lulle en remplaçant l'argile par du sulfate de fer.

Mais la fabrication ne devint réellement industrielle que lorsque le prix de revient de l'acide sulfurique fut assez faible pour permettre l'emploi de ce corps.

En 1776, Lavoisier montra que l'acide azotique renferme de l'oxygène, puis en 1784, Cavendish en réalisa la synthèse, par l'action de l'étincelle électrique sur l'air humide, et enfin en 1816, Gay-Lussac en établit la composition.

Aujourd'hui l'acide azotique s'obtient industriellement par deux procédés. Le premier qui est encore de beaucoup le plus employé consiste à décomposer l'azotate de sodium du Chili par l'acide sulfurique concentré d'après l'équation



et le second qui fonctionne depuis peu de temps dans un

petit nombre d'usines consiste à combiner l'azote et l'oxygène de l'air sous l'influence d'un arc électrique.

L'acide azotique qui, au début, n'était guère employé qu'à la gravure et au décapage des métaux a pris une importance considérable par suite du développement de la fabrication des produits nitrés employés comme explosifs dans l'art de la guerre et dans le génie civil. La préparation des dérivés nitrés employés par les industries de la soie artificielle, du celluloïd, des matières colorantes consomme également une quantité importante d'acide azotique.

§ 2. — PROPRIÉTÉS

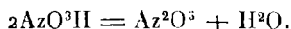
L'acide le plus pur qui ait été préparé renferme un peu d'eau en excès et contient seulement 99% d'acide rigoureusement pur AzO^3H^1 . L'acide le plus concentré du commerce ou acide fumant à 48° B contient seulement 94,09 d'acide pur pour 100.

L'acide azotique pur a pour densité 1,56 il se conserve mal, car l'action de la lumière suffit à le décomposer en oxygène et peroxyde d'azote.

C'est ce dernier composé qui, en se dissolvant dans l'acide non décomposé, le colore en jaune.

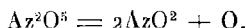
La décomposition est encore plus rapide sous l'action de la chaleur.

On peut admettre qu'il y a d'abord mise en liberté d'anhydride azotique :



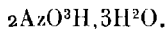
¹ MOISSAN. *Traité de chimie minérale*, t. I, p. 620.

Ce corps qui est très instable se dédouble aussitôt en peroxyde d'azote et oxygène



La dissolution de l'acide azotique dans l'eau présente un phénomène analogue à celui de la dissolution d'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on chauffe l'acide fumant, il entre en ébullition à 86°; mais le produit perd peu à peu de l'anhydride azotique qui se décompose aussitôt en peroxyde d'azote ou vapeurs rutilantes et oxygène et le point d'ébullition s'élève et atteint 123° à la pression atmosphérique. Le produit qui distille a alors une composition constante répondant à peu près à la formule



Il renferme exactement 68 % de AzO^3H , tandis que cette formule exigerait 70 %. Inversement, lorsqu'on distille une solution étendue d'acide azotique, il passe principalement de l'eau, le liquide restant dans l'appareil distillatoire s'enrichit de plus en plus en acide, la température qui était au début voisine de 100° atteint 123° et le liquide distille avec la même composition que précédemment. Ce produit renferme 68 % d'acide azotique pur.

Dans les deux cas, la température d'ébullition devient constante lorsque la composition de la vapeur est devenue la même que celle du liquide.

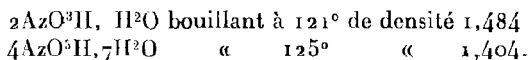
De tous les mélanges d'eau et d'acide azotique c'est celui qui répond à la composition ci-dessus qui a le point d'ébullition le plus élevé.

La composition varie si l'on modifie la pression sous laquelle a lieu la distillation.

L'acide azotique concentré fume à l'air, parce qu'il forme avec l'humidité atmosphérique ce produit qui étant moins volatil se condense sous forme de brouillard,

De même que pour l'acide chlorhydrique, la distillation à température fixe, n'implique pas nécessairement l'existence d'une combinaison définie.

On a signalé encore l'existence de deux autres hydrates :



Pour son mélange avec l'eau, l'acide azotique produit une contraction qui est maxima pour un mélange à 3 molécules d'eau et 1 molécule d'acide. Elle est alors de 8,75%.

L'acide azotique se trouve dans le commerce à divers degrés de concentration. Ce sont, outre l'acide fumant, l'acide à 40° B et l'acide à 36° B. L'acide à 40° est un peu moins concentré que celui qui correspondrait à la formule $2\text{AzO}^3\text{H}, 3\text{H}^2\text{O}$.

La dissolution de l'acide azotique pur dans l'eau donne lieu à un dégagement de chaleur¹ qui est de 3,575 grandes calories pour la dilution d'une molécule d'acide dans 200 molécules d'eau et de

2 ^{cal} ,575 pour.	0,5 H ² O
1 ^{cal} ,920 pour.	1,0 H ² O
0 ^{cal} ,210 pour.	5 H ² O

¹ M. BERTHELOT. C. R., t. LXXVIII, p. 769-1874.

Le tableau suivant ¹ donne les teneurs en acide azotique pour des solutions de différentes densités,

Densité	Degré Baumé	AzO ³ H 0/0	Point d'ébullition
1,522	49,3	100,00	86°
1,486	46,5	88,75	99
1,452	45,0	77,78	115
1,420	42,6	70,00	120
1,390	40,4	63,64	119
1,361	38,2	58,33	117
1,338	36,5	53,84	»
1,315	34,5	50,00	113
1,297	33,2	46,67	»
1,277	31,4	43,75	»
1,260	29,7	41,18	»
1,245	28,4	38,89	»
1,232	27,2	36,84	»
1,219	25,8	35,00	»
1,207	24,7	33,33	108
1,197	23,8	31,82	»
1,188	22,9	30,44	»
1,180	22,0	29,17	»
1,175	21,0	28,00	»
1,166	20,4	26,92	»
1,160	19,9	25,93	»
1,155	19,3	25,00	104

Le plus souvent, dans l'industrie, on détermine la richesse des solutions d'acide azotique d'après la densité. Il est bon de savoir qu'il y a des corrections assez importantes à faire pour tenir compte de la température et surtout de la présence de l'acide azoteux ou du peroxyde d'azote.

¹ H. MOISSAN, *Traité de chimie minérale*, I, p. 622.

Les tables suivantes permettent de faire ces corrections.

Influence de la température sur la densité de l'acide azotique.

Densité	Correction pour $\pm 1^\circ$	Densité	Correction pour $\pm 1^\circ$
1,000 à 1,020	$\pm 0,0001$	1,281 à 1,310	$\pm 0,0010$
1,021 à 1,040	0,0002	1,311 à 1,350	0,0011
1,041 à 1,070	0,0003	1,351 à 1,365	0,0012
1,071 à 1,100	0,0004	1,366 à 1,400	0,0013
1,101 à 1,130	0,0005	1,401 à 1,435	0,0014
1,131 à 1,160	0,0006	1,436 à 1,490	0,0015
1,161 à 1,200	0,0007	1,491 à 1,500	0,0016
1,201 à 1,245	0,0008	1,501 à 1,520	0,0017
1,246 à 1,280	0,0009		

Influence du peroxyde d'azote.

Az ² O ⁴ %	A retrancher	Az ² O ⁴ %	A retrancher
0,50	0,0008	6,00	0,0395
1,00	0,0030	6,50	0,0430
1,50	0,0068	7,00	0,0465
2,00	0,0105	7,50	0,0500
2,50	0,0143	8,00	0,0533
3,00	0,0180	8,50	0,0566
3,50	0,0217	9,00	0,0600
4,00	0,0253	9,50	0,0633
4,50	0,0288	10,00	0,0666
5,00	0,0323	10,50	0,0698
5,50	0,0360	11,00	0,073

L'acide azotique est un des acides les plus forts et un oxydant énergique.

Même en solution très diluée, il possède encore la saveur acide.

Tous les métaux à l'exception des métaux précieux se dissolvent dans l'acide azotique.

Mais tandis qu'avec les autres acides, il y a, en général dégagement d'hydrogène, avec l'acide azotique il y a oxydation de l'hydrogène, formation d'eau et d'un oxyde inférieur de l'azote qui est le plus souvent le bioxyde d'azote avec quelquefois du protoxyde d'azote ou de l'azote.

Avec certains métaux, tels que l'argent et le mercure, l'attaque est plus vive avec l'acide concentré à la température ordinaire qu'avec l'acide étendu; avec d'autres, tels que le fer, le zinc et l'étain, l'acide concentré a peu d'action et l'attaque est bien plus vive avec l'acide étendu.

Le cuivre est attaqué par l'acide étendu et par l'acide concentré.

L'acide fumant, non seulement, n'attaque pas le fer, mais l'empêche d'être attaqué ensuite par l'acide plus étendu.

La fonte résiste aux vapeurs d'acide azotique, mais est attaquée, dès qu'il y a condensation de ces vapeurs. L'acide azotique attaque presque toutes les substances organiques. Il peut agir simplement comme oxydant, ou bien, lorsqu'il est concentré, et surtout en présence d'acide sulfurique, donner des dérivés nitrés.

L'acide azotique désorganise rapidement les tissus animaux et constitue par conséquent, un poison violent.

L'acide azotique ne forme pas de sels métalliques insolubles, mais il peut être dosé pondéralement au moyen de la cinchonamine avec laquelle il donne un nitrate bien peu soluble en liqueur acide.

L'acide azotique donne diverses réactions colorées très sensibles. La diphénylamine en solution sulfurique four-

nit une solution d'un bleu intense, la brucine donne une coloration rouge orange.

On dose généralement l'acide azotique et les azotates par la méthode de Pelouze, c'est-à-dire réduction par le chlorure ferreux et mesure du volume de bioxyde d'azote dégagé.

Pour doser l'acide azoteux en présence d'acide azotique, on traite le mélange par l'urée et l'on mesure l'azote dégagé.

Les principaux sels de l'acide azotique sont ceux de sodium, de potassium et de calcium.

Le *nitrate de sodium du Chili*, fut connu en Europe vers 1821, et ne commença à être employé que 10 ans plus tard. L'exploitation fut longtemps cantonnée à Tarapaca.

La production annuelle du Chili est actuellement de 1 750 000 tonnes environ.

Le nitrate brut ou *caliche* est en amas irréguliers alternant avec des dépôts de sel marin et de borate de calcium.

La présence constante du sel marin et de l'iode ont conduit à penser que le *caliche* est d'origine marine.

Par suite du relèvement de la plage, la mer forma des étangs qui s'évaporèrent peu à peu. Les algues périrent et leur matière azotée rencontrant des conditions favorables fut nitrifiée. Le caliche renferme l'iode, en partie sous forme d'iodate. Or Müntz a montré que le ferment nitrique transforme en iodate les iodures des végétaux marins.

L'extraction du nitrate de sodium du caliche est une opération simple fondée sur les différences que présente la solubilité de ce corps à chaud et à froid tandis que la solubilité du chlorure de sodium varie peu.

Le *nitrate de potassium* ou salpêtre se préparait autrefois au moyen des produits provenant des nitrières artificielles.

Aujourd'hui, le nitrate de sodium du Chili est la source presque unique du salpêtre. On traite ce nitrate du Chili par du chlorure de potassium



Le chlorure de potassium a été longtemps extrait des eaux de la mer ou des cendres de varechs ; actuellement, il provient principalement des gisements de Stassfurth,

La réaction est complète et l'on sépare les 2 produits formés en utilisant comme dans le traitement du caliche les différences de solubilité du salpêtre à chaud et à froid. On concentre la solution à l'ébullition, il se dépose d'abord un peu de sulfate de calcium, puis du chlorure de sodium et on envoie la liqueur chaude dans des cristallisoirs où le salpêtre cristallisé en aiguilles jaunâtres. Il contient 6 à 10 % d'impuretés et notamment des chlorures, des carbonates, des matières organiques qui le rendent hygroscopique et inapplicable à la fabrication de la poudre.

Le mode de purification proposé par Baumé et Lavoisier est encore appliqué aujourd'hui.

On redissout le sel et on ajoute à sa solution concentrée et bouillante de l'albumine qui en se coagulant entraîne les matières en suspension et les substances colorées. On enlève le coagulum, on coule le liquide dans un cristallisoir et l'on agite pendant la cristallisation pour avoir des cristaux plus petits qui retiennent moins d'eaux-mères. Ces cristaux sont lavés avec une solution saturée de salpêtre, qui ne peut plus dissoudre de ce sel mais s'empare des impuretés. Ce salpêtre est redissous dans l'eau à l'ébullition, collé de nouveau, puis coulé dans des cristallisoirs en bois doublé de cuivre.

CHAPITRE II

FABRICATION DE L'ACIDE AZOTIQUE PAR L'AZOTATE DE SODIUM

La principale source d'acide azotique est actuellement le nitrate de sodium du Chili.

La fabrication comprend 2 parties :

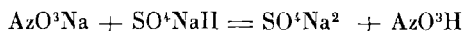
1° la décomposition du salpêtre de sodium par l'acide sulfurique ;

2° la condensation de l'acide formé.

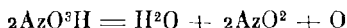
La décomposition du salpêtre a lieu, théoriquement en deux phases :



et



Dans la pratique, on s'arrête à la première réaction correspondant à la formation de bisulfate de sodium, car la seconde exigerait une température trop élevée, telle que l'acide mis en liberté serait en grande partie décomposé en eau, peroxyde d'azote et oxygène :



L'acide obtenu dans ces conditions ne pourrait pas être bien concentré, puisqu'il y a, dans cette dernière décomposition, formation d'eau.

Il y aurait, en outre, une grande dépense de combustible et une attaque rapide des appareils.

Lorsqu'on veut obtenir de l'acide azotique fumant il faut employer de l'acide sulfurique à 66° B.

Par suite des dangers que présente le maniement de l'acide azotique fumant, les compagnies de chemins de fer françaises refusent de le transporter et celui-ci doit être produit par les usines qui l'emploient.

Pour obtenir les acides ordinaires du commerce, c'est-à-dire les acides à 40° B et à 36° B, on a avantage à se servir d'acide sulfurique à 60°. L'acide sulfurique plus concentré, déshydratant l'acide azotique formé, donne de l'anhydride azotique instable qui se dédouble aussitôt en peroxyde d'azote et oxygène.

De plus, en employant de l'acide sulfurique du Glover, on évite les frais de concentration de l'acide, on évite aussi l'effervescence assez brusque qui se produit par le mélange de l'acide sulfurique concentré avec le nitrate.

On introduit souvent plus d'acide sulfurique que ne l'indique la théorie, de façon à avoir à la fin de l'opération un résidu plus fluide et plus facile à couler.

L'excès d'acide sulfurique peut s'élever jusqu'aux $\frac{3}{4}$ de la quantité théorique. Même en limitant la réaction à la première phase, il se produit toujours un peu de vapeurs rutilantes, principalement au début et à la fin de l'opération.

Au début parce que l'acide azotique formé se trouve en présence d'un grand excès d'acide sulfurique, qui le déshydrate; à la fin, parce qu'on est obligé d'élever la température pour maintenir la masse en fusion.

§ I. — APPAREILS

Les appareils n'ont pas subi de modifications bien importantes dans ces dernières années.

Ils répondent à deux types : ce sont des cylindres horizontaux ou des marmites à axe vertical. Ils sont en fonte épaisse.

Cornues cylindriques horizontales. — Dans les petites fabriques, on fait généralement usage de cylindres horizontaux en fonte ayant environ 0^m,60 à 1^m,25 de diamètre et 1^m,50 de longueur, épais de 4 centimètres et disposés l'un à côté de l'autre sur un même foyer.

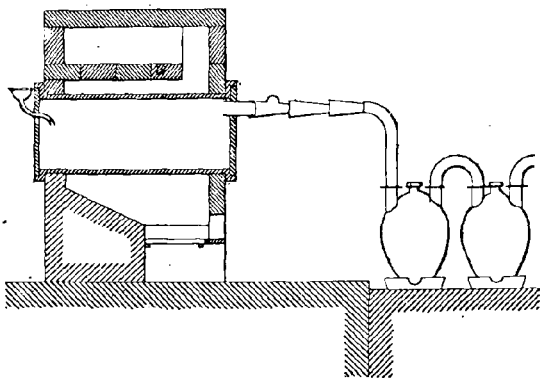


Fig. 65. — Fabrication de l'acide azotique dans les petits cylindres.

Les cornues portent intérieurement deux rebords longitudinaux qui soutiennent un revêtement en briques réfractaires destiné à protéger la moitié supérieure de la cornue contre les vapeurs acides.

Les deux extrémités des cylindres ou seulement l'une d'elles, sont généralement libres et sont constituées par deux tampons en fonte de 4 centimètres d'épaisseur qui pénètrent dans une rainure.

L'un des tampons est fixé à demeure par du mastic de fonte ordinaire (100 parties de tournure de fonte, 5 de fleur de soufre, 5 de chlorhydrate d'ammoniaque), l'autre tampon est le plus souvent mobile et mastiqué avec de l'argile et de la poudre de brique réfractaire. On peut aussi employer comme tampon fixe une pierre schisteuse que l'on scelle avec un mélange de lave de Volvic, de soufre et de sel ammoniac.

Le tampon fixe porte à demeure, à sa partie supérieure, un tube de dégagement pour les vapeurs; l'autre, qui est muni de supports et de coins de serrage, est enlevé pour le défournement et pour le chargement du nitrate; de plus il porte un tube en grès en S, pour l'introduction de l'acide sulfurique.

Chaque cylindre reçoit une charge de 75 kilogrammes de nitrate de sodium et d'environ la même quantité d'acide à 60° B.

Les gaz du foyer commencent par chauffer la partie inférieure des cylindres, mais sont empêchés par des cloisons horizontales de s'élever directement jusqu'au carneau d'appel situé dans la voûte du fourneau; ils se dirigent donc d'avant en arrière pour revenir d'arrière en avant, en chauffant la partie supérieure des cylindres et s'opposant ainsi à toute condensation.

On chauffe 18 heures environ, jusqu'à ce que le tuyau de dégagement se refroidisse; on chasse ainsi les dernières traces de produits nitreux et l'on abat le feu; on ouvre et on enlève le pain de sulfate.

Les tampons métalliques occasionnent des pertes de chaleur et sont rapidement attaqués.

Aussi emploie-t-on dans quelques usines, surtout lorsqu'on peut laisser sans inconvénient un excès d'acide sulfurique dans le sulfate de soude, ce qui rend la coulée plus facile, des cylindres en fonte fermés à un bout.

Ces cylindres sont complètement entourés par les gaz du foyer.

Ils sont obturés par un tampon en pierre réfractaire de 0^m,25 d'épaisseur portant le tube de dégagement ainsi que le tube servant à amener l'acide sulfurique.

Ces cornues ont 1^m,75 de profondeur et 1^m,25 de diamètre. On peut y traiter environ 350 kilogrammes à 400 kilogrammes de nitrate par opération.

Elles résistent assez bien à l'acide surtout si l'on a soin d'éviter des rentrées d'air froid entre la cornue et la maçonnerie¹.

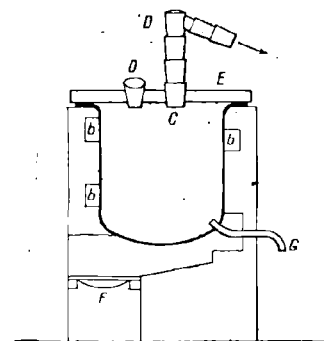


Fig. 66. — Grande cornue pour la fabrication de l'acide azotique.

Chaudières verticales. — On fait de plus en plus usage de chaudières verticales en fonte, d'assez grandes dimensions.

Elles ont 1^m,50 de diamètre, 1^m,50 de profondeur et 4 à 5 centimètres d'épaisseur.

Elles peuvent recevoir une charge de 450 kilogrammes.

¹E. SORÉL. I. p. 399-401.

Elles sont établies dans un fourneau en maçonnerie chauffé par le foyer F.

Les gaz chauds circulent dans des carneaux autour de la chaudière.

Celle-ci est fermée par un couvercle en grès E, luté avec de l'argile et percé de deux trous, dont l'un, muni d'un bouchon O, sert à l'introduction de l'acide, tandis que dans l'autre est placé le tube en grès D, par lequel se dégagent les vapeurs acides, qui se rendent ensuite dans l'appareil condensateur.

Le fond de la chaudière est muni d'un orifice et d'un tube G, fermé pendant l'opération avec un tampon d'argile et qui sert à l'évacuation du bisulfate de sodium.

On charge dans la chaudière, avant d'y adapter le couvercle, 250 kilogrammes d'azotate de sodium et par l'ouverture O, on y verse 310 kilogrammes d'acide sulfurique à 60° B ou 500 kilogrammes à 51° B. Avec cette charge, l'opération dure environ 8 heures¹.

§ 2. — DISTILLATION SOUS PRESSION RÉDUITE (PROCÉDÉ VALENTINER)

Sous pression réduite, l'acide azotique peut se dégager à une température plus basse.

Les vapeurs ne sont pas décomposées par le contact des parois chaudes, l'acide obtenu est beaucoup plus pur et on réalise en même temps une économie de combustible.

Le vide, produit artificiellement, permet d'injecter un peu d'air dans les appareils de condensation pour oxyder les produits nitreux.

¹ WAGNER, FISCHER et GAUTIER, I, p. 775.

Néanmoins, la condensation n'est jamais complète, et la pompe à air serait rapidement détruite si l'on n'avait la précaution d'employer une pompe à piston liquide, alimentée par un réservoir d'eau légèrement alcalinisée par de la soude ou de la chaux.

Le procédé Valentiner qui date de 1891 a été expérimenté à la poudrerie nationale d'Angoulême. Il fournit de l'acide concentré pur.

On emploie du salpêtre de sodium desséché et de l'acide sulfurique à 65°,6 B.

La cornue chauffée au bain-marie communique avec les appareils de condensation et la pompe à air qui abaisse la pression intérieure à 11 centimètres de mercure.

Dans ces conditions, il suffit de chauffer à 100°; c'est pourquoi on peut employer de l'acide sulfurique à 66° B environ, sans avoir à craindre une décomposition de l'acide azotique.

On charge 800 kilogrammes d'azotate de sodium à 95-96 pour 100 et 1 100 kilogrammes d'acide sulfurique.

Le procédé Valentiner portant à la fois sur la production de l'acide azotique et sur sa condensation, je décrirai l'ensemble de l'appareil à propos de la condensation.

§ 3. — DÉCOMPOSITION DE L'AZOTATE DE SODIUM PAR LES POLYSULFATES (Procédé Uebel).

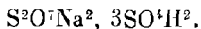
La Société Rhénania, à Aix-la-Chapelle, emploie depuis quelques années, le procédé suivant.

Le bisulfate de sodium encore chaud, d'une opération précédente est additionné d'acide sulfurique à 60° B.

Ce mélange maintenu vers 300° ne perd que de l'eau et donne un sel acide :



En augmentant la quantité d'acide et la chaleur, on obtient le composé



On désigne ces sels sous le nom de *polysulfates*. Ils agissent comme de l'acide sulfurique fumant.

Au polysulfate ainsi obtenu, on ajoute, peu à peu, la quantité de salpêtre du Chili, calculée pour la formation de bisulfate de sodium, et on chauffe.

Il distille un acide azotique ayant une teneur moyenne de 95 % d' AzO^3H . Après que l'acide azotique s'est complètement dégagé, il reste du bisulfate à l'état de fusion, à une température de 250° C. On élimine environ la moitié de cette masse de la chaudière de décomposition, tandis qu'on retransforme le restant en polysulfate par une addition d'acide sulfurique à 60° B., ce polysulfate servira à décomposer les nouvelles quantités de salpêtre que l'on y ajoutera.

On emploie pour une opération, 200 kilogrammes de nitrate de soude qui sont introduits alternativement dans deux cylindres de fonte placés à côté l'un de l'autre. De cette manière, une charge se fait toutes les 3 heures et chaque opération dure 6 heures pour chaque cylindre.

On fait couler à la fin, le bisulfate, dans une chaudière plus basse dans laquelle il est transformé en polysulfate.

Un appareil formé de plusieurs cylindres et une cuvette décomposent 1 600 kilogrammes de nitrate de soude par 24 heures¹.

Le dispositif employé est représenté par la figure ci-après.

¹ HASENLEVER. *Compte rendu du 4^e Congrès de Chimie appliquée Paris, 1900*, p. 313.

Les deux chaudières A et A' sont chargées alternativement de salpêtre et de polysulfate ; elles sont ensuite chauffées.

Lorsqu'on a expulsé la plus grande partie de l'acide azotique, on écoule le contenu de la chaudière dans la cuvette inférieure B qui contient toujours du bisulfate chauffé et d'où se dégage le reste de l'acide azotique.

Le bisulfate de cette dernière chaudière est ensuite écoulé dans le récipient en fonte C, renfermant de l'acide sulfurique en proportion convenable et fortement chauffé. L'eau d'hydratation se dégage et la vapeur est entraînée par un ventilateur.

La moitié du polysulfate formé est remontée dans la chaudière supérieure afin de décomposer une nouvelle charge de salpêtre.

On utilise la chaleur perdue de l'appareil pour dessécher le nitrate placé dans la cuvette T.

Ce procédé donne pendant toute la durée de l'opération un acide de composition à peu près constante.

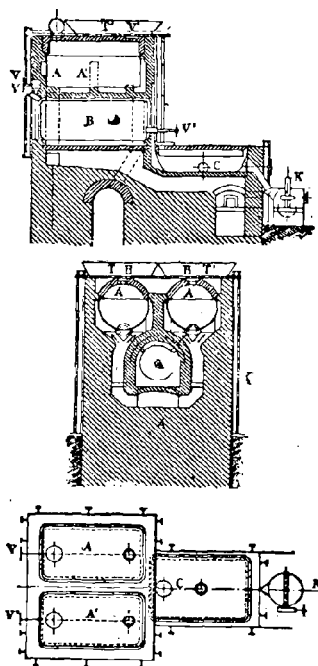


Fig. 67. — Procédé Uebel (d'après Wagner, Fischer et Gautier).

CHAPITRE III

CONDENSATION DE L'ACIDE AZOTIQUE

Il est de la plus grande importance au point de vue économique et au point de vue de l'hygiène publique de condenser totalement les vapeurs d'acide azotique ou de peroxyde d'azote.

Ces vapeurs sont, en effet, très nuisibles pour l'homme et les animaux, ainsi que pour les végétaux.

Aussi est-ce surtout sur les appareils de condensation que s'est portée l'attention des inventeurs. On a cherché, non seulement à condenser toutes les vapeurs, mais encore à obtenir des acides aussi purs et aussi concentrés que possible, acides qui sont de plus en plus demandés par les industries des explosifs et des autres composés nitrés organiques.

Le procédé de condensation diffère un peu de celui employé pour l'acide chlorhydrique, car nous n'aurons plus affaire ici à un gaz qu'il faut dissoudre dans l'eau, mais à une vapeur puisque l'acide azotique pur bout à 86°.

Nous condenserons le plus possible de cette vapeur par simple refroidissement et nous n'emploierons l'eau que pour dissoudre les dernières traces. Le dispositif le plus anciennement connu est celui des bonbonnes en grès.

§ I. — BONBONNES EN GRÈS

Ces bonbonnes sont réunies par batteries de 16 à 24 pour les petits cylindres et de 18 à 24 pour les grands appareils. Elles sont disposées en cascade.

Pour éviter les pertes dues aux ruptures de bonbonnes, on dispose généralement celles-ci dans des capsules en grès munies d'un trop-plein.

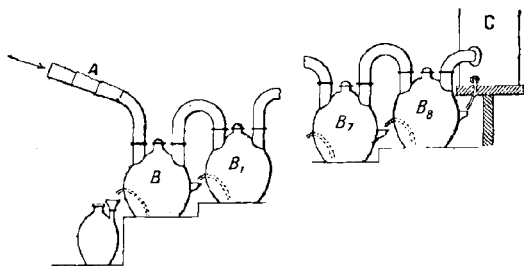


Fig 68. — Batterie de bonbonnes pour la condensation de l'acide azotique.

Les vapeurs qui se dégagent de la cornue passent par le tuyau A dans les bonbonnes et enfin dans la tour en grès C remplie de morceaux de coke ou de silex sur lesquels tombe continuellement une pluie d'eau.

Cette tour étant traversée par un courant d'air, les vapeurs rutilantes non absorbées dans les bonbonnes sont transformées au contact de l'air et de l'eau en acide azotique qui se dissout.

L'eau légèrement acide qui s'écoule de la tour tombe dans la dernière bonbonne qui est la plus élevée, puis s'écoule par les siphons et les godets dans les bonbonnes suivantes.

L'eau s'enrichit de plus en plus en acide azotique, de

sorte qu'arrivée en B elle marque 37° B. et elle s'écoule dans la tourie d'où on retire l'acide de temps en temps à l'aide d'un siphon. Quand on veut obtenir de l'acide concentré on ne fait pas circuler l'eau dans les premières bonbonnes.

Pour éviter la rupture de ces bonbonnes, il faut avoir soin de refroidir les vapeurs par l'air en les faisant circuler dans une conduite de 4 mètres de longueur au moins.

On prend en outre la précaution, au début d'une opération, de chauffer légèrement les premières bonbonnes au moyen de la chaleur perdue des fours. A cet effet, elles sont disposées sur une sole qui forme le prolongement du four.

Ces bonbonnes portent à la partie supérieure deux larges tubulures où sont mastiqués des tubes en grès pour permettre la circulation des gaz. Les bonbonnes de queue communiquent de plus, entre elles, par des tubulures latérales destinées à assurer la circulation de l'eau en sens inverse des vapeurs.

De même que dans le cas de l'acide chlorhydrique, un demi-siphon en grès plonge au fond de chaque bonbonne pour y prendre l'acide le plus dense et par conséquent le plus concentré et l'amener à la partie supérieure du liquide de la bonbonne suivante. Les bonbonnes sont, en outre, munies à la partie inférieure d'un robinet de vidange en grès.

On emploie souvent pour luter les raccords un mastic, se prêtant à la dilatation. Il est formé de :

Huile de lin bouillante.	5 kilogrammes
Soufre pulvérisé.	2 »
Déchets de caoutchouc en petits frag- ments et de sulfate de baryte.	2 »

L'acide ainsi obtenu est très impur, il contient notamment de l'acide chlorhydrique provenant du chlorure de sodium contenu dans le salpêtre, et des composés chlorés tels que le chlorure de nitrosyle.

L'acide recueilli au commencement et à la fin contient, en outre, des vapeurs rutilantes. Pour le débarrasser de cette dernière impureté on a recours à l'opération du blanchiment.

Blanchiment. — On chauffe à 85° l'acide brut dans des récipients en verre ou dans des bonbonnes en grès, par l'intermédiaire d'un bain-marie ou d'un bain de sable chauffé par les chaleurs perdues des fours. On facilite l'élimination des vapeurs nitreuses ainsi que des composés chlorés par l'injection d'un courant d'air finement divisé.

Les produits entraînés sont absorbés dans des bonbonnes ou dans des tours à plateaux.

L'acide azotique rouge, c'est-à-dire chargé de peroxyde d'azote se produisant au commencement et à la fin de la distillation, on peut établir deux batteries de bonbonnes pour la condensation des acides forts. Ces deux batteries peuvent être mises en communication avec la cornue par l'intermédiaire d'un gros robinet en grès à trois voies. On pourra ainsi condenser à part l'acide rouge.

Récupération des produits nitreux. — Le peroxyde d'azote au contact de l'eau se transforme en acide azotique et acide azoteux



mais l'acide azoteux est très instable et se décompose

presque aussitôt en acide azotique et bioxyde d'azote qui se dégage et occasionne ainsi une perte.

On évite cette perte en introduisant par un tirage naturel ou artificiel, un excès d'air dans les derniers appareils d'absorption, et l'on force ce mélange d'air et de peroxyde d'azote à traverser une petite tour en grès où il rencontre de l'eau ou de l'acide sulfurique.

Au contact de l'air et de l'eau le bioxyde d'azote passe à l'état d'acide azotique.

Lunge et Rohrmann ont proposé de remplacer la batterie de bonbonnes par une tour ou colonne en grès portant 16 plateaux percés d'ouvertures.

Une pluie d'eau tombe du haut de la colonne et rencontre les vapeurs acides venant du bas.

Ce procédé a l'inconvénient de donner des acides dilués, mais, par contre, l'appareil est bien moins encombrant que le précédent.

§ 2. — PROCÉDÉ DE GRIESHEIM

La fabrique de Griesheim, près de Francfort, obtient de la façon suivante, un acide pur et concentré.

L'appareil générateur est réuni à un récipient, dans lequel se rassemble l'acide condensé, suivi d'un réfrigérant à reflux. Le récipient est maintenu à une température de 80° environ. L'acide azotique, qui bout à 86°, est condensé, tandis que les impuretés volatiles, acide chlorhydrique et peroxyde d'azote, se dégagent et sont absorbées dans des tours remplies de coke et arrosées d'eau. A la fin de la distillation on dirige un courant d'air dans l'acide con-

densé, pour chasser les dernières traces d'acide chlorhydrique et de peroxyde d'azote.

On obtient ainsi un produit très pur.

§ 3. PROCÉDÉ GUTTMANN ET ROHRMANN

La première idée de ce procédé est due à Plisson et Devers et date de 1871.

Elle consiste à faire rétrograder les premiers liquides condensés, qui sont les plus riches, vers le courant gazeux sortant du four, de façon à utiliser la chaleur même des vapeurs à l'élimination des produits nitreux ou chlorés qui ont pu se condenser.

Le procédé des premiers inventeurs s'est peu répandu à cause de la fragilité des appareils.

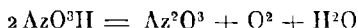
Il n'est entré dans la pratique industrielle que depuis une quinzaine d'années, grâce aux perfectionnements de Guttman et Rohrmann¹.

Le procédé Guttman-Rohrmann consiste essentiellement à mélanger avec de l'air les gaz sortant de la chaudière et à condenser rapidement les vapeurs.

Comme toute réaction chimique, la décomposition de l'acide azotique, suivant l'équation



ou



exige un certain temps et dépend de la durée.

On a donc intérêt à refroidir, aussi rapidement que

¹ O. GUTTMANN et L. ROHRMANN. Brevet allemand 63-799.

possible, les vapeurs sortant de la cornue, à une température telle que la réaction inverse puisse avoir lieu



Les vapeurs d'acide azotique produites de la manière ordinaire dans une chaudière, sont conduites par un tube, au condenseur. On intercale parfois entre la chaudière et le condenseur une tourie simplement refroidie par l'air ambiant. Le tube qui conduit les vapeurs au condenseur reçoit une injection d'air chaud qui transforme en acide azotique les composés oxygénés inférieurs de l'azote.

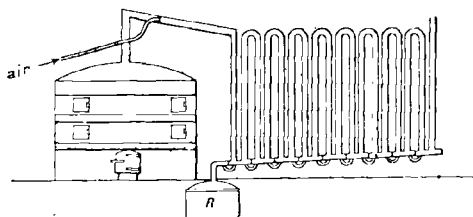


Fig. 69. — Appareil Guttman et Rohrman pour la fabrication de l'acide azotique.

Le condenseur se compose d'une série de tubes verticaux en grès communiquant entre eux deux à deux à la partie supérieure et reliés par le bas à un tube incliné par lequel s'écoule l'acide.

Ces tuyaux ont 2^m,50 de longueur, 100 millimètres de diamètre et 8 millimètres d'épaisseur. Ils sont plongés dans une cuve à eau. Les joints sont formés par des anneaux de caoutchouc maintenus par des brides de fer.

Le tube incliné est sectionné par des plans perpendiculaires à son axe.

Deux sections voisines sont réunies par les grands tubes verticaux.

D'autre part, le liquide condensé circule librement, grâce à un tube coudé qui se trouve au-dessous des cloisons de séparation. Les gaz sont ainsi forcés à circuler dans le jeu d'orgue, tandis que les liquides s'écoulent et se rassemblent dans un réservoir R.

Les vapeurs non condensées passent dans la tour à plateaux de grès ou à coke arrosée d'eau qui peut servir pour quatre cornues. On s'arrange de façon que plusieurs appareils producteurs, deux au moins, fonctionnent alternativement afin qu'il n'y ait pas de changements trop brusques de température.

Dans cet appareil, le liquide condensé refluant continuellement vers les gaz les plus chauds, leur cède les corps les plus volatils qu'il contient.

De plus, on maintient une température suffisante dans le condenseur, pour ne condenser ni les vapeurs nitreuses, ni les composés chlorés.

On peut ainsi obtenir un liquide renfermant 95 à 96 % d'acide pur.

D'après Franche¹, ce procédé donnerait 98 % du rendement théorique sous forme d'acide à 96 % et 2 % sont recueillis dans la tour de Lunge.

Un autre avantage est la grande économie de combustible qu'il réalise. La consommation de charbon qui, dans les anciens procédés, s'élève à 1^k,500 pour 1 kilogramme d'acide pur, tombe à 0^k,300.

Le succès du procédé Guttman-Rohrman tient en

¹ G. FRANCHE. *Deuxième Congrès de chimie appliquée*, Paris 1896, p. 177, t. III.

partie aux qualités exceptionnelles des matériaux en grès fabriqués par M. Rohrmann.

Ces qualités sont principalement la résistance aux variations de température et la solidité.

§ 5. — PROCÉDÉ VALENTINER

Dans ce procédé dont j'ai déjà indiqué le principe, la distillation se fait dans le vide et les vapeurs aspirées par la pompe se condensent dans des serpentins et des touries.

L'appareil représenté par la figure se compose d'une cornue *a* suivie d'une petite tourie *b* destinée à retenir le bisulfate projeté, puis d'un premier serpentin *c* qui peut être mis en communication par un robinet à trois voies *d*, soit avec la tourie *e*, soit avec la tourie *f*.

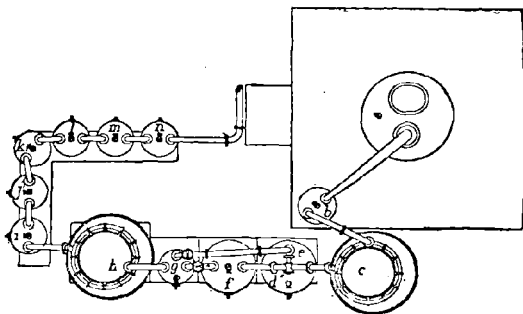


Fig. 70. — Procédé Valentiner (d'après Wagner, Fischer et Gautier).

Ces deux touries *e* et *f* sont reliées directement avec une troisième *g*.

Celle-ci est en communication avec le serpentín *h*.

Ce serpentín est suivi de six touries *i, j, k, l, m, n*, dont la première *i*, reçoit l'acide du serpentín *h*.

Les touries *k* et *m* contiennent une lessive de soude à travers laquelle les gaz viennent barboter.

Enfin les touries *n, j* et *l* empêchent les gaz de retourner à l'appareil si la pompe s'arrête; quant à la dernière tourie *n*, elle communique directement avec la pompe à vide *c*.

Dans l'installation faite à la poudrerie d'Angoulême, la pompe à vide était à double effet avec injection d'eau, elle faisait 45 à 50 tours par minutes, le diamètre du cylindre était de 300 millimètres, sa course de 400 millimètres.

La force nécessaire est de 5 à 6 chevaux pour produire une diminution de pression de 650 millimètres.

Le grand inconvénient de cet appareil réside dans l'obtention d'acide azotique de degrés très différents.

Le degré varie, en effet, dans chaque tourie; on est donc obligé, pour avoir un degré moyen, d'employer un appareil mélangeur.

§ 5. — PROCÉDÉ VALENTINER ET SCHWARZ¹

Valentiner et Schwarz ont apporté la modification suivante au procédé Valentiner.

On a trouvé que la décomposition de AzO^3Na sous pression réduite s'effectue beaucoup plus rapidement si

¹ VALENTINER et SCHWARZ. Brevet allemand 374-902. *Revue de chimie industrielle*, 15 août 1907, p. 218.

l'on a soin que le salpêtre soit entouré de tous côtés, pendant toute la durée de l'opération, par la masse d'acide sulfurique nécessaire à sa décomposition.

Jusqu'ici on maintenait dans tout l'appareil, un certain vide, de sorte que le salpêtre surnageait parfois sur l'acide sulfurique et il se produisait un ralentissement de la distillation. Les essais de l'inventeur, ont démontré que l'on active considérablement la distillation si on opère en travaillant avec surpression dans la cornue, et au contraire avec dépression à la condensation. A cet effet, les vapeurs de AzO^3H sont étranglées à l'endroit où elles abandonnent la cornue pour se rendre au condenseur.

Cet étranglement doit avoir un diamètre égal à peu près à la moitié de celui du serpentín de condensation.

L'action de l'acide sulfurique sur le salpêtre est sous une certaine pression, beaucoup plus énergique et la durée de la distillation est réduite.

Les gaz sont partiellement condensés dans un serpentín réfrigérant en grès, dont la sortie est prolongée assez pour arriver jusqu'au fond du premier vase récepteur.

L'acide azotique condensé s'accumule dans ce vase et forme fermeture; les gaz arrivant ensuite sont contraints de traverser l'acide azotique constituant la fermeture et s'échappent chargés des gaz AzO^2 et HCl , etc., qui altèrent la pureté de l'acide, vers un troisième vase récepteur pour y être traités de la même manière.

Les oxydes de l'azote et HCl sont arrêtés au passage par des récipients convenables et ne risquent pas ainsi de détériorer la pompe à air.

§ 6. — COMPARAISON DES PROCÉDÉS GUTTMANN-ROHRMANN
ET VALENTINER

Le procédé Valentiner présenterait, d'après Franck¹, les avantages suivants :

1° Grande économie de temps. Une charge de 1 000 kilogrammes de salpêtre est facilement décomposée en 10 heures, en comprenant dans ce temps l'introduction du salpêtre et le soutirage de l'acide formé ;

2° Economie de place. Pour la décomposition de 3 000 kilogrammes de salpêtre par jour, il suffit d'un espace de 80 mètres carrés, y compris l'espace nécessaire pour la pompe à air et celui pour le travail du bisulfate.

Comme toute tour d'absorption est inutile, aucune surélévation du bâtiment n'est nécessaire ;

3° Rendement excellent, presque égal au rendement théorique ;

4° Obtention d'acide de titre élevé qui ne contient presque pas de chlore ni d'oxydes inférieurs de l'azote et pas du tout d'acide sulfurique, de fer, ni de résidu fixe ;

5° Faible dépense d'installation et de fabrication ;

Voici le coût d'une installation pour la décomposition journalière de deux fois 100 kilogrammes de salpêtre :

Une cornue (diamètre 2 100 ^{mm} , hauteur 1 700 ^{mm})	1 625 francs
Appareil de condensation, suivant le nombre des laveurs	1 562 à 1 812 »
Pompe à air.	3 125 »
	<hr/>
	6 312 à 6 562 francs

¹ FRANCK, *Zeitschrift für angewandte chemie*, 21 mars 1899.

A cela s'ajoutent les canalisations et la maçonnerie pour environ 1 250 francs et les bâtiments.

6° Economie de charbon et réparations minimales ;

7° Sécurité au point de vue hygiénique. Par suite du vide partiel qui existe dans l'appareil on n'a pas à craindre de fuites de vapeurs nitreuses. Il ne peut se produire que des rentrées d'air.

S'il se produit un accident trop considérable, il suffit de cesser la chauffe pour arrêter la distillation. Si, en outre, on ouvre le robinet de la tourie de sûreté et qu'on laisse marcher la pompe, on peut, grâce au tirage continu, mener à bien une manipulation quelconque en marche.

Mais on a reproché à ce procédé de nécessiter un matériel de grès fragile.

On a aussi pensé qu'il devait y avoir corrosion de l'appareil à décomposer le salpêtre.

Franck a opéré durant 5 ans d'après le procédé Valentin et n'a pas remarqué que la cornue fût plus attaquée ou même aussi attaquée qu'avec les autres procédés.

C'est pour protéger la pompe à air que les fabricants ont eu les plus grandes difficultés.

On a déjà exposé combien la condensation et l'absorption de certains gaz, qui se produisent dans l'attaque du salpêtre par l'acide sulfurique, sont difficiles.

On doit remarquer, à ce sujet, qu'on n'active pas l'opération par un chauffage excessif et qu'on doit chauffer juste assez pour que la distillation marche tranquillement et régulièrement. Il est aussi indispensable que les deux serpentins soient bien refroidis pour empêcher que les gaz corrosifs n'arrivent à la pompe.

On a aussi reproché, et à juste titre, à ce mode de fabri-

cation, de ne pas fournir directement l'acide de concentration moyenne et de donner lieu à une rectification du contenu de chaque bonbonne.

Ainsi Franck a obtenu, pour une charge de 2000 kilogrammes de salpêtre : 80 kilogrammes d'acide à 46°,5 B., 166 kilogrammes à 44°,9 B., 330 kilogrammes à 44°,2 B., 170 kilogrammes à 42°,4 B., 322 kilogrammes à 40°,1 B., 241 kilogrammes à 41°,7 B., 304 kilogrammes à 39°, B., 75 kilogrammes à 37°,5 B., 86 kilogrammes à 30°,4 B., 133 kilogrammes à 27°,5 B., 67 kilogrammes à 21° B., et 71 kilogrammes à 15° B.

Il était évidemment très incommode de mélanger ces divers acides. L'appareil mélangeur Platti a remédié à cet inconvénient. Il consiste simplement en un récipient mélangeur d'un hectolitre de capacité environ qu'on réunit directement aux trois touries placées entre le premier et le second serpentin de l'appareil Valentiner.

A ce récipient mélangeur sont réunis un ou plusieurs réservoirs élevés où l'on aspire directement l'acide.

On peut ainsi laisser couler tous les acides ensemble, ou séparer l'acide jaune et l'acide pur, l'acide concentré et l'acide dilué, sans employer pour cela un ouvrier supplémentaire et sans craindre de faire entrer inutilement de l'air dans les appareils.

Voici maintenant les conclusions d'un article de Guttman¹ :

1° La durée de l'opération est, dans les limites pratiques, la même pour les deux appareils.

Avec l'appareil Guttman-Rohrmann, une charge de

¹O. GUTTMANN. *Moniteur Scientifique*, avril 1901.

800 kilogrammes peut être traitée en 10 ou 11 heures. En comptant le temps pour l'enlèvement de l'acide, le concassage et le transport du bisulfate, il faut compter 16 heures si l'on n'emploie pas un grand nombre d'ouvriers.

Dans l'appareil Valentiner, à Angoulême, il fallait 11 heures avec un acide fort et 12 heures avec de vieux acides, sans compter le temps de charge et de décharge et les manipulations ;

2° On obtient un rendement presque théorique avec ces deux appareils ;

3° Si l'on mélange tout l'acide provenant de l'appareil Valentiner, celui-ci aura un poids spécifique très inférieur à celui de l'acide du procédé Guttman-Rohrman ;

4° On obtiendra toujours avec l'appareil Valentiner une grande quantité d'acides faibles sans pouvoir compter sur une production exclusive d'acide de haute concentration, tandis qu'avec l'appareil Guttman-Rohrman, on obtient sans difficulté, et toujours, l'acide le plus concentré qu'il soit possible d'obtenir ;

5° La teneur en peroxyde d'azote de l'acide final, obtenu par l'appareil Valentiner, est sensiblement double de celle de l'acide Guttman-Rohrman.

Dans ce dernier procédé une partie de l'eau ainsi que le chlore sont chassés à travers le système en dehors de l'appareil ;

6° L'appareil Guttman-Rohrman consomme 16^{kg},7 de charbon par 100 kilogrammes de nitrate contre 20 kilogrammes pour l'appareil Valentiner, sans la pompe à vide et 33 kilogrammes avec elle ;

7° Le nombre d'ouvriers est sensiblement double avec l'appareil Valentiner qu'avec l'appareil Guttman-Rohrman ;

8° Pour une production égale, il faut 2 fois $\frac{1}{4}$ plus de surface bâtie avec le premier qu'avec le second.

§ 7. — PROCÉDÉ SKOGLUND¹

Ce procédé, d'après M. E. Wolff², permet d'obtenir en un seul traitement un acide concentré à 94 ou 95 % à peu près exempt de composés oxygénés inférieurs de l'azote et permet de réduire les frais de main-d'œuvre, d'installation et de combustibles.

L'appareil comprend :

1° Une cornue en fonte horizontale où se fait la décomposition ;

2° Une tour en poterie, remplie de matériaux inattaquables ;

3° Au-dessus de cette tour, un serpentín en plomb où se fera la condensation ;

4° Deux tours de queue semblables à la première, et chargées de retenir les vapeurs nitriques n'ayant pas été condensées.

Les tours ont 40 à 45 centimètres de diamètre. Elles sont composées de 5 à 7 anneaux de 60 centimètres de hauteur.

Le premier anneau inférieur porte une tubulure vers le milieu pour l'entrée des gaz et une autre plus petite vers le bas, pour la sortie de l'acide condensé.

Les vapeurs d'acide nitrique sortant de la cornue se rendent dans la première tour, puis de là dans le serpen-

¹ Brevet 271.025 du 6 octobre 1897.

² E. WOLFF. *Moniteur Scientifique*, 1906, t. XX, p. 445.

tin qui la surmonte. Ce serpentин est refroidi extérieurement par un arrosage d'eau.

L'acide condensé redescend dans la tour où il rencontre les vapeurs chaudes qui entraînent les impuretés qu'il contient : peroxyde d'azote et chlore.

L'acide condensé s'écoule au bas de la tour par un trop-plein formant joint hydraulique.

Les vapeurs qui n'ont pas été condensées sont arrêtées par les deux tours de queue.

Ces tours sont arrosées avec de l'acide sulfurique à 66°.

L'acide sulfurique neuf coule sur la deuxième, et c'est ce même acide ayant déjà absorbé des vapeurs nitreuses qui est repassé sur la première,

Une faible quantité d'acide suffit pour arrêter ces vapeurs.

On recueille par opération, au bas de la première tour de queue, environ 200 kilogrammes d'un mélange contenant 25 % d'AzO³H.

Ce mélange est utilisé suivant les besoins.

Par exemple, on peut le faire passer dans la tour de Glover d'une fabrique d'acide sulfurique.

Au début de la distillation, il se condense de l'acide faible à moins de 48° Baumé que l'on ajoute à la charge de la cornue d'une opération suivante.

Avec une charge de 1 450 kilogrammes de nitrate de soude, 1 535 kilogrammes d'acide sulfurique à 96 %, et 250 kilogrammes d'acide faible à 44° Baumé d'une opération précédente, on obtient en moyenne :

1 000 kilogrammes	d'acide fort à 94-95 % de AzO ³ H et
	moins de 0,01 % d'acide nitreux.
250	— d'acide faible.
200	— de mélange sulfonitrique.

Industries des acides minéraux.

17

Le serpentín en plomb peut durer assez longtemps à condition de le refroidir par arrosage d'eau. Il se forme dans l'intérieur, une couche d'azotate de plomb qui protège un peu le reste.

Ce procédé fonctionne à l'usine d'Ablon.

§ 8. — CONCENTRATION DE L'ACIDE AZOTIQUE PAR ÉLECTROLYSE

La « Salpeter Industrie Gesellschaft » vient de prendre un brevet pour un procédé consistant à soumettre l'acide à l'électrolyse. Le bioxyde d'azote formé à la cathode est conduit autour de l'anode de façon à être oxydé en acide azotique par l'oxygène qui se dégage autour de cette anode.

Le bioxyde d'azote est refroidi avant d'être dirigé sur l'anode de façon à augmenter sa solubilité dans l'acide azotique¹.

¹ Brevet allemand 180.052.

CHAPITRE IX

FABRICATION ÉLECTROCHIMIQUE DE L'ACIDE NITRIQUE

§ I. — IMPORTANCE DE CETTE DÉCOUVERTE

A l'état de combinaison organique, de sulfate d'ammoniaque ou d'azotate de sodium, l'azote représente un des produits vitaux de la civilisation ; ses emplois sont si considérables qu'il constitue un des facteurs économiques les plus importants de notre époque.

L'azote est nécessaire à la vie des plantes et c'est sous forme d'azotate ou nitrate qu'elles l'assimilent le plus facilement.

L'exportation annuelle des nitrates du Chili, est en nombre rond, d'un million 600 000 tonnes, dont les $\frac{4}{5}$ environ sont consommés par l'agriculture.

On peut calculer facilement que, traduites en récolte de blé, ces tonnes de nitrates équivalent au moins à un supplément de production de 50 à 60 millions d'hectolitres, ce qui est à peu près la moitié de la consommation de la France.

Or il est probable que dans 30 à 50 ans les gisements de nitrates seront assez près d'être épuisés.

Quant aux sels ammoniacaux qui sont absorbés en grande partie par l'agriculture, ils sont fournis presque exclusivement par les eaux d'épuration du gaz, c'est-à-dire en définitive par la houille.

Cette source ne sera pas éternelle et d'ailleurs la production actuelle de l'Europe qui est de 350 000 tonnes de sels ammoniacaux par an ne pourra guère être dépassée.

Ces différents engrais azotés sont épuisables à plus ou moins courte échéance et nous nous tournons alors inéluctablement vers ce gisement prodigieux d'azote qu'est l'atmosphère et en venons à le regarder comme la source nécessaire où il faudra savoir puiser.

C'est d'ailleurs l'atmosphère qui est la source unique et première de l'azote organique.

Pour se faire une idée de la série de transformations que ce gaz subit pour devenir un aliment des plantes et par suite des animaux, il suffit de remonter dans la série des temps géologiques, à l'époque où ont apparu, à la surface du globe, les premiers organismes vivants : ceux-ci premiers occupants de la couche superficielle de la terre, possédaient la faculté d'assimiler directement l'azote gazeux de l'air et d'utiliser l'acide nitrique formé dans l'air par les décharges électriques comme nous le constatons encore aujourd'hui.

On peut donc admettre, avec M. Grandeau, que, dans tous les cas, la source unique de la première matière azotée organisée qui s'est formée sur notre globe est l'azote atmosphérique.

Pour fixer cet azote, une première solution consiste à utiliser les légumineuses (trèfles, luzernes, lupin, pois, féverolles, etc.) qui, ainsi qu'on le sait depuis 15 ou 20 ans, ont la curieuse propriété d'assimiler l'azote atmosphérique. Sur les racines de ces plantes se développent des nodosités remplies de bactéries qui peuvent fixer l'azote de l'air sous forme de combinaisons organiques.

Deux solutions chimiques viennent d'être données de ce grand problème.

D'une part, M. Frank aidé de M. Caro a obtenu un composé azoté la *cyanamide calcique* ou *chaux-azote* utilisable par l'agriculture, par la fixation directe de l'azote atmosphérique sur le carbure de calcium.

D'autre part, MM. Birkeland et Eyde ont combiné l'azote avec l'oxygène de l'air pour faire de l'acide azotique et des azotates.

C'est en cherchant à perfectionner la fabrication des cyanures, que M. Frank a obtenu la cyanamide.

Pour préparer ce dernier corps on chauffe le carbure de calcium pulvérisé à 1000° ou 1100° dans un four ou l'on fait arriver de l'azote.

La réaction est représentée par l'équation suivante



L'azote doit être à peu près pur, tel que celui provenant de la distillation fractionnée de l'air liquide dans la machine de Claude.

Avec des charges de 100 à 150 kilogrammes, l'absorption est terminée en 5 ou 6 heures.

Le produit obtenu est dur et doit être broyé, il contient 18 à 20 % d'azote.

En Italie, une usine vient de s'installer à Piano d'Orte (Abruzzes) et y consacre 3000 tonnes de carbure, quantité qui sera bientôt doublée.

La Société française des produits azotés établit de son côté la même fabrication à Notre-Dame de Briançon avec l'intention d'y employer 3000, puis 6000 tonnes.

C'est encore à l'électricité qui intervient déjà dans la fabrication de la cyanamide en lui fournissant son carbure,

que les inventeurs ont eu recours pour préparer l'acide azotique au moyen de l'air ¹.

§ 2. — THÉORIE DE LA FABRICATION

La fabrication électrochimique de l'acide azotique au moyen de l'azote de l'air comprend :

1° L'oxydation de l'azote, le produit final de cette phase étant le peroxyde ;

2° L'absorption du peroxyde par l'eau ou par une base alcaline ou alcalino-terreuse ;

3° La réoxydation des produits nitreux formés pendant l'absorption.

Pour une distance donnée des électrodes, la décharge électrique dans l'air peut s'effectuer soit à un potentiel très élevé pour une intensité très faible, soit à un potentiel plus faible et à une intensité comparativement plus grande. Le premier cas est celui de l'effluve ; dans le second on est en présence d'une flamme, c'est-à-dire d'un arc électrique.

Entre ces deux extrêmes, se trouve l'étincelle, phénomène discontinu, occasionné parfois par l'effluve et qui précède toujours l'établissement de l'arc.

On peut considérer comme établi que l'effluve, jaillissant dans l'air, ne produit pas d'oxydes d'azote, mais seulement de l'ozone.

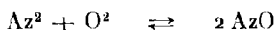
L'étincelle produit certainement l'oxydation de l'azote et quelquefois un peu d'ozone, mais c'est avec l'arc qu'on est parvenu le plus facilement à obtenir des rendements réellement pratiques.

¹ TH. SCHLOESING. *Revue Scientifique*. 5^e série, t. VIII, 7 septembre 1907.

Dans ces expériences, les étincelles ou l'arc électrique, n'agissent que comme source de chaleur et le phénomène électrique lui-même, c'est-à-dire la traversée de l'air par des courants électriques ne paraît jouer aucun rôle important dans la réaction.

C'est ainsi qu'on observe la formation d'acide nitrique en introduisant de l'azote dans la flamme du chalumeau oxyhydrique.

Il se forme d'abord du bioxyde d'azote



qui hors de l'arc est peroxydé par l'excès d'oxygène.

La condition d'équilibre est donnée, d'après la loi de Van't Hoff, par l'équation

$$\frac{C^2_{(\text{AzO})}}{C_{(\text{Az}^2)} \times C_{(\text{O}^2)}} = K \quad \text{ou} \quad C^2_{(\text{AzO})} = K \cdot C_{(\text{Az}^2)} \times C_{(\text{O}^2)}$$

où

$$C_{(\text{AzO})}, \quad C_{(\text{Az}^2)}, \quad C_{(\text{O}^2)}$$

représentent les concentrations en bioxyde d'azote, azote et oxygène et K une constante dépendant de la température seule.

Pour obtenir la valeur maximum de $C_{(\text{AzO})}$ il faut donc que

$$C_{(\text{Az}^2)} = C_{(\text{O}^2)}$$

C'est ainsi qu'en partant de 100 volumes d'air, on aura une fois l'équilibre atteint

$$C_{(\text{Az}^2)} = \left(100 - C_{(\text{AzO})}\right) \frac{79}{100}, \quad C_{(\text{O}^2)} = \left(100 - C_{(\text{AzO})}\right) \frac{21}{100}$$

$$K = \frac{6,03 C^2_{(\text{AzO})}}{\left(100 - C_{(\text{AzO})}\right)^2}$$

tandis que si l'on part d'un mélange à 50 % O² et 50 % Az² on a :

$$C_{(Az^2)} = \left(100 - C_{(AzO)}\right) \frac{50}{100} \quad C_{(O^2)} = \left(100 - C_{(AzO)}\right) \frac{50}{100}$$

$$K = \frac{4 C^2_{(AzO)}}{\left(100 - C_{(AzO)}\right)^2}$$

Or, la concentration en bioxyde n'étant jamais très élevée, on peut, en première approximation, négliger sa valeur au dénominateur ; il viendra donc :

Dans le cas de l'air :

$$C_{(AzO)} = \sqrt{\frac{10\,000}{6,03} K} = 40,7 \sqrt{K}$$

Dans le cas du mélange à 50 % O² et 50 % Az² :

$$C_{(AzO)} = \sqrt{\frac{10\,000}{4} K} = 50 \cdot \sqrt{K}$$

On voit que dans des conditions expérimentales identiques, on obtiendra, avec le mélange à 50 %, une concentration en bioxyde 1,25 fois plus élevée qu'avec l'air.

En admettant pour température de l'arc 3000° et la concentration limite de 3^{vol},6 de bioxyde AzO pour 100 volumes d'air indiquée comme correspondant à cette température par M. Nernst, M. Friderich calcule de la manière suivante le rendement théorique en acide azotique par kilowatt-heure utilisé.

En effet, la chaleur spécifique moléculaire à pression constante de l'azote, de l'oxygène et du bioxyde d'azote est fournie par l'équation

$$C_p = 6,5 + 0,0001 \times t$$

ce qui donne comme chaleur spécifique moyenne entre 0° et 3000°, 8 calories.

D'autre part, la formation d'une molécule-gramme de AzO absorbe 21 Cal,6.

Il faudra donc fournir par molécule-gramme de AzO :

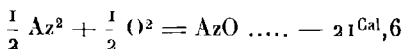
1° Chaleur de formation	21 Cal,6
2° Chaleur nécessaire pour porter le mélange gazeux, c'est-à-dire $\frac{100}{3,6}$ molécules de o à 300° = $\frac{100}{3,6} \times 8 \times 3000$	667, 0
	688 Cal,6

L'énergie électrique correspondant à cette quantité de chaleur est de 0,8 kilowatt-heure. 1 kilowatt-heure fournirait donc 38 grammes de AzO ou 80 grammes d'acide azotique.

Dans le cas d'un mélange gazeux à 50 % Az² et 50 % O², le rendement s'élèverait à 100 grammes d'AzO³II.

Mais en pratique, deux faits abaissent notablement ce rendement : c'est d'abord qu'il faudrait que les gaz traversent l'arc avec la vitesse strictement nécessaire à l'établissement de l'équilibre, ce qui est bien difficilement réalisable ; en second lieu on ne peut éviter des pertes de chaleur¹.

La chaleur de formation du bioxyde d'azote



calculée au voisinage de la température ordinaire n'est plus applicable à la haute température de l'arc.

A cette température les molécules d'azote et d'oxygène

¹ L. FRIDERICH.

doivent se dédoubler en leurs atomes et c'est entre ceux-ci qu'a lieu la combinaison.

De plus la réaction est réversible.

La quantité de bioxyde d'azote correspondant à l'état d'équilibre est d'autant plus forte que la température à laquelle l'air a été porté est plus haute.

M. Nernst a précisé le fait par les chiffres suivants :

Température	AzO formé (concentration limite)	Température	AzO formé (concentration limite)
1 800°	0,35 ‰	2 200°	1,00 ‰
2 000°	0,6 »	3 200°	5,00 »

Nernst a calculé la vitesse de formation du bioxyde d'azote.

Pour obtenir la moitié de la quantité de bioxyde d'azote théoriquement possible, il faut, d'après Nernst :

97"	à	1 538°
3",5	à	1 737°
0",018	à	2 600°

La vitesse de la réaction augmente avec la température, c'est-à-dire que l'équilibre est plus rapidement atteint à mesure que la température s'élève.

Il résulte de ce qui précède, qu'une partie du bioxyde d'azote formé à haute température se décomposera pendant le refroidissement en azote et oxygène.

Si l'on a, par exemple, effectué la réaction à 3 200° et atteint la limite de 5 ‰ de bioxyde d'azote en volume et si l'on refroidit lentement jusqu'à 2 200°, l'équilibre s'éta-

blira à cette température à la teneur de 1 % et l'on aura perdu les $\frac{4}{5}$ de ce qui avait été produit à 3 200°.

Or, la rétrogradation, c'est-à-dire la décomposition partielle du bioxyde d'azote formé, est beaucoup plus rapide aux températures élevées qu'aux températures basses.

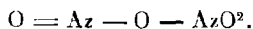
D'où la nécessité de refroidir aussi brusquement que possible les gaz qui ont été portés à la température de l'arc, pour les ramener dans le temps le plus court à des températures où la rétrogradation soit presque nulle.

Au-dessous de 600°, le bioxyde d'azote se combine à l'oxygène en excès pour former du peroxyde d'azote qui échappe à la rétrogradation.

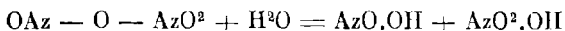
Le bioxyde d'azote une fois formé ne donne plus lieu, pour devenir AzO^3H , qu'à des réactions exothermiques.

Il n'y a plus de chaleur à lui fournir. Au contraire, la masse de gaz qui le contient doit être refroidie. On utilise leur chaleur pour concentrer les solutions d'azotate de calcium obtenues ainsi que je l'expliquerai plus loin.

Le peroxyde d'azote doit être considéré comme un anhydride mixte azoteux et azotique



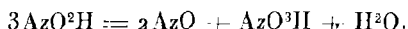
Traité par une petite quantité d'eau, à froid, il donne les deux acides correspondants



On observe deux couches liquides : une couche inférieure bleue qui est de l'acide azoteux, et une couche supérieure qui est de l'acide azotique.

Mais cela n'a lieu qu'en présence de peu d'eau. Si l'on

en ajoute davantage, l'acide azoteux entre en effervescence en se décomposant en bioxyde d'azote et acide azotique*



De sorte qu'en définitive, la décomposition du peroxyde d'azote par l'eau a lieu suivant l'équation



Quant au bioxyde d'azote ainsi produit, il reforme au contact de l'air en excès, des vapeurs rutilantes de peroxyde d'azote, qui se dissolvent dans l'eau de même que précédemment, c'est-à-dire en donnant une quantité d'acide azotique correspondant aux $\frac{2}{3}$ de l'azote qu'elles contiennent. De sorte que, par une succession d'absorption par l'eau et de réoxydation par l'air, on doit arriver à transformer *pratiquement* la totalité du peroxyde d'azoté en acide azotique.

Mais l'absorption par l'eau ne permet pas d'obtenir de l'acide azotique concentré qui, seul est intéressant pour l'industrie. On sait, en effet, qu'en faisant passer de l'air dans de l'acide concentré, son titre baisse à 66 %, c'est donc là la limite de concentration qu'on peut atteindre par absorption des gaz ayant traversé l'arc. Encore, la limite pratique est-elle bien moins élevée.

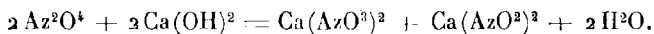
MM. Birkeland et Eyde ne dépassent pas 50 %.

C'est là une difficulté technique considérable, puisque la concentration ne peut se faire par simple distillation fractionnée.

Aussi n'est-ce pas encore à la fabrication directe de l'acide que l'on travaille actuellement.

On prépare l'azotate de calcium pour le livrer à l'agri-

culture comme succédané du salpêtre du Chili. L'absorption des vapeurs nitreuses par la chaux seule donnerait un mélange de nitrate et de nitrite :



Aussi a-t-on tourné la difficulté en faisant passer les gaz dans des tours d'absorption à eau, puis à lait de chaux.

L'acide azotique obtenu dans la première tour, sert à traiter la lessive de nitrate et de nitrite.

Le nitrite est transformé en nitrate et l'acide azoteux se dédouble en anhydride azoteux ou bioxyde d'azote et oxygène d'une part et eau d'autre part. Ces gaz nitrés sont dirigés dans la première tour où, au contact de l'eau et de l'air, ils se transforment en acide azotique.

Au lieu d'employer le lait de chaux, on peut faire l'absorption par une solution de carbonate de sodium, ce qui donne un mélange de nitrite et de nitrate de sodium que l'on peut séparer par cristallisation.

§ 3. — HISTORIQUE

Les premières traces de ce procédé remontent au XVIII^e siècle.

En 1784, Cavendish réussit à produire avec des étincelles d'une machine électrique à frottement, 3 milligrammes d'acide azotique par heure.

Plus récemment, lord Rayleigh, au cours de ses recherches classiques sur l'argon, réussit à fixer la totalité de l'azote atmosphérique en employant un mélange de $\frac{1}{3}$ d'azote et $\frac{2}{3}$ d'oxygène.

Le premier brevet relatif à la fabrication industrielle de l'acide nitrique, au moyen de l'étincelle électrique, date de 1839, et c'est en Angleterre qu'il fut pris par une française, M^{me} Lefèbre. L'appareil employé se composait d'un ballon à quatre tubulures dont deux laissaient passer les électrodes terminées par des fils de platine ; les deux autres ouvertures servaient, l'une à amener de l'air et l'autre à conduire les oxydes d'azote dans un laveur contenant de l'eau. L'étincelle était fournie par une bobine d'induction et l'on augmentait le rendement de l'appareil par l'envoi d'un excès d'oxygène.

En 1882, ce procédé fut repris et perfectionné par Prim qui remarqua que la pression et l'humidité augmentaient le rendement.

La synthèse de l'acide nitrique au moyen de l'effluve a été réalisée par M. Berthelot, à la température ordinaire.

On peut opérer soit avec un courant gazeux soit avec un volume déterminé de gaz enfermé dans un récipient de verre scellé, en présence de l'eau ou d'une solution étendue de potasse. Il se forme alors uniquement de l'acide nitrique hydraté, d'après la formule :



Il ne paraît pas se former d'acide azoteux, ni d'ammoniaque.

L'effluve est produite au moyen d'une bobine d'induction et la longueur des étincelles est au maximum de 20 millimètres.

L'air circule lentement dans l'appareil à raison d'un demi-litre par heure.

On obtient en une heure 0^{sr},020 d'acide azotique.

L'effluve a été employé également par *Siemens et Halské*. Ces auteurs admettent la formation initiale d'ozone qui se combine à l'azote pour former des oxydes gazeux et finalement de l'acide azotique.

§ 4. — PROCÉDÉS DIVERS

MM. Mac Dougall et Howles substituèrent l'arc électrique à l'effluve et, pour augmenter le rendement, l'air fut additionné d'oxygène et envoyé sous pression. Les vapeurs acides étaient absorbées à l'aide de la vapeur d'eau. Ils obtinrent 25 grammes d'acide nitrique par cheval-heure avec une proportion moyenne de 50 % d'acide nitreux.

MM. Naville et Guye ont obtenu un brevet¹ dans lequel ils revendiquent l'emploi d'une chambre de réaction, à peu près totalement occupée par l'arc, de façon que le gaz passe dans son voisinage immédiat; ce résultat est obtenu soit en plaçant les électrodes dans un rétrécissement du circuit gazeux, soit en aspirant le courant d'air à travers des électrodes tubulaires.

Brode considère que le principe consistant à réduire la capacité de la chambre à réaction, constitue le premier progrès important réalisé dans l'étude des méthodes préconisées pour produire les oxydes d'azote.

MM. Le Royer et Bonna², par un dispositif électromagnétique simple, font mouvoir, dans leur chambre à réaction, l'arc électrique entre une électrode verticale et

¹ NAVILLE et GUYE. Brevet allemand 88.320 (1895).

² LE ROYER et BONNA. Brevet allemand 93.592.

une spirale métallique, l'arc se meut ainsi normalement à la direction du courant gazeux.

Ce brevet est tombé dans le domaine public.

Le premier procédé ayant réellement fonctionné industriellement est celui de *Bradley et Lovejoy* ou de l'*Atmospheric Products Company*¹.

Les appareils imaginés par Bradley pour la préparation de l'acide nitrique ont été utilisés, en 1902, par l'*Atmospheric Products Company*, qui employa comme source d'énergie les chutes du Niagara qui lui fournissaient 150000 chevaux.

Les appareils se composent essentiellement d'un cylindre métallique d'un diamètre de 1^m,20 et d'une hauteur de 1^m,60, muni à l'intérieur d'électrodes formées de pointes de platine disposées comme les rayons d'une roue. Dans ce cylindre, s'en trouve un second dont la surface extérieure est également garnie d'électrodes de platine.

Si l'on fait tourner l'un des tambours, en ayant soin de mettre les pointes de platine respectivement en contact avec les deux pôles d'une source puissante d'énergie électrique, ces pointes se trouvent rapprochées les unes des autres à de courts intervalles et il se produit des arcs électriques dont le mouvement tournant amène rapidement l'amorçage, puis l'allongement et enfin l'extinction.

Dans l'espace libre entre les deux tambours, on insuffle un mélange de vapeur d'eau et d'air.

L'appareil utilisait 11 mètres cubes d'air par heure et cet air se chargeait de 2,5 % de bioxyde d'azote.

La dynamo employée pouvait fournir 15000 volts,

¹ BRADLEY et LOVEJOY. Brevet américain 709.687.

mais marchait à 10 000 volts en fournissant 1 ampère. La vitesse de rotation des électrodes mobiles était de 500 tours par minute et il se formait 414 000 arcs par minute. Les arcs devaient s'allumer pour une distance des électrodes de 3 millimètres et s'éteindre pour 150 millimètres, chaque arc devait donc durer $\frac{1}{200}$ de seconde et l'intensité par arc ne devait pas dépasser 0,003 amp.

Dans ces conditions, on obtenait 1 kilogramme d' AzO^3H pour 15,4 chevaux heure soit 50 grammes d' AzO^3H par kilowatt-heure.

Le courant employé était continu. Les essais effectués avec le courant alternatif ont donné de mauvais résultats ce qui peut bien être dû à des différences d'allumage et de stabilité de l'arc.

L'usine mise en marche en 1902, dut bientôt s'arrêter par suite de difficultés diverses et notamment de la mauvaise utilisation de l'énergie.

Procédé Kowalski et Moscicki. — L'invention de MM. Kowalski et Moscicki, étudiée par le Comité d'initiative pour la production de produits azotés, à Fribourg, repose sur la remarque faite en 1898 par Kowalski que la quantité d'oxyde d'azote formée par les décharges électriques dans l'air augmente rapidement avec la fréquence du courant alternatif. Le schéma ci-contre représente le dispositif employé.

Les arcs sont montés par groupes de trois en parallèle sur deux conducteurs principaux reliés aux bornes d'un transformateur à haute tension alimenté par une dynamo de fréquence ordinaire.

Un groupe de 3 arcs comporte une bobine de self²

induction a sur laquelle sont montées en série et parallèlement les unes aux autres, trois bobines de self-induction b .

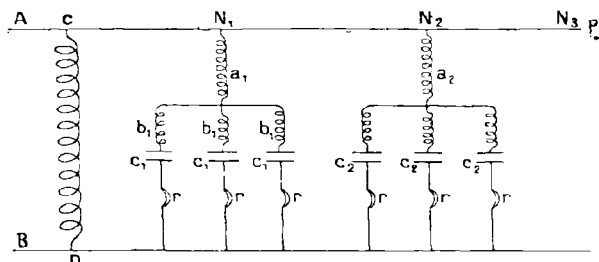


Fig. 71. — Schéma du procédé Kcwalski et Moscicki.

Enfin, en série sur chaque bobine b , un condensateur c constitué par un tube de verre mince argenté sur ses deux faces et un arc r .

En outre les conducteurs principaux sont reliés directement entre eux par une forte bobine de self CD.

Les bobines b sont calculées de façon que la décharge soit oscillante.

La différence de potentiel étant arrivée à une valeur extrême, l'arc se produit et les condensateurs se déchargent. Du fait qu'il y a plusieurs condensateurs et self-inductions en parallèle, le phénomène se complique : les condensateurs, agissent soit les uns sur les autres, soit sur le transformateur.

C'est à empêcher cette dernière réaction que sert la bobine a ; sa résistance est très grande pour les courants oscillatoires à haute fréquence provoqués par la charge et la décharge des condensateurs et très faible pour ceux à périodicité faible venant du transformateur.

Tout le système produit un décalage en avant qu'on compense au moyen de la bobine CD.

Un transformateur de Brown et Boveri, à Baden, dont le rendement atteint 97 %, fournit du courant à 50000 volts, la fréquence dans les arcs, atteint 6000-10000, l'intensité, 0,03 amp. Dans ces conditions, on obtiendrait 52 à 55 grammes AzO^3H par kilowatt-heure.

Les électrodes en aluminium étaient disposées radialement dans une tour en grès.

Il est probable que l'échec de ce procédé provient du coût considérable que doit représenter le montage électrique et de la difficulté d'isolement des appareils ¹

§ 5. — PROCÉDÉ BIRKELAND ET EYDE

Ce procédé est aujourd'hui tout à fait entré dans la pratique et constitue une solution très satisfaisante de l'utilisation industrielle de l'azote atmosphérique.

La première usine employant cette méthode a été installée à Nottoden en Norvège au mois de mai 1905 ².

La description qui suit est empruntée, en partie, à une conférence faite par M. Birkeland, professeur à l'Université de Christiania, traduite par M. Chevassus.

Une des caractéristiques du procédé réside dans la forme de l'arc employé et dans la façon de l'obtenir.

¹ L. FRIDERICH. La fabrication électrochimique de l'acide nitrique. *Moniteur Scientifique*, 1905, t. XX, p. 332.

² J'adresse tous mes remerciements à M. de La Vallée-Poussin, représentant en France de la Société Norvégienne de l'azote, qui a bien voulu me donner d'utiles renseignements et mettre à ma disposition un certain nombre de clichés.

Production de la flamme. — En 1861, Plücker avait montré qu'on peut donner à la décharge électrique l'apparence d'un disque en la faisant éclater entre deux électrodes placées entre les poles d'un électro-aimant.

C'est ce dispositif que MM. Birkeland et Eyde ont adapté à la fabrication électrochimique de l'acide nitrique.

Il s'agit en somme, d'une forme spéciale du chalumeau électrique.

Les lignes de force du champ magnétique agissent, en quelque sorte pour souffler les arcs électriques au fur et à mesure qu'ils se forment.

Mais au lieu qu'on obtienne une flamme unique, courte et très chaude, on obtient une succession rapide d'arcs semi-circulaires qui présentent l'aspect d'un disque en ignition (fig. 72).

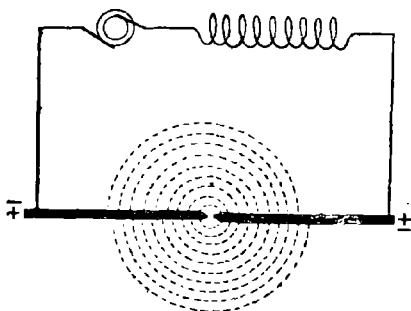


Fig. 72. — Expérience de Birkeland.

Avec le courant continu on obtient un demi-disque et avec le courant alternatif un disque complet.

C'est le courant alternatif que l'on emploie industriellement.

Cette flamme constitue un auxiliaire puissant pour produire industriellement des réactions variées.

Elle est très stable et permet d'oxyder une quantité relativement grande d'azote.

Lorsqu'un arc ordinaire jaillit entre 2 électrodes, cet

arc rend l'air conducteur, la résistance du circuit diminue et il se produit des variations dans l'intensité de l'arc.

Enfin, autre inconvénient, les arcs ordinaires n'ont qu'une surface de contact assez faible avec l'air environnant.

Les deux électrodes à pointe de cuivre sont reliées à un alternateur à haute tension et sont disposées suivant l'équateur, c'est-à-dire transversalement à la ligne des pôles d'un puissant électro-aimant

Le disque de feu peut atteindre 2 mètres de diamètre avec un courant de 500 kilowatts. La fig. 73 est la reproduction de la photographie du disque de la flamme produite dans un four Birkeland-Eyde, de 250 chevaux, par un courant alternatif de 50 périodes et une tension de 5 000 volts.

La formation de ces disques de flamme peut s'expliquer de la façon suivante : aux extrémités des électrodes très voisines, il naît un arc très court, qui établit pour le courant un conducteur facile à déplacer et à étirer, dans un champ magnétique étendu et intense, car il comprend 4 000 à 5 000 lignes de force par centimètre carré au centre.

L'arc ainsi formé se déplace alors dans une direction perpendiculaire aux lignes de force, d'abord avec une énorme vitesse, qui diminue ensuite, et les extrémités de l'arc s'éloignent des pointes des électrodes. Pendant que la longueur de l'arc augmente, sa résistance électrique augmente aussi de telle sorte que la tension monte, jusqu'à suffire à la création d'un nouvel arc sur les pointes des électrodes. La résistance de ce petit arc est très faible et la tension entre les électrodes baisse subitement, tandis que, par suite, l'arc extérieur allongé se trouve éteint.

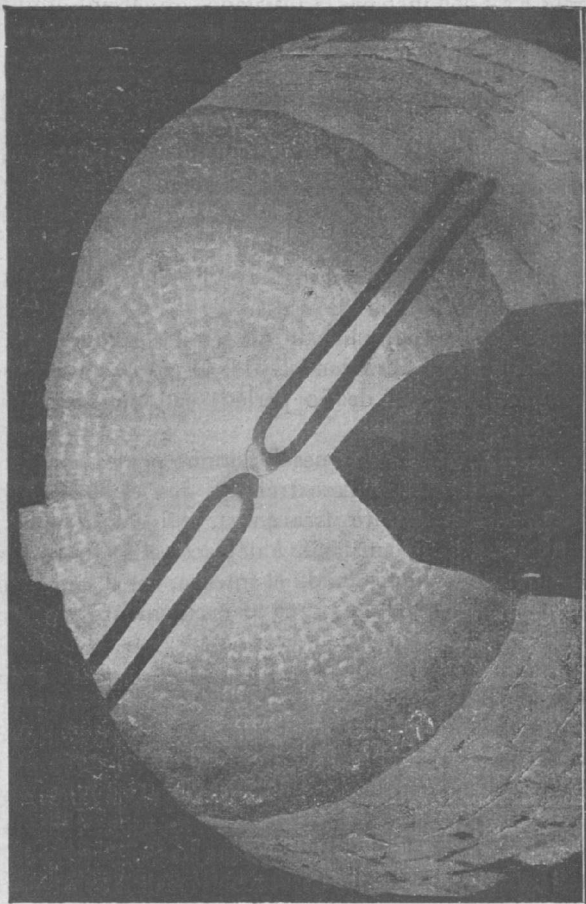


Fig. 73. — Photographie du disque de flamme produit dans un four Birkeland-Eyde de 250 chevaux.

Pendant cette succession de phénomènes, la force du courant est réglée au moyen d'une résistance inductive en série avec la flamme.

Dans un courant alternatif tous les arcs à direction positive de courant passent dans un sens, et tous les arcs à direction négative, dans l'autre sens, en supposant que le magnétisme soit obtenu par des courants directs. On offre ainsi à l'œil un disque circulaire lumineux et complet.

La flamme s'étend plus loin le long de l'électrode positive que le long de l'électrode négative.

Les extrémités d'un arc peuvent quelquefois apparaître comme des taches brillantes sur les parties postérieures des électrodes. Les taches lumineuses sur l'électrode positive sont petites et placées tout à fait l'une contre l'autre, tandis que sur l'électrode négative elles sont plus grandes et plus largement séparées entre elles.

La cause de ces aspects de taches lumineuses est que les arcs se fondent ou se soudent pour ainsi dire, aux électrodes, de telle sorte que la force magnétique peut seulement obliger les extrémités des arcs à se mouvoir par petits sauts le long des électrodes. La courbure des arcs démontre évidemment qu'ils s'attachent plus fortement à l'électrode négative qu'à l'électrode positive, et en conséquence, la flamme est plus étendue le long de l'électrode positive que sur l'autre électrode. Pendant que la flamme brûle, elle fait entendre un bruit intense, qui donne seul l'impression du nombre des arcs établis dans la flamme pendant une seconde.

Pour examiner de plus près ce phénomène, on doit employer un oscillographe, qui permet d'obtenir facilement la courbe de tension pour les électrodes et la courbe du courant.

Description du four. — Le four constitue une enveloppe enfermant le disque. Il se compose d'une chambre ayant la forme d'un prisme rectangulaire ou d'un cylindre très aplati, de façon que la plus grande partie possible de

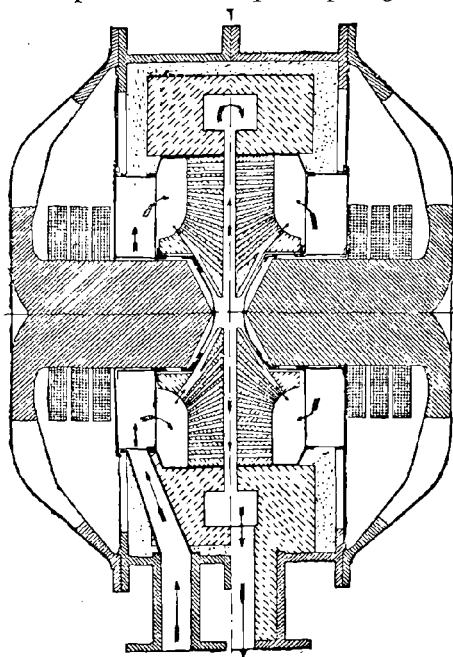


Fig. 74. — Coupe schématique du four électrique.

son volume soit remplie par le disque incandescent. Ses faces verticales sont distantes de 8 à 10 centimètres. Les électrodes en cuivre sont logées horizontalement et à angle droit avec les parties terminales de l'électro-aimant, c'est-à-dire normalement au plan de la figure. La distance entre les 2 électrodes est si faible que si l'on supprimait l'électro-aimant, il se produirait un court-circuit.

Les parois de la chambre sont en briques réfractaires maintenues par une armature métallique. Les briques réfractaires sont percées de canaux où les gaz circulent avant de pénétrer dans la zone de réaction, de façon à utiliser les chaleurs perdues.

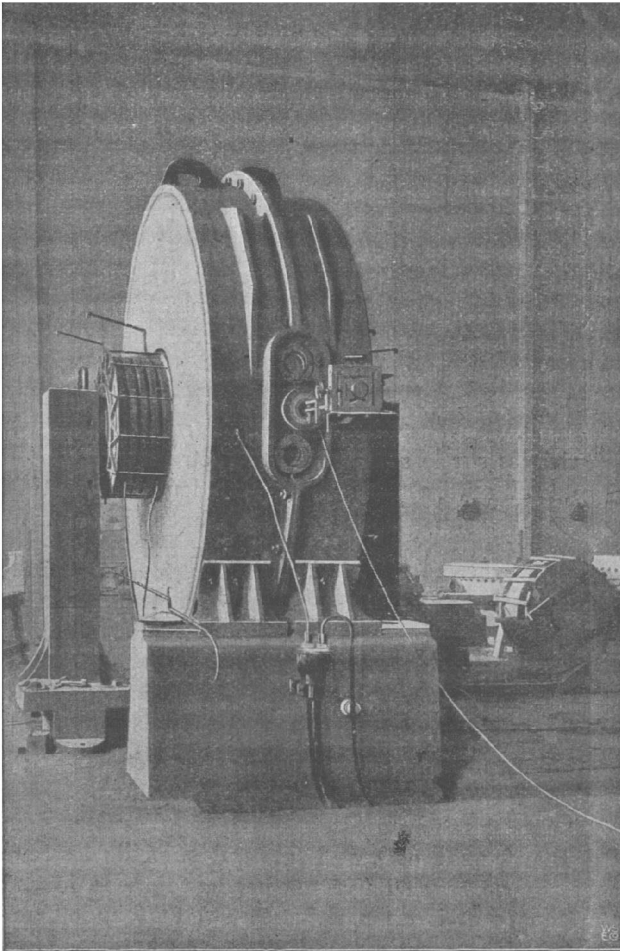


Fig. 75. — Vue d'un four électrique en construction.

L'air est envoyé sur la flamme d'une façon très uniforme à la vitesse constante de 25 mètres cubes par minute. Il traverse les parois de la chambre et arrive sur le disque comme l'indiquent les flèches.

Le système des aimants est composé de deux puissants électro-aimants avec leurs extrémités tournées en dedans vers la chambre à feu.

Le circuit magnétique est fermé, soit comme dans un aimant en fer à cheval, soit par l'armature d'acier fondu en forme de bouclier qui recouvre le four. L'air est poussé dans la région centrale sur les deux côtés de la flamme par la légère pression d'un injecteur de Root. Et, après avoir marché dans le sens radial, il arrive à un canal périphérique, d'où il est expulsé. Les électrodes horizontales (non visibles sur le schéma) sont construites en tube de cuivre de 15 millimètres de diamètre ; leurs extrémités se trouvent à environ 1 centimètre de distance réciproque, et sont refroidies par une circulation d'eau qui les empêche de fondre. Les électrodes sont échangées et réparées après une marche d'environ trois cents heures ; le remplacement lui-même ne demande environ que quinze minutes.

A la manufacture de salpêtre de Notodden, il existe trois de ces fours qui fonctionnent constamment, et absorbent chacun 500 kilovatts.

Ces fours marchent avec une régularité étonnante ; la variation d'énergie est seulement de 2 à 3% bien que les électrodes ne possèdent pas de régulateur automatique. Il arrive souvent que l'aide qui surveille les fours n'a besoin de toucher à aucun pendant toute sa journée de présence ; et il est arrivé même à un four de fonctionner quarante heures de suite sans être surveillé.

Les fours eux-mêmes préviennent, s'il se passe quelque

chose d'anormal, car la flamme se met alors à ronfler. Et cet avertissement se produit bien à temps pour permettre d'effectuer le réglage avant que la flamme s'éteigne.

Les fours fonctionnent avec un facteur de réduction de 0,7. Avec un potentiel de marche de 5.000 volts, on obtient donc 3 500 volts et davantage sur les électrodes. Ainsi qu'on l'a déjà dit, les fours sont intérieurement revêtus de briques réfractaires et, même sur les grandes surfaces internes du four, elles se sont montrées très stables. La raison de ce fait tient évidemment à ce que malgré, la température énormément élevée de la flamme en disque, la température sur les parois ne dépasse pas 700° C, pendant la marche normale, grâce à l'effet réfrigérant du courant d'air.

Nous avons estimé qu'il faudrait par an, deux ou trois revêtements de briques pour chaque four ; mais cette estimation se montrera certainement trop élevée, en moyenne, et les fours de briques réfractaires, dureront plus longtemps qu'on ne l'avait supposé.

Dans la nouvelle usine à salpêtre de Notodden qui va recevoir de Svølgfos, distante de 5 kilomètres, environ 30 000 chevaux on a décidé que les fours seraient de 750 kilowatts dans les conditions normales, tandis que pendant la période torrentielle on les poussera à 850 kilowatts. Avec une tension de marche de 5 000 volts, le facteur de réduction pour ces fours sera d'environ 0,75.

MM. Birkeland et Eyde ont eu une occasion d'essayer ce type de four avec une énergie allant à 1 000 kilowatts, mais pas encore sur une durée suffisante, attendu que l'alternateur employé était trop fortement chargé. Le prix de ces fours, en y comprenant la résistance d'induction, est présentement de 25 000 francs avec équipement com-

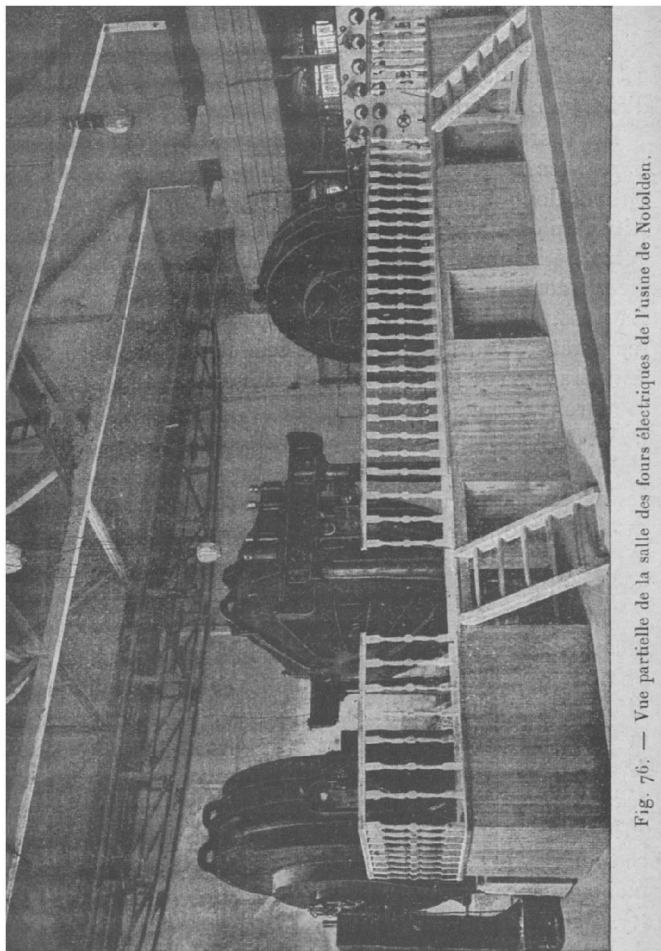


Fig. 76. — Vue partielle de la salle des fours électriques de l'usine de Notolden.

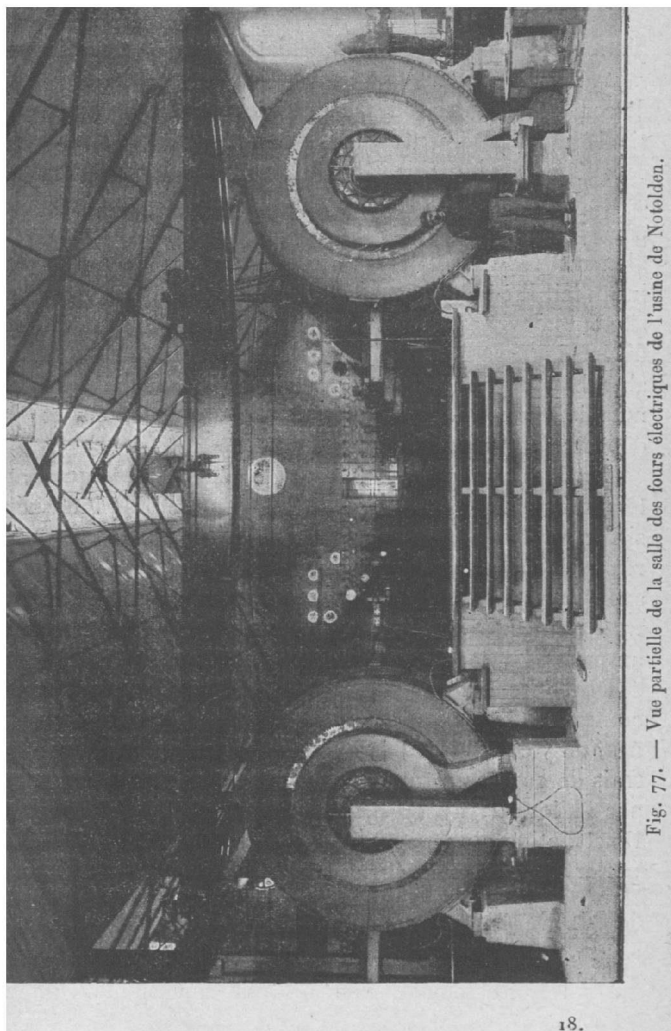


Fig. 77. — Vue partielle de la salle des fours électriques de l'usine de Notolden.

plet, et tout prêts à être immédiatement mis sur un courant alternatif ordinaire à 5000 volts de tension. Les frais de construction des fours, rapportés au kilowatt, peuvent ainsi être actuellement estimés à 18 couronnes ou 25 francs, ce qui est assez faible. Il y a quelque raison de croire, cependant, que cette modique dépense de construction par kilowatt sera, dans un prochain avenir, encore notablement réduite. D'après l'expérience qu'on a acquise jusqu'ici, il semblerait que dans les usines plus grandes, les fours devraient être établis pour absorber des quantités d'énergie dépassant 1000 kilowatts : si, par exemple, on absorbait 2000 kilowatts par jour, on réaliserait une notable économie sur les frais de constructions et les dépenses de fonctionnement.

Il y aurait gain sur le facteur de réduction, lequel atteindrait probablement 0,8, et rien ne semble indiquer, si l'on veut conclure par analogie d'après les expériences réalisées de 250 à 750 kilowatts par four, qu'il doive y avoir une perte quelconque dans le rendement par kilowatt : au contraire, il y aurait plutôt ici aussi à espérer un petit bénéfice.

Des fours de 2000 kilowatts du même type que ceux-ci coûteraient, tout équipés entre 20000 et 22000 couronnes, en y comprenant la résistance d'induction : ainsi les frais de construction seraient alors de 10 à 11 couronnes par kilowatt, c'est-à-dire exceptionnellement bas pour l'installation d'un appareil électrique. Mais il nous faut parler maintenant des produits du procédé.

Absorption des gaz. — L'oxyde azotique qui se forme dans les fours, conduit au-dehors avec les gaz chauds, fixe après refroidissement, une nouvelle quantité d'oxygène

emprunté à la portion non consommée de l'air et se transforme en peroxyde d'azote : celui-ci, traité par l'eau, s'y combine et forme l'acide azotique.

Le volume de l'air ainsi traité est actuellement à la manufacture de salpêtre de Notodden de 75 000 litres par minute et, comme il renferme environ 1 % d'oxyde azotique, on comprendra facilement que, la faible concentration des gaz qu'on a à traiter augmente notablement les difficultés du problème à résoudre.

Les gaz qui sortent des fours à une température de 600° à 700° C, passent tout d'abord à travers une chaudière, dont la vapeur est employée au traitement ultérieur du produit final, le nitrate de calcium. Dans l'usine à salpêtre actuellement en construction, les gaz seront conduits *directement* à travers le bac d'évaporation, et ce dispositif implique une économie de chaleur tellement importante qu'on pourra probablement éviter l'emploi du charbon.

Après le passage des gaz sous la chaudière susmentionnée, leur température est réduite à 200° C; on les conduit alors dans un appareil réfrigérant pour y être encore refroidis jusqu'à environ 50°. Plus les gaz sont froids, et plus ils sont facilement absorbés par l'eau. Les gaz entrent alors dans deux grandes chambres d'oxydation dont le revêtement intérieur est inattaquable aux acides. C'est ici, comme on l'a déjà dit, que se produit l'oxydation du composé formé dans les fours, l'oxyde nitrique passant à l'état de peroxyde; et celui-ci est à son tour conduit plus loin dans un appareil absorbant où le gaz est converti en acide nitrique.

L'appareil à absorption consiste en deux séries de tours de pierre, dont les dimensions intérieures sont $2 \times 2 \times$

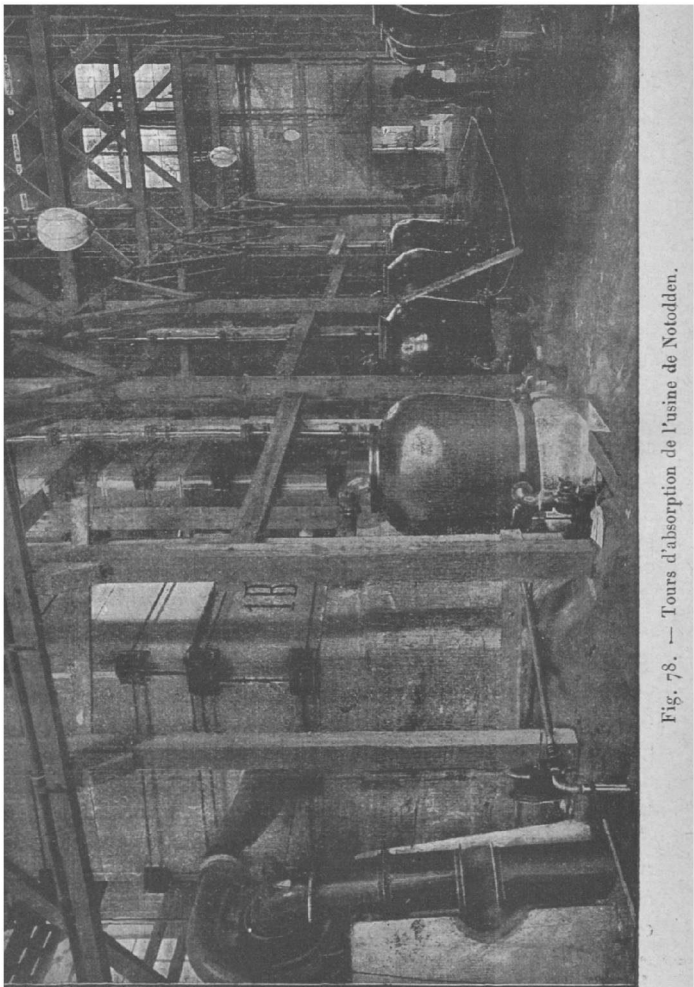


Fig. 78. — Tours d'absorption de l'usine de Notodden.

10 mètres, chaque série renfermant 5 tours, deux en granit et deux en grès, remplies de fragments de quartz par-dessus lesquels on fait ruisseler l'eau et l'acide azotique formé; tandis que la cinquième tour de chaque série est remplie de briques ordinaires sur lesquelles ruisselle un lait de chaux. Le lait de chaux absorbe rapidement les gaz nitreux dilués qui restent encore, et il se convertit en un composé de nitrate et de nitrite de calcium.

La première tour fournit un acide à 50 % et la seconde de l'acide à environ 25 %, la troisième de l'acide à 15 %, et enfin, dans la quatrième, l'acide est à 5 %. Le traitement est méthodique. Les liquides provenant de la quatrième tour sont élevés au moyen de l'air comprimé jusqu'au sommet de la troisième tour : ceux de la troisième tour sont ramenés au sommet de la seconde; ceux de la seconde à la première, de façon à augmenter graduellement leur concentration jusqu'à 50 %; l'acide, à cette densité, est conduit dans une série de bacs découverts en granit où on l'emmagasine temporairement.

Une petite partie de cet acide est employée à décomposer la combinaison de nitrate et de nitrite obtenue dans l'absorption par le lait de chaux.

Par l'addition d'acide nitrique, l'anhydride nitreux contenu dans le nitrite est chassé et ramené au système des tours.

Produits obtenus. — La solution qui résulte de ce traitement contenant le *nitrate de calcium* pur, est emmenée conjointement avec le reste de l'acide emmagasiné dans une autre série de bacs en granit, où cette lessive, formée d'un mélange d'acide et de nitrate acide de

calcium, réagissant sur du calcaire ordinaire, se transforme en une solution de nitrate neutre de calcium.

Cette lessive neutre est emmenée ensuite dans des chambres de vaporisation en fer, où elle s'évapore à 145° C : ce qui correspond à une concentration de 75 à 88 % de nitrate de calcium, contenant environ 13,5 % d'azote.

Cette substance s'écoule ensuite dans des tonneaux en fer contenant environ deux cents litres : elle s'y prend en masse, et c'est sous cette forme qu'on la présente sur le marché.

Au lieu de concentrer le nitrate de calcium juste au point d'ébullition de 145°, on peut le laisser cristalliser après avoir été évaporé à un point d'ébullition égal à 120° C.

Le nitrate de calcium cristallisé est centrifugé, et on obtient comme produit final une substance cristalline qui est employée dans le commerce, surtout comme engrais fertilisant.

Sa composition est : $\text{Ca} (\text{AzO}^3)^2 + 4 \text{H}^2\text{O}$.

C'est un sel hygroscopique ; aussi, afin de le rendre plus convenable comme engrais, on le convertit en un nitrate basique, qui reste sec, ce qui permet de le répandre avec un semoir mécanique.

C'est au D^r Rudolph Messel de Londres que nous devons l'idée du nitrate basique.

On a réalisé un certain nombre d'expériences avec le nitrate de calcium comme engrais dans divers instituts d'agriculture. Les résultats montrent que la chaux salpêtrée est tout à fait aussi bonne que le salpêtre naturel, et sur le terrain sablonneux, elle lui est même supérieure. Ce dernier fait doit être attribué à l'importance de la chaux renfermée dans le salpêtre pour l'alimentation des plantes

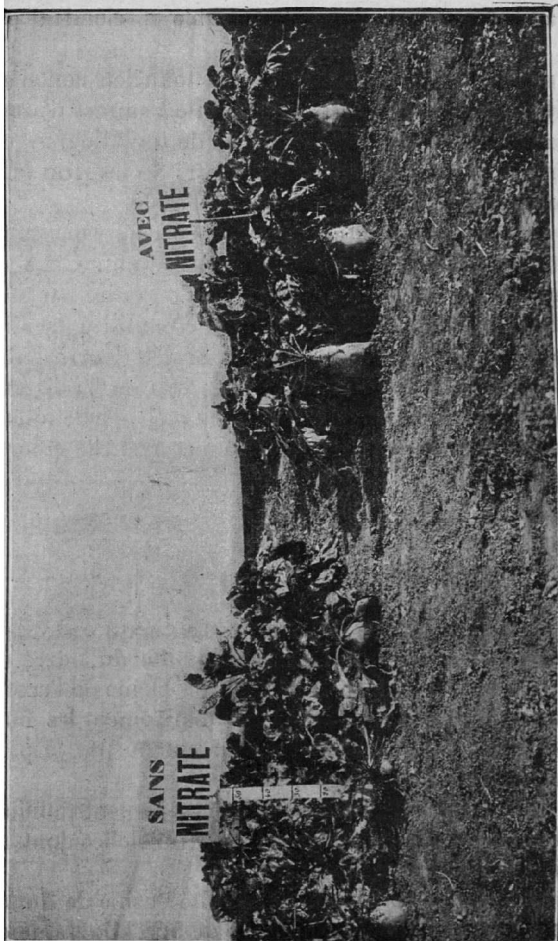


Fig 79. — Betteraves avec et sans nitrate.

dans un sol aussi pauvre que le sable en éléments calcaires.

Le nitrate de calcium est livré en tonnelets contenant 100 kilogrammes d'engrais, soit 13 kilogrammes d'azote. On l'emploie le plus souvent à la dose de 100 kilogrammes à l'hectare. Il vaut actuellement 23 fr. 80 les 100 kilogrammes ou 1 fr. 80 le kilogramme d'azote.

On peut employer aussi pour absorber les vapeurs nitreuses, une solution de carbonate de sodium. On a un mélange de nitrate et de nitrite d'où l'on retire par cristallisation du nitrite très pur qui peut être utilisé par l'industrie des matières colorantes. La Société Norvégienne fabrique du *nitrite de sodium* à 98 % (soit 20 % d'azote) et elle obtient comme sous-produit, un mélange de nitrate et de nitrite titrant 17 et 18 % d'azote et ayant la composition suivante :

Nitrate de soude	55 %
Nitrite	40
Sable, etc.	5

Avenir de la fabrication du nitrate de calcium.

— Si on veut avoir une idée satisfaisante du degré de succès qui est réservé à la solution du problème de l'azote, il est nécessaire de connaître approximativement les frais de production du nitrate de calcium obtenu par le procédé qu'on vient de décrire.

Les frais ne peuvent guère être actuellement publiés, mais il existe déjà différentes données officielles dont on peut bien tirer des conclusions.

Une commission de savants qui a visité l'usine de Nottoden a admis un rendement pratique de 500 kilogrammes d'acide nitrique pur par kilowatt-an.

Dans le prospectus publié lors de la formation de la Compagnie qui possède les usines en question, il était établi que la dépense de production pour une tonne de nitrate de calcium, contenant 13,2 % d'azote, serait de 72,30 couronnes (une centaine de francs) tandis que le prix de vente par tonne est porté à 145,20 couronnes (environ 200 francs), cette valeur ayant été déduite du prix actuel de 1 100 couronnes (environ 1 500 francs) par tonne d'azote combiné.

A mesure que l'érection de la nouvelle manufacture a progressé, on a eu de nombreuses occasions de constater que le prix d'installation des usines avait été très exactement estimé.

La première usine fonctionnant par le procédé Birkeland et Eyde a été installée avec une puissance de 2 000 chevaux à Notodden, en Norvège, sur le lac d'Hitterdal.



Fig 80. — Vue générale de Notodden.

La seconde usine, celle de Svaelgfos-Notodden possède 30 appareils recevant ensemble 25 000 kilowatts, c'est-à-

dire 34 000 chevaux. Cette force est fournie par la chute de Svøelgføs dont la hauteur utilisable est de 45 mètres.

La station a 56 mètres de long sur 11 mètres de large. Elle comprend 4 turbines de 10 000 chevaux chacune. Les générateurs, accouplés directement sur les turbines fournissent un courant de rotation à 3 phases, de 5 000 volts.

Dans une conférence faite à l'Association française pour l'avancement des Sciences¹, M. Th. Schloesing fils s'exprimait ainsi :

« L'usine de Nottoden emploie très peu de personnel, on n'y voit presque pas de machines en mouvement, pas d'arrivage de matières premières, celles-ci se réduisant à un peu de calcaire.

Reste un élément qui a pénétré par quelques fils de cuivre : la force.

Au point de vue financier, il domine les autres.

Sous ce rapport la Norvège offre des avantages exceptionnels. Elle est parcourue le long de sa côte occidentale, par une chaîne de montagnes où s'arrête l'humidité des vents méditerranéens au contact du Gulf-Stream et où naissent ainsi d'innombrables rivières.

Celles-ci descendent de régions élevées jusqu'au niveau de la mer sans avoir à parcourir des distances bien grandes et dès lors on comprend que les hautes chutes y soient fréquentes. Pour ces raisons, la force peut s'obtenir en Norvège à bon marché ; dans des conditions bien choisies, on arrive à se la procurer à 200 francs environ pour l'installation et à 12 francs pour l'exploitation par cheval-électrique réellement disponible et par an.

¹ *Revue Scientifique*, 5^e série, t. VIII, 7 septembre 1907.

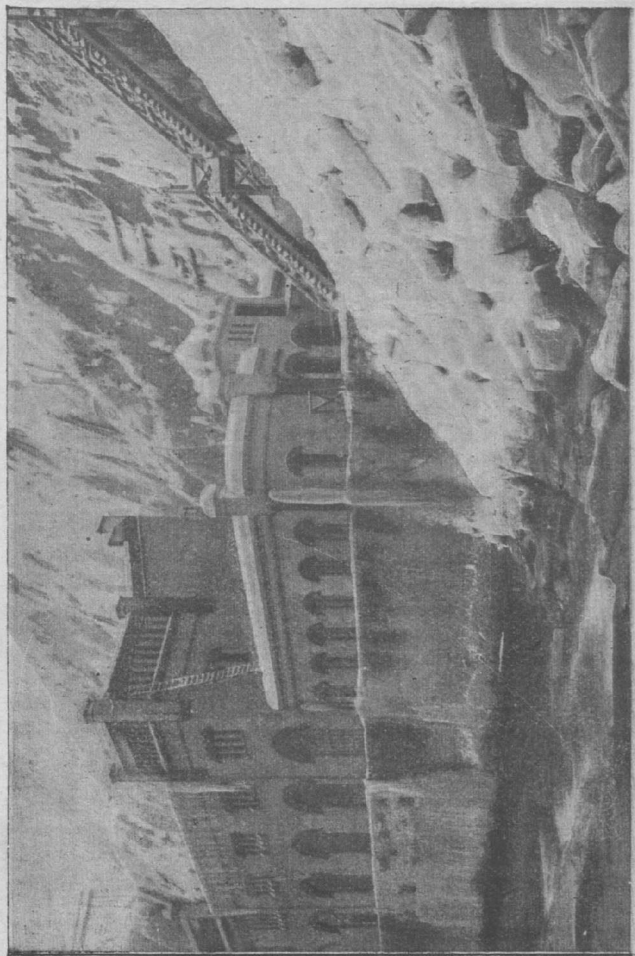


Fig. 81. — Usine de force de Svaelgfos.

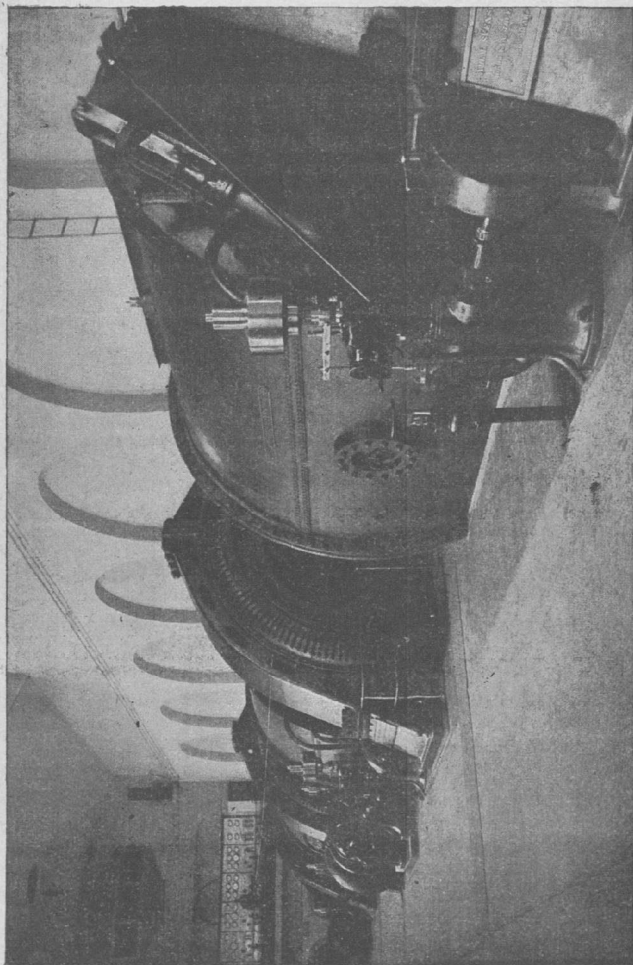


Fig. 82. — Salle des turbines et générateurs de l'usine de force de Svaelgfos.

La Société norvégienne de l'azote et des forces hydro-électriques à laquelle appartiennent les deux autres usines va utiliser à Saaheim, la chute du Rjukan de 556 mètres et débitant 45 mètres cubes par seconde (à peu près le débit de la Seine à l'étiage). Elle fournira 220 000 chevaux disponibles.

On va d'abord lui enlever 110 000 à 120 000 chevaux en battissant une première usine à mi-hauteur. On se réserve de lui prendre le reste dans la suite. L'industrie va faire ainsi une magnifique conquête, mais il faut le reconnaître ; les touristes auront quelque raison de lui en vouloir parce qu'elle les aura privés d'une merveille.

Il est juste d'ailleurs, d'ajouter que l'industrie leur fournira du nitrate qui sert à faire du pain, lequel est bien utile, ne serait-ce que pour entretenir les touristes.

Il me semble qu'il y a, dans ce que je viens de vous exposer, une preuve, à ajouter à bien d'autres qu'on pourrait emprunter à la métallurgie, à la fabrication des couleurs, de l'utilité que trouvent à s'unir ensemble, la haute science et la haute pratique industrielle.

Le four Birkeland-Eyde est le fruit des plus savantes conceptions soutenues et suggérées par de précieuses réalisations.

Aujourd'hui, dans bien des branches, l'industrie ne peut plus avancer que si elle est guidée par la Science la plus raffinée et la science découvre dans les applications industrielles une foule de sujets dignes d'elle.

Comme l'aveugle et le paralytique toutes deux doivent s'entr'aider. »

Si l'on ajoute à la force employée actuellement à Svølgfos-Notodden, l'énergie qui sera utilisée dans la première usine de Saaheim, on arrive au total de 120 000 kilowatts,

correspondant à $106\,000 \times 500$ kilogrammes d'acide nitrique ou 100 000 tonnes de nitrate de calcium à 13 % d'azote.

En employant la plus grande partie de ses chutes avantageusement exploitables, la Norvège, aidée de la Suède, n'arriverait guère qu'à une production allant du septième au cinquième de la consommation actuelle du nitrate de soude.

On voit, par là, que l'immense service rendu par le procédé de Birkeland-Eyde, en faisant disparaître les craintes de l'agriculteur et de l'industriel de voir se tarir la source de l'acide nitrique et des nitrates, n'est pas de nature à porter ombrage à l'industrie du Chili.

Emploi combiné du procédé Franck et Caro, de fabrication de la cyanamide calcique, avec le procédé Birkeland et Eyde. — Le procédé Franck et Caro exigeant de l'azote pur et le procédé Birkeland et Eyde donnant un meilleur rendement avec de l'air enrichi en oxygène, on pourra réunir ces deux fabrications et y adjoindre la préparation de l'oxygène et de l'azote pur par distillation fractionnée de l'air liquide dans un appareil de Linde ou de Claude.

§ 6. — PROCÉDÉ DE LA SOCIÉTÉ BADOISE

La « Badische anilin und soda fabrik » a pris un brevet¹ pour un procédé de fabrication de l'acide azotique par oxydation de l'azote atmosphérique dans l'arc électrique.

¹ Brevet français n° 357.

La flamme employée est un simple arc étiré jusqu'à plusieurs mètres de longueur dans un grand tube vertical, au travers duquel est insufflé de l'air tandis qu'en même temps on communique à celui-ci un mouvement tourbillonnant. On sait peu de chose relativement aux résultats pratiques obtenus avec ce procédé.

Rendements comparés des procédés de fixation de l'azote atmosphérique. — D'après M. Laneau¹, la quantité d'azote en kilogrammes fixée par cheval an est :

Pour le procédé Birkeland-Eyde.	149 kilogrammes
» » Kowalskj et Mos- cicki.	73-143 »
Pour le procédé Bradley et Lo- vejoy	126,5 »
Pour le procédé Frank et Caro .	175-275 »

Ce qui correspond à un prix moyen de 0^{fr},17 le kilo-gramme, le prix de vente étant d'environ 0^{fr},70 à 0^{fr},80.

¹ M. LANEAU, p. 241-249

CHAPITRE V

L'INDUSTRIE DE L'ACIDE AZOTIQUE AU POINT DE VUE ÉCONOMIQUE

§ 1. — APPLICATIONS DE L'ACIDE AZOTIQUE

Les principaux emplois de l'acide azotique sont :

- 1° La fabrication de l'acide sulfurique ;
- 2° L'obtention des azotates métalliques tels que ceux de cuivre, de plomb, de mercure, d'argent ;
- 3° Le travail de quelques métaux et notamment la gravure du cuivre et le décapage du bronze ;
- 4° La fabrication, de plus en plus importante, des composés organiques nitrés, notamment des nitrobenzène, nitrotoluène, nitronaphtaline, nitroglycérine, de l'acide picrique, du fulminate de mercure, des celluloses nitriques nécessaires à la fabrication des poudres sans fumée, du celluloïd et de la soie artificielle ;
- 5° La préparation de l'azotate basique de fer ou mordant de fer employé pour la teinture et la charge de la soie.

§ 2. — IMPORTATIONS ET EXPORTATIONS

Le tableau suivant résume les importations et les exportations françaises.

Importations et Exportations.

Années	Exportations	Importations
1850	150 tonnes	»
1875	824 »	23 tonnes
1885	158 »	171 »
1890	549 »	713 »
1895	650 »	703 »
1897	703 »	774 »
1899	1 288 »	1 231 »
1900	985 »	1 139 »
1902	1 867 »	2 031 »
1905	993 »	2 764 »

Production en France¹. — Les principaux fabricants d'acide azotique sont :

1° Dans la région parisienne :

La Société des Produits chimiques de Saint-Denis ;

La Société des Matières Colorantes de Saint-Denis ;

2° Pour le Nord et le Nord-Ouest :

La compagnie de Saint-Gobain, à Chauny ; les établissements Kuhlmann et les Etablissements Malétra. Ces 3 usines produisent 2 500 tonnes ;

3° Pour le centre :

La Maison Chevalier à Villeurbanne (Rhône) et la Maison Jalabert à Lyon qui font 1 200 tonnes.

En tout 10 usines produisant 7 100 tonnes d'acide à 36-42° Baumé.

A ces producteurs qui livrent au consommateur, nous

¹ L. GUILLET. *L'Industrie des acides minéraux.*

devons ajouter les poudreries de l'Etat qui fabriquent ce qui est nécessaire à leur propre consommation. Seules, la poudrerie du Moulin-Blanc, près Brest et celle d'Angoulême fabriquent l'acide azotique pour l'industrie.

Enfin quelques fabriques d'acide sulfurique produisent elles-mêmes l'acide azotique nécessaire au fonctionnement des chambres de plomb.

Prix de vente. — Le cours de l'acide azotique ordinaire à 36° B. était à Paris en novembre 1907 de 36^{fr},50 les 100 kilogrammes.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- AUSTERWEIL (G.). L'utilisation de l'azote de l'air. *Revue Générale de chimie pure et appliquée*. 1906. t. IX. Paris.
- BENKER (F.). (Voir Hartmann).
- BERL. (Voir Lunge).
- BERTHELOT (M.). Recherches sur la synthèse directe de l'acide azotique et des azotates à la température ordinaire. *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences*. Paris, 1906, t. CXLII. Gauthier-Villars, in-8°.
- BIRKELAND (E.). La fixation par oxydation, de l'azote de l'air dans l'arc électrique (Traduction Chevassus). *Revue Scientifique*. 1906, 5^e série, t. VI.
- BODE (F.). 1. *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1889.
— 2. Sur la construction des chambres de plomb. *Zeitschrift für angewandte Chemie* 1890.
- CHABRIÉ (C.). 1. *Traité de chimie appliquée*. t. I. Paris, 1905. Masson in-8°.
— 2. (Voir Friedel).
- COLEMAN (W. H.). *Chemische Industrie*. 1906, t. XXV.
- DONATH (E.) et FRENZEL (K.). *Die technische Ausnützung des atmosphärischen Stickstoffes*. (L'utilisation industrielle de l'azote atmosphérique). Leipzig et Vienne, 1907. F. Dentike, in-8°.
- ESCARD, *Les Industries électrochimiques*. Paris, 1907, in-8°.
- FALDING (F. J.). *Sulphuric Acide* V. Internationaler Kongress für angewandte Chemie — Bericht-Band I — Berlin, 1904. Deutscher Verlag. In-8°.
- FEIGENSOHN. La fabrication actuelle de l'acide sulfurique. *Chemiker Zeitung*, t. XXIX et *Moniteur Scientifique*. Paris, 1908. 4^e série, t. XXII, p. 94.
- FISCHER (F.). (voir Wagner).
- FRANCK. Comparaison des procédés Guttman-Rohrmann et Valentin. *Zeitschrift für angewandte Chemie*. 21 mars 1899.

- FRANCHE (Ch.). *Acides minéraux de haute concentration*. Comptes-Rendus du 2^e Congrès international de chimie appliquée. T. III. Paris, 1897.
- FRENZEL (K.). (Voir DONATH).
- FRIDERICH (L.). La fabrication électrochimique de l'acide nitrique. *Moniteur Scientifique*. Paris, 1906. 4^e série, t. 20.
- FRIEDEL (Ch.) CHABRIÉ (C.). *Deuxième supplément au Dictionnaire de Chimie pure et appliquée de Wurtz*. Paris, Hachette in-8°.
- GAUTIER (L.). (Voir WAGNER).
- GERBER (M.). Nouveaux procédés et appareils pour la concentration de l'acide sulfurique. *Moniteur Scientifique*, 1893. 4^e série, t. VII, Paris.
- GRANDEAU (L.). 1. *L'acide nitrique et l'Agriculture*. Société nationale d'encouragement à l'agriculture — Assemblée du 20 mars 1907. Paris.
- 2. *L'azote nitrique et l'Agriculture*. Paris, 1908. Frazier-Soye.
- GUILLET (L.). 1. *L'industrie des acides minéraux*. (Encyclopédie des Aide-Mémoires). Paris. Gauthier-Villars et Masson. In-8°.
- 2. *Etat actuel de l'Industrie des Produits chimiques inorganiques en France*. 4^e Congrès international de Chimie appliquée. t. I. Paris, 1900.
- GUTTMANN (O.). Sur la préparation de l'acide nitrique. *Chemiker Zeitung* t. XXIX.
- GUYE (P. A.). La fixation de l'azote et l'électrochimie. *Revue générale des Sciences pures et appliquées*. Paris, 1906.
- HALLER (A.) 1. *L'industrie chimique*. (Encyclopédie de chimie industrielle) Paris, 1895. J. B. Baillièrre, in-16.
- 2. *Les Industries chimiques et pharmaceutiques*. (Rapport du Jury international de la classe 87 à l'Exposition universelle de 1900). t. I. Paris, 1903. Gauthier-Villars.
- 3. GIRARD (A.). *Memento du Chimiste*. Paris, 1908. Dunod et Pinat.
- HALPHEN (G.). *L'Industrie de la soude*. Paris, 1895. Baillièrre, in-16.
- HARTMANN (E.) et BENKER (F.). Sur l'emplacement du ventilateur et sur quelques nouveaux progrès du procédé des Chambres. *Zeitschrift für Chemie* 1906 et *Moniteur Scientifique*. Paris, 1906, 4^e série, t. XX.

- HASENCLEVER. *Fabrication et emploi des polysulfates*. Comptes-Rendus du 4^e Congrès international de chimie appliquée. t. I. Paris, 1900.
- HEINZ (Rudolf). Sur les substances employées pour garnir les tours de Glover et de Gay-Lussac. *Bulletin de la Société chimique de France*, 1906, 4^e série, t. II.
- HÜPPNER. Emploi du ventilateur dans le procédé des chambres; *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1905 et *Moniteur Scientifique*. Paris, 1906, t. XX.
- HÜRTER (F.). Sur la condensation des gaz chlorhydrique. *Moniteur Scientifique*, 1890. Paris, t. IV.
- INGLIS (I.). Les pertes en nitrate dans le procédé des chambres; *Moniteur scientifique*. Paris, 1905, t. XIX et 1907 t. XX.
- ISLER. (Voir Lunge).
- KALTENBACH (H.). (Voir Niedenführ).
- KESTNER (Paul). 1. Sur l'emploi des monte-acide automatiques pour l'alimentation des tours de Glover et de Gay-Lussac; *Moniteur Scientifique*, 1903, t. XVII.
- 2. *Künstlicher Zug im Bleikammerprozess*. V. Internationaler Kongress für angewandte Chemie — Bericht. Band. I. Berlin 1904. Deutscher Verlag, in-8°.
- KNIETSCH (R.). 1. L'acide sulfurique et sa fabrication par le procédé de contact; *Moniteur Scientifique*, 1902, t. XVI, et *Revue Générale de Chimie pure et appliquée* 1902, t. V.
- 2. (Du rôle de la pression et de la dilution des gaz dans le procédé de contact; *Druckes beim Schwefel sure-kontaktverfahren*. V. Internationaler Kongress für angewandte chemie — Bericht — Band I. Berlin, 1904. Deutscher-Verlag, in-8°.
- LANEAU. La fixation de l'azote atmosphérique; *Bulletin de l'Association des Ingénieurs de l'Ecole Polytechnique de Bruxelles*, 1906, t. IV.
- LA VALLÉE POUSSIN (L. de). *Le nitrate de Norvège*. Communications au Congrès des applications de l'électricité de Marseille. 1908.
- LITTMANN (S.). Attitude du sélénium dans la fabrication de l'acide sulfurique; *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1906 et *Moniteur Scientifique* 1906, 4^e série, t. XX.
- LUNGE (G.), et J. NAVILLE. 1. *Traité de la Fabrication de la soude*. Paris, 1879. Masson, in-8°.

- LUNGE (G.), et J. NAVILLE. 2. ISLER, *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1890, t. XC.
- LUNGE (G.) et BERL. 3. Sur la théorie du procédé des chambres de plomb; *Zeitschrift für angewandte Chemie*, t. XIX, 1906.
- — 4. Sur la théorie et la pratique de la fabrication de l'acide sulfurique par le procédé des chambres de plomb. *Moniteur Scientifique*, 4^e série, t. XVI 1902, 4.
- — 5. *Schwefelsäure fabrikation*, 1903.
- — 6. *Ueber den allgemeinen Stand der Schwefelsäure fabrikation*. (Sur l'état actuel de la fabrication de l'acide sulfurique). V. internationaler Kongress für angewandte Chemie — Bericht — Band I. Berlin 1904. Deutscher Verlag, in-8°.
- LÜTY (F.). 1. (Voir Niedenführ).
- 2. Les nouveaux progrès du procédé des chambres de plomb et leur influence sur l'économie de la fabrication de l'acide sulfurique; *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1905 et *Moniteur Scientifique*, 4^e série t. XX. 1906.
- MARIE (Ch.). L'électrochimie et les composés oxygénés et hydrogénés de l'azote (*Revue Générale des Sciences pures et appliquées*, 15 juillet 1905).
- MARSHALL. Richesse des solutions d'acide sulfurique; *Society of chemical Industry*, 1902.
- MEYER (Th.). 1. Sur les modifications apportées aux chambres de plomb. *Moniteur Scientifique*, 1902, t. XVI.
- 2. Sur la théorie et la pratique de la fabrication de l'acide sulfurique par le procédé des chambres de plomb. *Moniteur Scientifique*, 1902, t. XVI.
- MOISSAN (H.). *Traité de Chimie Minérale*. Paris, 1904. Masson in-8°.
- NAVILLE (J.). (Voir Lunge).
- NEUMANN. Le système intensif de Niedenführ; *Zeitschrift für angewandte Chemie* 1905, et *Moniteur Scientifique*, 1906, 4^e série, t. XX.
- NIEDENFÜHR (H.) LÜTY (F), KALTENBACH (H.). Etude comparée des procédés modernes des chambres de plomb. *Moniteur Scientifique*, 1902, 4^e série, t. XVI.

- PIERRON (L.). *Sur l'industrie de l'acide sulfurique*. Comptes-Rendus du 4^e Congrès International de Chimie appliquée. Paris, 1900, t. I.
- QUENNESSEN. *Sur l'attaque du platine par l'acide sulfurique*. *Moniteur Scientifique*, 1906, 4^e série, t. XX.
- RAMSAY (W.) et CUNDALL (J. T.) *Sur les oxydes de l'azote et la non existence de l'anhydride azoteux à l'état gazeux*. *Journal of the Chemical Society*, 1885, t. 47.
- RABE (H.). *Sur l'emploi rationnel du ventilateur dans la fabrication de l'acide sulfurique*; *Zeitschrift für angewandte Chemie* 1905 et *Moniteur Scientifique*, 4^e série t. XX 1906.
- SCHLEBS (G.). *Sur l'emploi des ventilateurs*; *Moniteur Scientifique*, 1906, 4^e série, t. XX.
- SCHLÖESING (TH.) fils. *Fixation de l'azote atmosphérique*. *Revue Scientifique*, 1907, 5^e série t. VIII.
- SOREL (E.). 1. *La grande industrie chimique* (Soufre, azote, phosphates, aluns), Paris, 1902. Naud, in-12.
— 2. *La grande industrie chimique* (Potasse, soude, chlore, iode, brome). Paris, 1904. Naud, in-12.
- RASCHIG (F.). 1. *Sur la théorie du procédé des chambres de plomb*. *Moniteur Scientifique*, 1905, t. XIX et 1906, t. XX.
— 2. *Sur la théorie du procédé des chambres de plomb*. *Zeitschrift für angewandte Chemie*. 1907, t. XX.
- WAGNER (R.), FISCHER (F.) et GAUTHIER (L.). *Traité de Chimie industrielle*. Paris, 1901. Masson, 2 vol. in-8°.
- WINTELER (F.). *Sur la préparation de l'acide nitrique*. *Chemiker Zeitung*, 1906, t. XXIX.
- WOLFF (E.). *Sur la fabrication de l'acide nitrique à l'usine d'Ablon*. *Moniteur Scientifique*, 1906, t. XX.
- WURTZ (AD.). 1. *Dictionnaire de Chimie pure et appliquée*. Paris, Hachette in-8°.
— 2. *Premier supplément au Dictionnaire de Chimie pure et appliquée*. Paris, Hachette in-8°.
- ZANNER (A.). *Utilisation de la chaleur dans le procédé des chambres*. *Zeitschrift für angewandte Chemie*, t. XX, p. 6. 1906.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS ET DES MATIÈRES

	Pages		Pages
ALLHUSEN	248	Catalyse	154
Appareils de contact . .	163	Catalyseurs	163
Appareil Faure et Kessler	145	CAVENDISH	301
» Kessler	149	CHABRIÉ (C.)	32
» Négrier	142	Chalcopyrite	19
Arsenic (dans l'acide sul-		Chambres à poussières .	39
furique et les gaz de		Chambres de plomb 62	79
grillage)	160	Chambres de plomb (pro-	
Auges	238	céde des)	44
Azote (en agriculture) . .	291	Chambres de plomb cou-	
Azoteux (acide)	299	centriques	84
» (anhydride) 45	46	Chambres de plomb tan-	
Azotique (acide)	253	gentielles	85
Azotique (anhydride) . .	256	CHANCE	142
BENKER (F.) 40, 43, 71,		CHEVASSUS	307
109, 115,	143	Chlorhydrique (acide) .	200
BERL.	56	Chlorure de magnésium.	221
BERTHELOT (M.) 45, 200	302	COLOMAN (W. H.) . . .	112
BERZÉLIUS	139	Contact (procédé de) 16,	
Bioxyde d'azote 45, 46	294	44,	155
BIRKELAND (E.) 293, 307	308	Cristaux des chambres de	
Blende	36	plomb	47
BLOUNT	154	CUNDALE (J.-T.)	56
Bonbonnes (système de) .	236	Cyanamide calcique 293	330
Boues des chambres de		DAVY. 45, 48	157
plomb	138	Densité (des solutions	
BRADLEY.	304	d'acide azotique) . .	259
Carnallite	221	Densité (des solutions	
CARO.	293	d'acide chlorhydrique)	201

342 TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS ET DES MATIÈRES

	Pages		Pages
Densité (des solutions d'acide sulfurique).	11	HARGREAVES	215
DITTMAR.	230	HARTMANN (F.) 43, 71, 92, 109	115
Emulseurs	76	HEINZ (R.)	106
Engrais azotés	291	HÉRAEUS	147
FALDING (F.-J.) 74, 86, 107, 110,	124	HOWLES	303
FEIGENSOHN	108	HURTER (F.)	224
Fours à blende.	38	KALTENBACH (H.)	188
» pyrite.	22	KEPPELER	220
» sulfate de soude.	206	KESTNER (P.)	72, 76 106
Four Birkeland-Eyde.	312	KNIETSCH (R.) 13, 158, 169, 173.	187
» Frash	30	KOWALSKI	305
» Gerstenhøfer	28	KUHLMANN	157
» Harrison-Blair	18	LANEAU	331
» Hasenclever et Helbig	29	LEBLANC	206
» Herreshoff	32	LEFÈVRE (M ^{me}).	302
» Mactear	213	LEQUIN	248
» Malétra	24	LE ROY	138
» Perret	24	LIEBIG	106
FRANCHE (C.)	286	LITTMANN (S.)	60 136
FRANCK	284	LOVEJOY	304
FRANK	293	LUNGE (G.) 45, 48, 50, 56, 61, 80, 92, 122, 148, 196, 200.	277
FRIEDERICH (L.)	296	LUTY (F.) 34, 67, 69, 74, 92, 97, 108, 124, 132	189
Fumées d'usines	203	MAC DOUGALL	303
GAILLARD	153	MACTEAR	119
GAY-LUSSAC	45	MAHLA	157
Gaz de grillage	41	MARCHLEWSKI	200
GERBER	151	MESSEL	158
GRANDEAU (L.)	292	MEYER (T.) 85, 94, 102	131
Grillage	18	MOISSAN (H.)	256
GUILLET	196 252	Monte-acide	75 78
GUTTMANN (O.)	278	MOSCICKI	305
GUYE (P.-A.)	303	Muriatique (acide)	200
HALLER (A.) 147, 153, 159	250	NAVILLE (J.)	303
HALPHEN (G.)	241		
HAMMEL	202		

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS ET DES MATIÈRES 343

	Pages		Pages
NERNST	296	RAMSAY (W.)	56
NEUMANN. 74, 115	128	RASCHIG (F.) 45, 48, 51, 59	61
NIEDENFUEH (H.) 40, 69, 73, 86, 92, 108, 113, 128	189	RAYLEIGH	301
Nitrate de calcium	321	RAYNAUD.	184
» potassium	262	Résidus de grillage	41
» sodium	262	ROBINSON.	215
Nitreux (dosage des pro- duits).	120	ROHRMANN . 69, 95, 277	278
Nitrification	253	ROSCOE 223	230
Nitrique (acide)	253	SABATIER	54
Nitrite de calcium	301	SCHUEERER-KESTNER 42, 144	148
Nitrite de sodium	301	SCHLESING (Th.)	326
Nitromètre	122	SCHLIEBS (G.)	108
Nitro-sulfonique (acide) 46, 47	53	SCHROEDER	18
Nitrososulfonique (acide).	54	SCHWARZ.	282
Nitrososulfurique(acide) 46	48	Sélénium	135
PÉLIGOT	48	Sesquioxyde de fer (dans le procédé de contact).	181
PELOUZE	262	SKOGLUND	288
Peroxyde d'azote 45	299	SOREL (E.) 21, 48, 51, 61	93
PHILLIPS (P.)	157	SQUIRE	158
PIERRON (L.) 96, 127, 143	184	Sulfate de sodium.	205
Platiné (amiante)	163	Sulfureux (anhydride)	5
Platinée (ponce)	163	Sulfurique (acide).	15
PLECKER.	308	» fumant(acide) 7	171
Polysulfates.	271	» (anhydride)	5
Pression (dans les cham- bres de plomb)	112	Température des cham- bres de plomb	115
PROST 37	128	Thallium	139
Pseudo-catalyse	155	THÉRY (E.)	3
Pulvérisateurs	90	Tirage des chambres de plomb	106
Pyrite de fer	19	Tours de condensation	240
Pyrite cuivreuse	19	Tour de Gay-Lussac	62
Pyrite magnétique	19	Tour de Glover 62	63
Pyro sulfurique (acide) 7	13	Tours à plateaux	94
QUENNESSEY.	145	TRAUBE	57
RABE.	115	VALENTINER. . . 269, 281	282
		Vanadique (anhydride)	185

344 TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS ET DES MATIÈRES

	Pages		Pages		
VAN T'HOFF.	180	295	WINKLER	48, 157	183
Ventilateurs	106		WOHLER (L.)	156	157
Vitriol (huile de)	7		WOLFF (E.)		288
Vitriols	7	15	ZANNER (A.)	43, 92	153
WEBER	48				

TABLE SYSTÉMATIQUE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	1

PREMIÈRE PARTIE

Industrie de l'acide sulfurique

CHAPITRE PREMIER

Généralités et historique

§ 1 Propriétés de l'Anhydride sulfurique	7
§ 2 Propriétés de l'Acide sulfurique ordinaire	8
§ 3 Propriétés de l'Acide sulfurique fumant	13
§ 4 Historique	14

CHAPITRE II

Production du gaz sulfureux

§ 1 Emploi du soufre	17
§ 2 Emploi des pyrites.	18
Propriétés des pyrites	19
Fours à pyrite	21
Fours à pyrite en roche	22
Fours mixtes.	24
Fours à pyrite en poudre.	24
Four Malétra	24
Four Gerstenhoefer	28
Four Hasenclever et Helbig	29
Fours mécaniques	29
Four Frash	30
Four Herreshoff.	32
Comparaison des divers fours à pyrite.	34

	Pages
§ 3 Emploi de la blende	36
Fours à moufle	38
Fours mécaniques	39
§ 4 Chambres à poussières	39
Filtration des gaz	40
§ 5 Utilisation des résidus	41
§ 6 Composition des gaz de grillage	41
Gaz des fours à pyrite	41
Gaz des fours à blende	43
§ 7 Utilisation de la chaleur des gaz de grillage	43

CHAPITRE III

Transformation de l'anhydride sulfureux en acide sulfurique par le procédé des chambres de plomb

§ 1 Théorie	44
Théorie de Sorel	48
Recherches et Théorie de Raschig	51
Nouvelle théorie de Lunge	56
Théorie de Littmann	60
§ 2 Vue d'ensemble de la fabrication	62
§ 3 Tour de Glover	63
Garnissage de la tour Glover	66
Alimentation en acide sulfurique et en acide azotique	70
Emploi de deux tours de Glover	73
Mouvements d'acide	75
§ 4 Chambres de plomb	79
Chambres parallépipédiques, Construction	81
Chambres concentriques	84
Chambres tangentielles	85
Chambres cylindriques non tangentielles	86
Accessoires des chambres	87
Alimentation des chambres en eau	60
Réfrigération	91
§ 5 Tours à plateaux	94
§ 6 Tour de Gay-Lussac	103
§ 7 Tirage	106
Emploi des ventilateurs	107

	Pages
§ 8 Conduite de la fabrication	111
Mise en marche.	111
Pression. Vitesse des gaz. Température	112
Densité de l'acide condensé	117
Composition des gaz. Analyse des gaz	118
Analyse de l'acide condensé	120
Rendement. Production	123
Pertes en produits nitreux	125
Consommation d'acide azotique.	126
Durée des chambres	128
Exemples d'installations	128
Frais d'établissement	131
§ 9 Impuretés de l'acide des chambres et purification	133
Boues des chambres de plomb	138
Extraction du sélénium et du thallium.	138

CHAPITRE IV

Concentration de l'acide des chambres

§ 1 Appareils en verre	142
§ 2 » porcelaine	142
§ 3 » platine	144
Appareil de Faure et Kessler	145
§ 4 Appareil en fonte	148
§ 5 » lave	149
Appareil Kessler	149
§ 6 Procédés divers	153

CHAPITRE V

Procédés de contact

§ 1 Généralités et Historique	155
§ 2 Procédé de la Société badoise	158
Purification des gaz	159
Refroidissement partiel des gaz	161
Réglage des conditions de température pendant la combinaison	162

	Pages
Préparation de l'amianté platiné	163
Disposition des appareils	163
Absorption de l'anhydride	170
§ 3 Théorie du Procédé de contact	172
Recherches de Knietsch	173
§ 4 Procédé de la Verein Chemischer Fabriken	181
§ 5 Procédé Raynaud-Pierron	184
§ 6 Procédé de Haen	185
§ 7 Procédé divers	186
§ 8 Comparaison du procédé de contact avec le procédé des chambres	188

CHAPITRE VI

L'Industrie de l'acide sulfurique au point de vue économique

§ 1 Applications de l'acide sulfurique	192
§ 2 Matières premières employées	193
§ 3 Importations et exportations	193
§ 4 Production en France et à l'étranger	195

DEUXIÈME PARTIE

Industrie de l'acide chlorhydrique

CHAPITRE PREMIER

Généralités et historique

§ 1 Etat naturel	199
§ 2 Historique	199
§ 3 Propriétés	200

CHAPITRE II

Production du gaz chlorhydrique

	Pages
§ 1 Décomposition du chlorure de sodium par l'acide sulfurique	206
Fours à travail manuel	206
Fours à réverbère	206
Fours à moufle	210
Fours mécaniques	212
Four Mac-Tear	213
Décomposition du chlorure de sodium par le pyrosulfate de sodium	214
§ 2 Procédé Hargreaves et Robinson	215
§ 3 Décomposition du chlorure de magnésium	221

CHAPITRE III

Condensation du gaz chlorhydrique

§ 1 Chaleur dégagée par la dissolution du gaz dans l'eau	227
§ 2 Calcul de la concentration maxima de l'acide condensé et de la quantité d'eau à employer	230
§ 3 Appareils de condensation	232
Refroidissement des gaz	233
Bonbonnes	236
Auges	238
Tours de condensation	239
Système mixte	245
§ 4 Comparaison des différents systèmes de condensation	247
§ 5 Rendement de la fabrication	247
§ 6 Purification de l'acide chlorhydrique	248

CHAPITRE IV

L'industrie de l'acide chlorhydrique au point de vue économique

§ 1 Applications	250
§ 2 Importations et exportations	251
§ 3 Production de la France	262

TROISIÈME PARTIE

Industrie de l'acide azotique

CHAPITRE PREMIER

Généralités et historique

	Pages
§ 1 Historique	255
§ 2 Propriétés de l'acide azotique et des azotates alcalins . . .	256

CHAPITRE II

Fabrication de l'acide azotique par l'azotate de sodium

§ 1 Appareils	266
Cornues cylindriques horizontales	266
Cornues verticales	268
§ 2 Distillation sous pression réduite (Procédé Valentiner) . .	269
§ 3 Décomposition de l'azotate de sodium par les polysulfates. (Procédé Uebel).	270

CHAPITRE III

Condensation de l'acide azotique

§ 1 Bonbonnes	274
Blanchiment de l'acide.	276
Récupération des produits nitreux	276
§ 2 Procédé de Griesheim	277
§ 3 « Guttman et Rohrman	278
§ 4 « Valentiner	281
§ 5 « Valentiner et Schwarz.	282
§ 6 Comparaison des procédés Guttman-Rohrman et Valen- tiner	284
§ 7 Procédé Skoglund	288
§ 8 Concentration de l'acide azotique par électrolyse	290

CHAPITRE IV

Fabrication électrochimique

	Pages
§ 1 Importance de cette découverte	291
§ 2 Théorie	294
§ 3 Historique	301
§ 4 Procédés divers	303
Procédés Mac Dougall et Howles	303
« Naville et Guye	303
« Bradley et Lovejoy	304
« Kowalski et Moscicki	305
§ 5 Procédé Birkeland et Eyde	307
Production de la flamme	308
Description du four	312
Absorption des gaz	318
Produits obtenus	321
Avenir de la fabrication	324
Emploi combiné du procédé Frank et Caro de fabrication de la cyanamide avec le procédé Birkeland et Eyde	330
§ 6 Procédé de la Société Badoise	331

CHAPITRE V

L'industrie de l'acide azotique au point de vue économique

§ 1 Applications de l'acide azotique	332
§ 2 Importations et exportations	332
§ 3 Production	333
INDEX	335

Imp. Bussière. — Saint-Amand (Cher)

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE

Publiée sous la direction du D^r TOULOUSE,

Nous avons entrepris la publication, sous la direction générale de son fondateur, le D^r Toulouse, Directeur à l'École des Hautes-Études, d'une ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE de langue française dont on mesurera l'importance à ce fait qu'elle est divisée en 40 sections ou Bibliothèques et qu'elle comprendra environ 1 000 volumes. Elle se propose de rivaliser avec les plus grandes encyclopédies étrangères et même de les dépasser, tout à la fois par le caractère nettement scientifique et la clarté de ses exposés, par l'ordre logique de ses divisions et par son unité, enfin par ses vastes dimensions et sa forme pratique.

I

PLAN GÉNÉRAL DE L'ENCYCLOPÉDIE

Mode de publication. — L'*Encyclopédie* se composera de monographies scientifiques, classées méthodiquement et formant dans leur enchaînement un exposé de toute la science. Organisée sur un plan systématique, cette Encyclopédie, tout en évitant les inconvénients des Traités, — massifs, d'un prix global élevé, difficiles à consulter, — et les inconvénients des Dictionnaires, — où les articles scindés irrationnellement, simples chapitres alphabétiques, sont toujours nécessairement incomplets, — réunira les avantages des uns et des autres.

Du Traités, l'*Encyclopédie* gardera la supériorité que possède un-

ensemble complet, bien divisé et fournissant sur chaque science tous les enseignements et tous les renseignements qu'on en réclame. Du Dictionnaire, l'*Encyclopédie* gardera les facilités de recherches par le moyen d'une table générale, l'*Index* de l'*Encyclopédie*, qui paraîtra dès la publication d'un certain nombre de volumes et sera réimprimé périodiquement. L'*Index* renverra le lecteur aux différents volumes et aux pages où se trouvent traités les divers points d'une question.

Les éditions successives de chaque volume permettront de suivre toujours de près les progrès de la science. Et c'est par là que s'affirme la supériorité de ce mode de publication sur tout autre. Alors que, sous sa masse compacte, un traité, un dictionnaire ne peut être réédité et renouvelé que dans sa totalité et qu'à d'assez longs intervalles, inconvénients graves qu'atténuent mal des suppléments et des appendices, l'*Encyclopédie scientifique*, au contraire, pourra toujours rajeunir les parties qui ne seraient plus au courant des derniers travaux importants. Il est évident, par exemple, que si des livres d'algèbre ou d'acoustique physique peuvent garder leur valeur pendant de nombreuses années, les ouvrages exposant les sciences en formation, comme la chimie physique, la psychologie ou les technologies industrielles, doivent nécessairement être renaniés à des intervalles plus courts.

Le lecteur appréciera la souplesse de publication de cette *Encyclopédie*, toujours vivante, qui s'élargira au fur et à mesure des besoins dans le large cadre tracé dès le début, mais qui constituera toujours, dans son ensemble, un traité complet de la Science, dans chacune de ses sections un traité complet d'une science, et dans chacun de ses livres une monographie complète. Il pourra ainsi n'acheter que telle ou telle section de l'*Encyclopédie*, sûr de n'avoir pas des parties dépareillées d'un tout.

L'*Encyclopédie* demandera plusieurs années pour être achevée : car pour avoir des expositions bien faites, elle a pris ses collaborateurs plutôt parmi les savants que parmi les professionnels de la rédaction scientifique que l'on retrouve généralement dans les œuvres similaires. Or les savants écrivent peu et lentement : et il est préférable de laisser temporairement sans attribution certains ouvrages plutôt que de les confier à des auteurs insuffisants. Mais cette lenteur et ces vides ne présenteront pas d'inconvénients, puisque chaque

livre est une œuvre indépendante et que tous les volumes publiés sont à tout moment réunis par l'*Index* de l'*Encyclopédie*. On peut donc encore considérer l'*Encyclopédie* comme une librairie, où les livres soigneusement choisis, au lieu de représenter le hasard d'une production individuelle, obéiraient à un plan arrêté d'avance, de manière qu'il n'y ait ni lacune dans les parties ingrates, ni double emploi dans les parties très cultivées.

Caractère scientifique des ouvrages. — Actuellement, les livres de science se divisent en deux classes bien distinctes : les livres destinés aux savants spécialisés, le plus souvent incompréhensibles pour tous les autres, faute de rappeler au début des chapitres les connaissances nécessaires, et surtout faute de définir les nombreux termes techniques incessamment forgés, ces derniers rendant un mémoire d'une science particulière inintelligible à un savant qui en a abandonné l'étude durant quelques années ; et ensuite les livres écrits pour le grand public, qui sont sans profit pour des savants et même pour des personnes d'une certaine culture intellectuelle.

L'*Encyclopédie scientifique* a l'ambition de s'adresser au public le plus large. Le savant spécialisé est assuré de rencontrer dans les volumes de sa partie une mise au point très exacte de l'état actuel des questions ; car chaque Bibliothèque, par ses techniques et ses monographies, est d'abord faite avec le plus grand soin pour servir d'instrument d'études et de recherches à ceux qui cultivent la science particulière qu'elle présente, et sa devise pourrait être : *Par les savants, pour les savants*. Quelques-uns de ces livres seront même, par leur caractère didactique, destinés à servir aux études de l'enseignement secondaire ou supérieur. Mais, d'autre part, le lecteur non spécialisé est certain de trouver, toutes les fois que cela sera nécessaire, au seuil de la section, — dans un ou plusieurs volumes de généralités, — et au seuil du volume, — dans un chapitre particulier, — des données qui formeront une véritable introduction le mettant à même de poursuivre avec profit sa lecture. Un vocabulaire technique, placé, quand il y aura lieu, à la fin du volume, lui permettra de connaître toujours le sens des mots spéciaux.

II

ORGANISATION SCIENTIFIQUE

Par son organisation scientifique, l'*Encyclopédie* paraît devoir offrir aux lecteurs les meilleures garanties de compétence. Elle est divisée en Sections ou Bibliothèques, à la tête desquelles sont placés des savants professionnels spécialisés dans chaque ordre de sciences et en pleine force de production, qui, d'accord avec le Directeur général, établissent les divisions des matières, choisissent les collaborateurs et acceptent les manuscrits. Le même esprit se manifestera partout : éclectisme et respect de toutes les opinions logiques, subordination des théories aux données de l'expérience, soumission à une discipline rationnelle stricte ainsi qu'aux règles d'une exposition méthodique et claire. De la sorte, le lecteur, qui aura été intéressé par les ouvrages d'une section dont il sera l'abonné régulier, sera amené à consulter avec confiance les livres des autres sections dont il aura besoin, puisqu'il sera assuré de trouver partout la même pensée et les mêmes garanties. Actuellement, en effet, il est, hors de sa spécialité, sans moyen pratique de juger de la compétence réelle des auteurs.

Pour mieux apprécier les tendances variées du travail scientifique adapté à des fins spéciales, l'*Encyclopédie* a sollicité, pour la direction de chaque Bibliothèque, le concours d'un savant placé dans le centre même des études du ressort. Elle a pu ainsi réunir des représentants des principaux Corps savants, Établissements d'enseignement et de recherches de langue française :

Institut.

Académie de Médecine.

Collège de France.

Muséum d'Histoire naturelle.

École des Hautes-Études.

Sorbonne et École normale.

Facultés des Sciences.

Facultés des Lettres.

Facultés de médecine.

Instituts Pasteur.

École des Ponts et Chaussées.

École des Mines.

École Polytechnique.

Conservatoire des Arts et Métiers.

École d'Anthropologie.

Institut National agronomique.

École vétérinaire d'Alfort.

École supérieure d'Électricité.

*École de Chimie industrielle de
Lyon.*

École des Beaux-Arts.

École des Sciences politiques.

Observatoire de Paris.

Hôpitaux de Paris.

III

BUT DE L'ENCYCLOPÉDIE

Au XVIII^e siècle, « l'Encyclopédie » a marqué un magnifique mouvement de la pensée vers la critique rationnelle. A cette époque, une telle manifestation devait avoir un caractère philosophique. Aujourd'hui, l'heure est venue de renouveler ce grand effort de critique, mais dans une direction strictement scientifique ; c'est là le but de la nouvelle *Encyclopédie*.

Ainsi la science pourra lutter avec la littérature pour la direction des esprits cultivés, qui, au sortir des écoles, ne demandent guère de conseils qu'aux œuvres d'imagination et à des encyclopédies où la science a une place restreinte, tout à fait hors de proportion avec son importance. Le moment est favorable à cette tentative ; car les nouvelles générations sont plus instruites dans l'ordre scientifique que les précédentes. D'autre part la science est devenue, par sa complexité et par les corrélations de ses parties, une matière qu'il n'est plus possible d'exposer sans la collaboration de tous les spécialistes, unis là comme le sont les producteurs dans tous les départements de l'activité économique contemporaine.

A un autre point de vue, l'*Encyclopédie*, embrassant toutes les manifestations scientifiques, servira comme tout inventaire à mettre au jour les lacunes, les champs encore en friche ou abandonnés, — ce qui expliquera la lenteur avec laquelle certaines sections se développeront, — et suscitera peut-être les travaux nécessaires. Si ce résultat est atteint, elle sera fière d'y avoir contribué.

Elle apporte en outre une classification des sciences et, par ses divisions, une tentative de mesure, une limitation de chaque domaine. Dans son ensemble, elle cherchera à refléter exactement le prodigieux effort scientifique du commencement de ce siècle et un moment de sa pensée, en sorte que dans l'avenir elle reste le document principal où l'on puisse retrouver et consulter le témoignage de cette époque intellectuelle.

On peut voir aisément que l'*Encyclopédie* ainsi conçue, ainsi réalisée, aura sa place dans toutes les bibliothèques publiques, universitaires et scolaires, dans les laboratoires, entre les mains des savants, des industriels et de tous les hommes instruits qui veulent se tenir

au courant des progrès, dans la partie qu'ils cultivent eux-mêmes ou dans tout le domaine scientifique. Elle fera jurisprudence, ce qui lui dicte le devoir d'impartialité qu'elle aura à remplir.

Il n'est plus possible de vivre dans la société moderne en ignorant les diverses formes de cette activité intellectuelle qui révolutionne les conditions de la vie ; et l'interdépendance de la science ne permet plus aux savants de rester cantonnés, spécialisés dans un étroit domaine. Il leur faut, — et cela leur est souvent difficile, — se mettre au courant des recherches voisines. A tous, l'*Encyclopédie* offre un instrument unique dont la portée scientifique et sociale ne peut échapper à personne.

IV

CLASSIFICATION DES MATIÈRES SCIENTIFIQUES

La division de l'*Encyclopédie* en Bibliothèques a rendu nécessaire l'adoption d'une classification des sciences, où se manifeste nécessairement un certain arbitraire, étant donné que les sciences se distinguent beaucoup moins par les différences de leurs objets que par les divergences des aperçus et des habitudes de notre esprit. Il se produit en pratique des interpénétrations réciproques entre leurs domaines, en sorte que, si l'on donnait à chacun l'étendue à laquelle il peut se croire en droit de prétendre, il envahirait tous les territoires voisins ; une limitation assez stricte est nécessitée par le fait même de la juxtaposition de plusieurs sciences.

Le plan choisi, sans viser à constituer une synthèse philosophique des sciences, qui ne pourrait être que subjective, a tendu pourtant à échapper dans la mesure du possible aux habitudes traditionnelles d'esprit, particulièrement à la routine didactique, et à s'inspirer de principes rationnels.

Il y a deux grandes divisions dans le plan général de l'*Encyclopédie* ; d'un côté les sciences pures, et, de l'autre, toutes les technologies qui correspondent à ces sciences dans la sphère des applications. A part et au début, une Bibliothèque d'introduction générale est

est sacrée à la philosophie des sciences (histoire des idées directrices, logique et méthodologie).

Les sciences pures et appliquées présentent en outre une division générale en sciences du monde inorganique et en sciences biologiques. Dans ces deux grandes catégories, l'ordre est celui de particularité croissante, qui marche parallèlement à une rigueur décroissante. Dans les sciences biologiques pures enfin, un groupe de sciences s'est trouvé mis à part, en tant qu'elles s'occupent moins de dégager des lois générales et abstraites que de fournir des monographies d'êtres concrets, depuis la paléontologie jusqu'à l'anthropologie et l'ethnographie.

Étant donnés les principes rationnels qui ont dirigé cette classification, il n'y a pas lieu de s'étonner de voir apparaître des groupements relativement nouveaux, une biologie générale, — une physiologie et une pathologie végétales, distinctes aussi bien de la botanique que de l'agriculture, — une chimie physique, etc.

En revanche, des groupements hétérogènes se disloquent pour que leurs parties puissent prendre place dans les disciplines auxquelles elles doivent revenir. La géographie, par exemple, retourne à la géologie, et il y a des géographies botanique, zoologique, anthropologique, économique, qui sont étudiées dans la botanique, la zoologie, l'anthropologie, les sciences économiques.

Les sciences médicales, immense juxtaposition de tendances très diverses, unies par une tradition utilitaire, se désagrègent en des sciences ou des techniques précises ; la pathologie, science de lois, se distingue de la thérapeutique ou de l'hygiène qui ne sont que les applications des données générales fournies par les sciences pures, et à ce titre mises à leur place rationnelle.

Enfin, il a paru bon de renoncer à l'anthropocentrisme qui exigeait une physiologie humaine, une anatomie humaine, une embryologie humaine, une psychologie humaine. L'homme est intégré dans la série animale dont il est un aboutissant. Et ainsi, son organisation, ses fonctions, son développement s'éclairent de toute l'évolution antérieure et préparent l'étude des formes plus complexes des groupements organiques qui sont offertes par l'étude des sociétés.

On peut voir que, malgré la prédominance de la préoccupation pratique dans ce classement des Bibliothèques de l'*Encyclopédie scientifique*, le souci de situer rationnellement les sciences dans leurs

rapports réciproques n'a pas été négligé. Enfin il est à peine besoin d'ajouter que cet ordre n'implique nullement une hiérarchie, ni dans l'importance ni dans les difficultés des diverses sciences. Certaines, qui sont placées dans la technologie, sont d'une complexité extrême, et leurs recherches peuvent figurer parmi les plus ardues.

Prix de la publication. — Les volumes, illustrés pour la plupart, seront publiés dans le format in-18 jésus et cartonnés. De dimensions commodes, ils auront 400 pages environ, ce qui représente une matière suffisante pour une monographie ayant un objet défini et important, établie du reste selon l'économie du projet qui saura éviter l'émiettement des sujets d'exposition. Le prix étant fixé uniformément à 5 francs, c'est un réel progrès dans les conditions de publication des ouvrages scientifiques, qui, dans certaines spécialités, coûtent encore si cher.

TABLE DES BIBLIOTHÈQUES

DIRECTEUR : D^r **TOULOUSE**, Directeur de Laboratoire à l'École des Hautes-Études.

SECRETÉNAIRE GÉNÉRAL : **H. PIÉRON**, agrégé de l'université.

DIRECTEURS DES BIBLIOTHÈQUES :

1. *Philosophie des Sciences.* P. **PAINLEVÉ**, de l'Institut, professeur à la Sorbonne.

I. SCIENCES PURES

A. Sciences mathématiques :

2. *Mathématiques* . . . J. **DRACH**, professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Toulouse.
3. *Mécanique* J. **DRACH**, professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Toulouse.

B. Sciences inorganiques :

4. *Physique.* A. **LEDUC**, professeur adjoint de physique à la Sorbonne.
5. *Chimie physique* . . . J. **PERRIN**, chargé de cours à la Sorbonne.
6. *Chimie* A. **PICTET**, professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Genève.
7. *Astronomie et Physique céleste* J. **MASCART**, astronome adjoint à l'Observatoire de Paris.
8. *Météorologie.* B. **BRUNES**, professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Clermont-Ferrand, directeur de l'Observatoire du Puy-de-Dôme.
9. *Minéralogie et Pétrographie.* A. **LACROIX**, de l'Institut, professeur au Muséum d'Histoire naturelle.
10. *Géologie.* M. **BOULE**, professeur au Muséum d'Histoire naturelle.
11. *Océanographie physique.* J. **RICHARD**, directeur du Musée Océanographique de Monaco.

G. Sciences biologiques normatives :

- | | | | |
|-----|-------------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | 12. Biologie | } A. Biologie générale . | M. CAULLERY, professeur adjoint à la Sorbonne. |
| | | | B. Océanographie biologique |
| 13. | Physique biologique . | | A. IMBERT, professeur à la Faculté de Médecine de l'Université de Montpellier. |
| 14. | Chimie biologique . . | | G. BERTRAND, professeur de chimie biologique à la Sorbonne. |
| 15. | Physiologie et Pathologie végétales . . . | | L. MANGIN, professeur au Muséum d'Histoire naturelle. |
| 16. | Physiologie | | J.-P. LANGLOIS, professeur agrégé à la Faculté de Médecine de Paris. |
| 17. | Psychologie | | E. TOULOUSE, directeur de Laboratoire à l'École des Hautes-Études, médecin en chef de l'asile de Villejuif. |
| 18. | Sociologie | | G. RICHARD, professeur à la Faculté des Lettres de l'Université de Bordeaux. |
| 19. | Microbiologie et Parasitologie | | A. CALMETTE, professeur à la Faculté de Médecine de l'Université, directeur de l'Institut Pasteur de Lille, et F. BEZANÇON, professeur agrégé à la Faculté de Médecine de Paris, médecin des Hôpitaux. |
| | 20. Pathologie. | A. Pathologie médicale . | M. KLIPPEL, médecin des Hôpitaux de Paris. |
| | | B. Neurologie . . . | E. TOULOUSE, directeur de Laboratoire à l'École des Hautes-Études, médecin en chef de l'asile de Villejuif. |
| | | C. Path. chirurgicale . | L. PICQUÉ, chirurgien des Hôpitaux de Paris. |

D. Sciences biologiques descriptives :

- | | | | |
|-----|---------------------|------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| 21. | Paléontologie . . . | | M. BOULE, professeur au Muséum d'Histoire naturelle. |
| 22. | Botanique. | A. Généralités et phanérogames . . | H. LECOMTE, professeur au Muséum d'Histoire naturelle. |
| | | B. Cryptogames . . . | L. MANGIN, professeur au Muséum d'Histoire naturelle. |

23. *Zoologie* G. LOISEL, directeur de Laboratoire à l'École des Hautes-Études.
24. *Anatomie et Embryologie* G. LOISEL, directeur de Laboratoire à l'École des Hautes-Études.
25. *Anthropologie et Ethnographie* G. PAPILLAUD, directeur-adjoint du Laboratoire d'Anthropologie à l'École des Hautes Études, professeur à l'École d'Anthropologie.
26. *Economie politique* D. BELLET, secrétaire perpétuel de la Société d'Economie politique, professeur à l'École des Sciences politiques.
-

II. SCIENCES APPLIQUÉES

A. Sciences mathématiques :

7. *Mathématiques appliquées* M. D'OGAGNE, professeur à l'École des Ponts et Chaussées, répétiteur à l'École polytechnique.
28. *Mécanique appliquée et génie* M. D'OGAGNE, professeur à l'École des Ponts et Chaussées, répétiteur à l'École polytechnique.

B. Sciences inorganiques :

29. *Industries physiques* H. CHAUMAT, sous-directeur de l'École supérieure d'Électricité de Paris.
30. *Photographie* A. SEYEWETZ, sous-directeur de l'École de Chimie industrielle de Lyon.
31. *Industries chimiques* J. DERÔME, professeur agrégé de Physique au collège Chaptal, inspecteur des Établissements classés.
32. *Géologie et minéralogie appliquées* L. CAYeux, professeur à l'Institut national agronomique, professeur de géologie à l'École des Mines.
33. *Construction* J. PILLET, professeur au Conservatoire des Arts et Métiers et à l'École des Beaux-Arts.

C. Sciences biologiques :

34. *Industries biologiques* G. BERTRAND, professeur de chimie biologique à la Sorbonne.
35. *Botanique appliquée et agriculture* H. LECOMTE, professeur au Muséum d'Histoire naturelle.
36. *Zoologie appliquée* R. BARON, professeur à l'École vétérinaire d'Alfort.

37. *Thérapeutique générale et pharmacologie*. . . G. POUCHET, membre de l'Académie de médecine, professeur à la Faculté de Médecine de l'Université de Paris.
38. *Hygiène et médecine publiques* A. CALMETTE, professeur à la Faculté de Médecine de l'Université, directeur de l'Institut Pasteur de Lille.
39. *Psychologie appliquée*. E. TOULOUSE, directeur de Laboratoire à l'École des Hautes-Études, médecin en chef de l'asile de Villejuif.
40. *Sociologie appliquée* . TH. RUVSEN, professeur à la Faculté des Lettres de l'Université de Bordeaux.

M. ALBERT MAIRE, bibliothécaire à la Sorbonne, est chargé de l'*Index* de l'Encyclopédie scientifique.

