

# REVUE DE CHIMIE INDUSTRIELLE

Produits Chimiques. — Couleurs. — Teinture. — Métallurgie. — Distillerie. —  
Pyrotechnie. — Engrais. — Combustibles. — Electro-Chimie.

## PREMIERE PARTIE

Mémoires et articles originaux — Traductions — Revues bibliographiques

N° 205

TOME XVIII

JANVIER 1907

### *Le sulfure de zinc comme couleur blanche*

La discussion récente, au Sénat, de la loi sur la suppression de la céruse remet à l'ordre du jour la question si importante de la substitution d'une autre couleur blanche au blanc de plomb.

Quelles que soient les publications faites pour démontrer qu'il est parfaitement possible de remplacer la céruse par le blanc de zinc, il paraît certain, si l'on envisage la cote mal taillée faite par le Sénat, que la majorité de cette assemblée n'a pas été convaincue. C'est une opinion analogue que nous avons toujours soutenue ici même : il est tout à fait certain que la résistance à l'extérieur du blanc de zinc ne peut être comparée à celle de la céruse.

Depuis peu de temps, le problème ne se présente plus tout à fait sous le même jour. Le blanc de zinc, couleur très ancienne, dont les propriétés sont parfaitement connues, est incapable de rendre les mêmes services que la céruse. De ce côté, tous les essais ont été faits et il n'y a plus rien à faire. Il n'en est pas de même pour une nouvelle couleur blanche dont la fabrication vient d'être montée en grand. C'est le sulfure de zinc, et il est au moins intéressant d'examiner la fabrication et les qualités de cette nouvelle couleur.

Il est curieux de rappeler que depuis longtemps déjà M. Lauth a signalé l'intérêt du sulfure de zinc. Dans son rapport sur l'exposition de 1878, il s'exprime ainsi : « le sulfure de zinc est un blanc très pur, d'un pouvoir couvrant considérable, qui paraît notablement supérieur à celui de la céruse et du blanc de zinc ; il n'est pas altéré par les émanations sulfureuses, sans action sur les métaux et absolument inoffensif. Ces qualités précieuses semblent devoir réserver un bel avenir à ce produit dont la fabrication, d'ailleurs, est déjà importante : une usine de Liverpool en fait 25 tonnes par semaine ».

Il semble, à la lecture de ces lignes, que l'emploi du sulfure de zinc ne présente rien de nouveau. Pourtant il n'en est rien. Depuis 1878 jusqu'à ces derniers mois le sulfure de zinc n'existait pas comme couleur sur le marché. Les Anglais livrent bien des mélanges, en diverses proportions, d'oxyde et de sulfure de zinc (avec, parfois, du sulfate de baryte), sous les noms de *silicate paint* et *psymithiophane*, mais ces mélanges sont peu employés.

Il faut se souvenir que le sulfure de zinc se présente sous des aspects bien divers ; le procédé le plus simple, celui qui consiste à précipiter un sel soluble de zinc par le sulfure de sodium, donne un produit irrégulier, sans grand pouvoir couvrant.

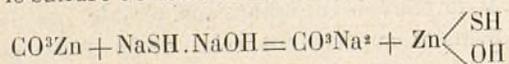
Rappelons qu'il a été constaté des différences d'ordre physique et chimique entre ZnS acide et ZnS

basique précipités par l'hydrogène sulfuré d'un zincate alcalin ou d'un sel de zinc (1). Ces formes ne sont pas transformables l'une dans l'autre entre 0 et 100°.

M. Moissan (2) a rappelé que le sulfure de zinc hydraté, desséché à la température ordinaire, en présence d'acide sulfurique, donnait  $3\text{ZnS}$ ,  $2\text{H}^2\text{O}$ ; à 100°, dans un courant d'hydrogène, c'est  $2\text{ZnS}$ ,  $\text{H}^2\text{O}$ ; à 150°  $4\text{ZnS}$ ,  $\text{H}^2\text{O}$ . La déshydratation complète ne peut être obtenue qu'au rouge. Le sulfure de zinc précipité est amorphe au moment de la précipitation; il est alors soluble dans le sulphydrate de sulfure de sodium; peu à peu il devient cristallin et insoluble dans ce réactif. La vitesse de transformation dépend de la température, de la dilution et de la nature des composés en solution.

Des brevets récents sont venus remettre à l'ordre du jour la fabrication industrielle du sulfure de zinc.

Le premier en date est celui de la compagnie des mines d'Arrigas. Ce qui caractérise ce procédé, c'est la mise en œuvre directe de minerais oxydés (3). Ces minerais sont traités par une solution ammoniacale. Le zinc est amené en solution avec un certain nombre d'autres métaux. Ceux-ci sont d'abord éliminés et la solution de carbonate de zinc épurée est traitée par le sulfure de sodium en solution :



Le carbonate de soude reste en solution dans l'ammoniaque, l'oxysulphydrate de zinc précipité est parfaitement blanc. On le soumet alors à l'action de la chaleur :  $\text{Zn} \begin{array}{l} \text{SH} \\ \text{OH} \end{array} = \text{ZnS} + \text{H}^2\text{O}$ . Il n'est fourni, dans le brevet, aucune explication sur la nature des récipients, la température et la durée d'action. Mais l'action de la chaleur a été reconnue nécessaire pour rendre le sulfure de zinc employable en peinture.

Ce procédé exige l'emploi de grandes quantités d'ammoniaque et l'on sait, par l'expérience des procédés Solvay, combien la récupération en est difficile.

Comme le sulfure de zinc d'Arrigas ne se trouve pas sur le marché, il n'a été rien publié jusqu'à maintenant qui soit de nature à faire apprécier sa valeur au point de vue aspect, solidité et pouvoir couvrant.

Les deux autres brevets, bien que plus récents,

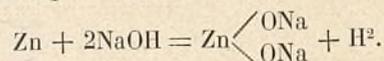
(1) Villiers, *Bull. Soc. Chim.*, t. XIII, p. 257, année 1895.

(2) *Traité de chimie minérale*, t. III, p. 1015.

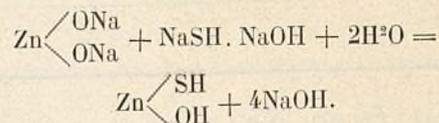
(3) Brevet n° 325.587, 24 octobre 1902.

ont trait à un sulfure que l'on trouve facilement dans le commerce depuis quelques mois. Nous parlerons très succinctement de ces deux brevets que nous avons reproduits dans ce journal, le premier en 1903, le second en janvier 1906 (1).

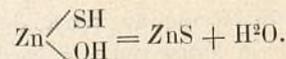
L'inventeur emploie le zinc granulé qu'il fait bouillir, en récipient clos, dans un excès de soude caustique. Dans ces conditions, le zinc décompose l'eau rapidement, avec formation d'un zincate, véritable sel, où l'oxyde de zinc est électronégatif. Il se dégage en même temps de l'hydrogène :



Quand le zinc est dissous en quantité voulue, on commence à ajouter une solution de sulfure alcalin. On sait que la solution aqueuse d'un sulfure alcalin, du sulfure de sodium, par exemple, est un mélange de  $\text{NaSH}$  et de  $\text{NaOH}$ ; on peut donc écrire la réaction :



Le précipité obtenu est un oxysulphydrate de zinc qu'une simple calcination permet de transformer en sulfure :



Il convient de remarquer que ce procédé donne en même temps un alcali caustique de valeur industrielle incontestable. De plus, pendant l'attaque du zinc, il se dégage de l'hydrogène dont on peut également escompter l'utilisation. L'inventeur attribue à ce dégagement d'hydrogène la cause de l'état extrême de division dans lequel se précipite l'oxysulphydrate de zinc.

Pour rendre l'opération continue, on écoule seulement les  $\frac{4}{3}$  du contenu et on ajoute alors du zinc et du sulfure de sodium.

L'adjonction de sulfure de sodium à la solution de zincate est faite de telle façon qu'il n'y a jamais excès du sulfure alcalin.

L'ensemble des figures ci-dessous indique les dispositifs employés. Pour éviter qu'il y ait un excès de sulfure alcalin, on demande au dégagement d'hydrogène de jouer l'office de régulateur.

Le zinc granulé est chauffé dans un bac fermé A, par injection de vapeur sous le double fond  $a^1$ . En  $b$ ,

(1) Brevets n°s 353.480 (17 avril 1905) et 353.496 (18 avril 1905).

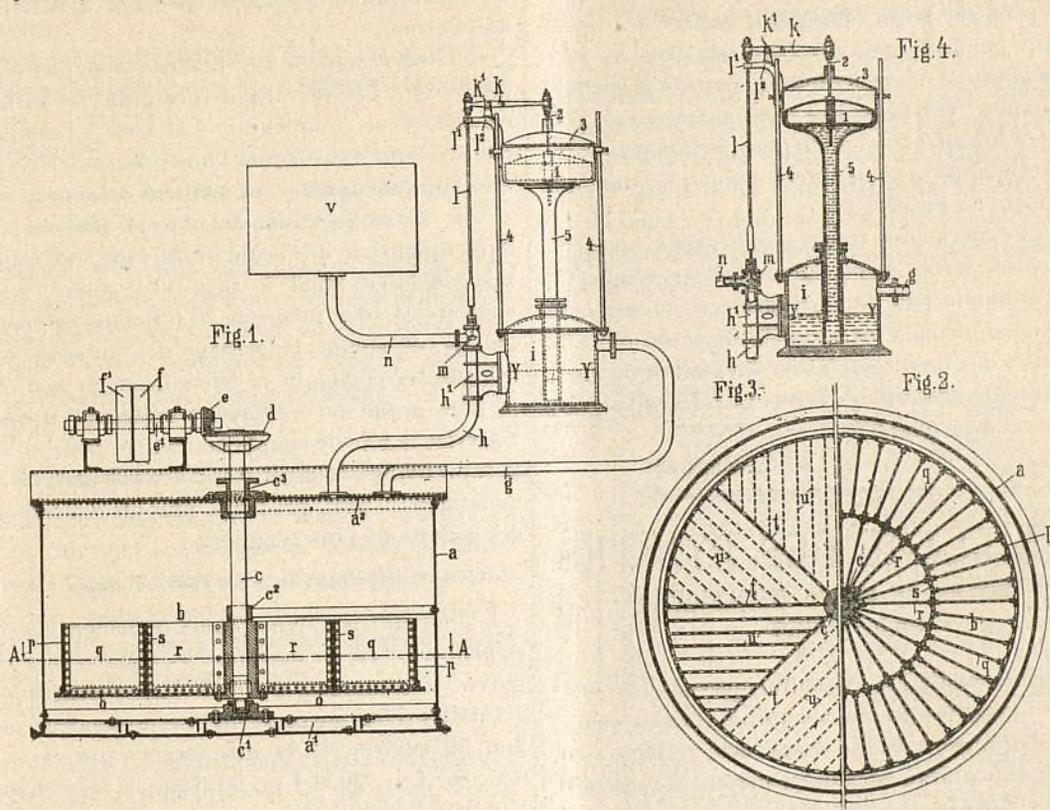
se trouve un tambour tournant, avec fond et parois perforés, divisé en cloisons.

L'hydrogène qui se dégage par le tuyau *g* fait pression sur l'eau placée en *I*. Celle-ci monte dans le tuyau *5* et, par l'intermédiaire du flotteur *1*, ferme la soupape *m* qui coupe toute communication avec le

vase *V* contenant la solution de sulfure alcalin amenée dans l'appareil à réaction par les tubes *n* et *h*.

Quand la réaction ne donne plus d'hydrogène, la pression en *I* cesse, le flotteur descend, la soupape *m* s'ouvre et le sulfure de sodium s'écoule.

Ces appareils sont parfaitement étudiés et le pro-



duit commercial se présente sous l'aspect d'une poudre d'un blanc très pur et d'une onctuosité extraordinaire. Nous avons eu en mains du sulfure de zinc préparé par cette méthode; nous en avons fait l'analyse qui nous a donné les résultats suivants (1):

	1	2
Humidité . . . . .	1.84	1.84
Extrait aqueux . . . . .	1.04	1.04
Oxyde de zinc . . . . .	1.60	
Oxysulfhydrate de zinc . . . . .		2.02
Sulfure de zinc . . . . .	94.96	94.96
	<u>99.44</u>	<u>99.86</u>

Dans la colonne 1 nous admettons le zinc soluble dans l'acide acétique faible à l'état de  $ZnO$  et dans la colonne 2 à l'état de  $Zn \begin{matrix} SH \\ OH \end{matrix}$ , ce qui correspond à la

(1) Nous avons utilisé pour cette analyse la méthode qui nous a servi à établir la composition des différents lithopones. *Bull. Soc. Chim.*, année 1902.

réalité, si l'on veut bien se reporter à ce que nous avons dit plus haut.

On peut dire, au point de vue industriel, que cette nouvelle couleur blanche est du sulfure de zinc sensiblement pur.

Quand on broie ce sulfure de zinc à l'huile, on obtient une pâte donnant une couleur bien blanche.

On prétend que le sulfure de zinc couvre 1 fois 1/2 plus que la céruse (1). Nos essais personnels nous permettent d'affirmer que le pouvoir couvrant du sulfure de zinc est certainement égal, pour ne pas dire supérieur, à celui de la céruse. Ce qui est incontestable, c'est qu'aucune comparaison ne peut être établie avec l'oxyde de zinc qui *couvre infiniment plus mal*. Nous entendons parler ici du pouvoir couvrant *par opacité*.

Et ce point mérite de fixer l'attention; car si le

(1) *Revue économique internationale*, juillet 1906, p. 213.

sulfure de zinc peut donner des peintures *résistant à l'extérieur*, son avenir est magnifique. Pour notre part, nous ne pouvons nous prononcer sur ce point que l'expérience et le temps seuls permettent de fixer.

En tous cas, la Société des salines de Dieuze (société française), qui fabrique le sulfure de zinc, a offert aux peintres et à diverses industries un produit qui mérite de fixer l'attention par ses propriétés remarquables. On peut dire, dès maintenant, que c'est, de beaucoup, le blanc le plus parfait pour l'intérieur. Ajoutons que d'autres usines se montent actuellement en France.

Plus les expériences seront nombreuses, plus vite les intéressés seront fixés sur sa résistance à l'extérieur. N'oublions pas de faire observer la nécessité absolue de supprimer les siccatifs *au plomb* dans la préparation des peintures à base de sulfure de zinc. Il sera de toute nécessité de créer un siccatif spécial, énergique et sans plomb.

CH. COFFIGNIER.

## LE GRILLAGE DES PYRITES AU MOYEN DE FOURS MÉCANIQUES

Par L. PIERRON

La fabrication de l'acide sulfurique est peut être celle des industries chimiques qui, en raison même de son importance et de son ancienneté relative a eu le plus de difficultés à surmonter depuis sa création, aussi bien dans le domaine technique que dans le domaine économique.

Bien que les débouchés de l'acide se soient accrus dans d'énormes proportions, la concurrence a augmenté encore plus vite et, de plus, la marge existant entre le prix de vente et le prix de revient a une tendance constante à diminuer par suite d'un renchérissement général, obligeant l'industriel à modifier son installation de manière à s'adapter sans cesse à de nouvelles conditions d'existence.

Il y a 70 ans on employait partout du soufre natif qui provenait de Sicile quand brusquement le gouvernement des Deux Siciles ayant monopolisé sa vente le prix passa, en 1838, de 12 fr. 50 à 35 francs. Courageusement, chercheurs et industriels se mirent à l'œuvre et dès 1840 on voyait se généraliser l'installation des fours à pyrites qui rapidement perfectionnés depuis le modèle primitif des frères Perret sont devenus d'un emploi universel depuis l'établissement du type Malétra.

Non seulement on a utilisé de cette manière des sulfures riches en soufre (45 à 50 0/0 de soufre) et dégageant assez de chaleur pour qu'il n'y ait pas besoin de chauffage extérieur, mais on est parvenu à griller des sulfures pauvres tels que la blonde (20 0/0 de soufre) dans des fours spéciaux avec chauffage au charbon.

A l'heure actuelle on possède donc les éléments permettant l'emploi des divers minerais sulfurés — cependant si complexes — et c'est à l'industriel à choisir celui dans lequel l'unité de soufre revient — tous comptes faits — au meilleur marché.

Une autre question, de plus en plus importante dans l'industrie de l'acide sulfurique, est celle de la main d'œuvre dont le prix s'est élevé selon les endroits de 10 et même de 20 0/0 dans ces dernières années, et comme le grillage des minerais sulfurés est une des parties de la fabrication où son rôle est le plus grand on s'efforce maintenant d'enlever à l'ouvrier le rôle de simple manœuvre pour lui confier la surveillance de machines ; de sorte qu'avec moins de fatigue il peut produire plus de travail et dans des conditions plus régulières.

### *Grillage dans les fours à étages*

Le four Malétra, dans lequel se brûlent les pyrites en poussière, est en maçonnerie et matériaux réfractaires. Il comprend 6 ou 7 étages constitués par des dalles réfractaires ayant une profondeur utile de 2 m. 50 environ et une largeur qui varie entre 0 m. 80, 1 m. 20 et 1 m. 60. Dans le four en marche la pyrite à griller, dite pyrite verte, est chargée sur l'étage du haut, quatre ou cinq heures après (parfois moins selon les installations et les qualités) la pyrite répartie sur tous les étages est descendue et étalée sur l'étage inférieur de sorte qu'après un séjour de 4 heures sur chaque dalle (soit 24 heures quand il y en a 6) la pyrite grillée est évacuée au dehors.

Un « homme de four » grille ordinairement entre 1.300 et 1.600 kgs de pyrite verte par 12 heures, il a donc du faire passer cette quantité sur chacun des étages. Comme l'opération s'effectue dans un four dont les 3 soles du haut sont au rouge on comprend que le travail ne puisse être continu et en pratique l'ouvrier travaille environ 1/2 heure puis se repose 1/2 heure.

On conçoit l'avantage qu'il y aurait à tous égards en faisant effectuer cette besogne d'une façon continue par un appareil mécanique convenable.

### *Conditions à réaliser dans les fours mécaniques*

Comme on le sait les qualités que l'on rencontre dans les fours Malétra sont :

Coût d'installation pas trop élevé.

Construction robuste.

Entretien faible.

Réparations rares et faciles à effectuer sans longs arrêts.

Déperdition de chaleur par rayonnement relativement faible.

Réglage facile permettant d'éviter la surchauffe et le refroidissement (avec les inconvénients qui en résultent).

Débit régulier.

*Utilisation aussi complète que possible du soufre contenu dans le minerai à griller.*

On demande donc aux fours mécaniques d'y satisfaire et nous allons passer en revue les principaux modèles ayant fait leurs preuves en expérimentation industrielle, nous examinerons ensuite certains points particuliers aux fours mécaniques et leurs avantages.

### Principaux fours mécaniques

Dans les fours mécaniques la marche des pyrites et celle de l'air sont basées sur les mêmes principes que dans les fours Malétra mais, le renouvellement des surfaces de contact avec l'air et le mouvement d'avancement sur chaque étage et de l'un sur l'autre s'effectuent d'une façon mécanique.

#### Principe

Etant données les conditions à satisfaire il faut que ces fours soient cylindriques et qu'un arbre central intérieur fasse mouvoir des bras munis de rateaux disposés de façon à faire avancer la pyrite de manière convenable sur chaque sole.

Cet arbre et les bras qui sont mobiles doivent donc être métalliques tandis que les soles et le pourtour sont en matériaux réfractaires. L'armature extérieure peut être en briques ordinaires ou constituée par un cylindre en fer ou fonte.

Les premiers fours mécaniques sont dus aux frères Mac Dougall de Liverpool et les premiers types modifiés par eux (brevets anglais 3985 de 1883 et 21504 de 1891) puis par de nombreux inventeurs ont permis d'arriver aux types actuels.

Nous n'entreprendrons pas d'examiner les travaux effectués successivement, on en trouvera un historique très complet dans Lunge (1), bornons-nous à signaler parmi le plus intéressant le four Frasch (2)

(1) Lunge, *Handbuch der Soda Industrie*, 1903, p. 296 et suivantes.

(2) *Zeitschrift für angew. Chemie*, 1894, p. 15.

qui substitue à l'arbre vertical plein de Mac Dougall, un arbre creux dans lequel il y a circulation d'eau établissant ainsi le principe de l'arbre central creux et du refroidissement qui sont appliqués maintenant d'une façon générale.

Voyons maintenant comment sont établis les fours mécaniques les plus répandus actuellement.

#### Dispositions générales actuelles.

Comme on peut le voir dans le dessin ci-dessous (four O'Brien) les fours actuels continuent à présenter extérieurement la forme d'un cylindre. A l'intérieur de ce cylindre sont disposées un certain nombre de soles en produits réfractaires communiquant alternativement entre elles par la périphérie ou par un orifice central.

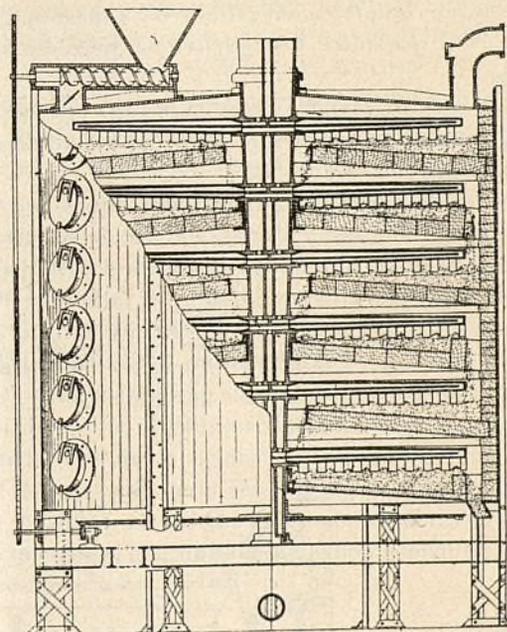


Fig. 1.

Le pourtour est également en produits réfractaires avec garniture métallique portant des trous d'hommes en face de chaque étage (Dans un certain nombre de modèles la chemise en tôle figurée ci-dessus n'existe pas, elle est remplacée par des briques armées de façon suffisante).

Au centre du cylindre est situé un arbre creux en fonte refroidi intérieurement et qui porte à chaque étage un ou deux bras munis à leur partie inférieure de rateaux dont le rôle est de remplacer la main d'œuvre humaine.

Le four étant mis en marche, la pyrite préalablement mise dans un entonnoir situé au-dessus du dôme est débitée automatiquement par une vis d'Ar-

chimède qui le déverse à la périphérie de l'étage supérieur.

Les bras en tournant avec l'arbre, qui est commandé par un engrenage, remuent cette pyrite et la poussent peu à peu jusqu'à l'orifice central de la première tôle d'où elle tombe sur la seconde. Sur cette dernière les râteaux sont disposés de façon à lui faire parcourir le chemin inverse et l'amener à la périphérie où se trouvent répartis des orifices par lesquels elle tombe à la périphérie de la troisième.

Sur celle-ci la manœuvre a lieu comme pour la première et ainsi de suite jusqu'au bas où elle est évacuée au dehors.

Les orifices d'entrée de l'air sont disposés sur le pourtour de la dernière sole et suivent le chemin inverse des pyrites, l'air frais arrivant sur les pyrites presque complètement grillées et, à mesure qu'il s'avance il rencontre des pyrites de plus en plus riches.

La vitesse est calculée et les dispositifs agencés de façon à ce que la pyrite soit convenablement désulfurée quand elle sort du four.

Il est évident que des parties métalliques portées au rouge et soumises à l'action de l'acide sulfureux d'une part, et au contact de la pyrite d'autre part, doivent subir une attaque, aussi a-t-il fallu chercher des moyens pratiques de refroidir l'arbre et les bras, ou tout au moins d'empêcher un échauffement par trop grand en ayant soin de ne pas tomber dans l'excès inverse car il faut tenir compte de la déperdition de chaleur due au rayonnement et au refroidissement de l'arbre et parfois des bras. En résumé, les fours mécaniques ont tous en vue la solution du même problème, pour tous il s'agit non seulement de

réaliser les conditions signalées plus haut mais en outre de :

- a) Dépenser peu de forces ;
- b) Avoir une marche absolument automatique ;
- c) Nécessiter peu d'entretien ;
- d) Se composer de parties solides et bien disposées ;
- e) Permettre un remplacement très rapide des pièces cassées.

Ils diffèrent surtout par :

- 1° Leur puissance de production et leurs dimensions ;
- 2° Le nombre de soles et la façon dont elles sont établies ;
- 3° La disposition de l'arbre central et son mode de refroidissement ;
- 4° Le nombre de bras, leur mode de fixation (et d'enlèvement) et leur refroidissement ;
- 5° La manière dont ils sont commandés et leur disposition mécanique générale.

Les autres caractéristiques (disposition du pourtour, alimentation de la pyrite, départ du poussier, entrée d'air étant d'une importance moins capitale mais présentent également un certain intérêt).

Passons maintenant en revue les fours les plus répandus ou les plus récents, savoir :

- Four Herreshof ;
- Four O'Brien ;
- Four Kaufmann ;
- Four Klepetko ;
- Four Ducco ;
- Four Pipercant.

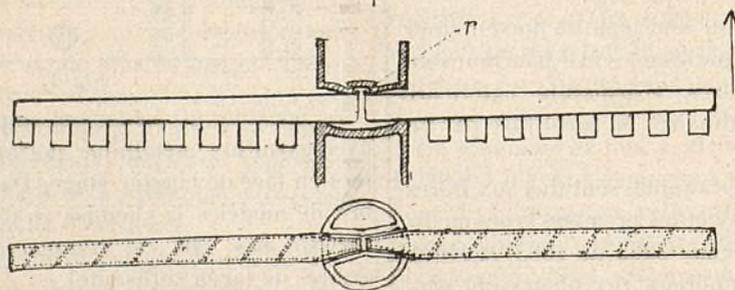


Fig. 2.

#### FOUR HERRESHOF

D'Amérique où il a été inventé (Brevet américain 556.750 du 24 mars 1896) il a passé en Europe où il a trouvé de nombreuses applications.

Dans ce four qui a 4 m. 10 du sol au dôme supé-

rieur l'arbre central creux est refroidi par un courant d'air provoqué par l'aspiration naturelle.

Il y a 5 soles sur lesquelles le mouvement des pyrites est provoqué par 2 bras situés sur une même ligne horizontale. L'arbre central est creux et porte des orifices destinés à contenir les bras. Chacun de

ceux-ci est muni d'un petit rebord à l'extrémité qui s'engage dans le bras.

Pour introduire chacun de ceux-ci on lève l'autre extrémité de façon à ce que lorsqu'il prend la position horizontale le rebord est logé dans l'encoche et ne bouge plus. Si on veut remplacer un des bras on fait tourner l'arbre de manière à l'amener devant un orifice disposé à la périphérie (fig. 2) on lève puis on tire à soi; chaque bras coûte 15 marks. Dans bon nombre de cas cette manœuvre peut être rapidement effectuée. Le pourtour est en brique réfractaire de 230 mm. d'épaisseur avec chemise extérieure en tôle mais dans les endroits froids l'épaisseur du pourtour est de deux briques. L'air est introduit au niveau du dernier étage par un certain nombre de tuyaux (le plus souvent six) disposés sur la périphérie. La commande de mouvement est faite au moyen d'engrenages situés au-dessous du four et à la partie centrale.

La puissance de grillage de ce four est de 3 tonnes environ. Benker et Hartmann (1) donnent à ce sujet des renseignements précis. Avec une pyrite de Vir-

ginie et Massachusett à 44 0/0 de soufre le grillage moyen était de 3.600 kgs par 24 heures et avec une pyrite à 50 0/0 il était de 2.700 kgs. Avec ces pyrites riches on examinait le second étage toutes les 6 heures afin d'enlever des croûtes s'il s'en était formé. Le nombre de bras à remplacer annuellement est de 2 ou 3 pour la première et d'environ 12 pour la seconde.

En France, Stinville a établi le four Herreshof à 5 tonnes, avec 8 soles de grillage dans lequel le pourtour est en briques avec armatures et pouvant brûler de 3.000 à 6.300 kgs.

#### FOUR O'BRIEN (1)

De même que les autres fours, les premiers modèles ont été modifiés de manière à apporter remède aux inconvénients constatés dans le début. L'aspect général de ce four diffère peu du Herreshof et malgré les 6 charges au lieu de 5 il n'a que 3 m. 95 de haut.

Il y a 2 bras par étage. L'arbre étant conique (fig. 1) les bras des étages supérieurs sont donc plus étroits que ceux des étages inférieurs. L'intérieur de l'arbre comprend 2 conduites.

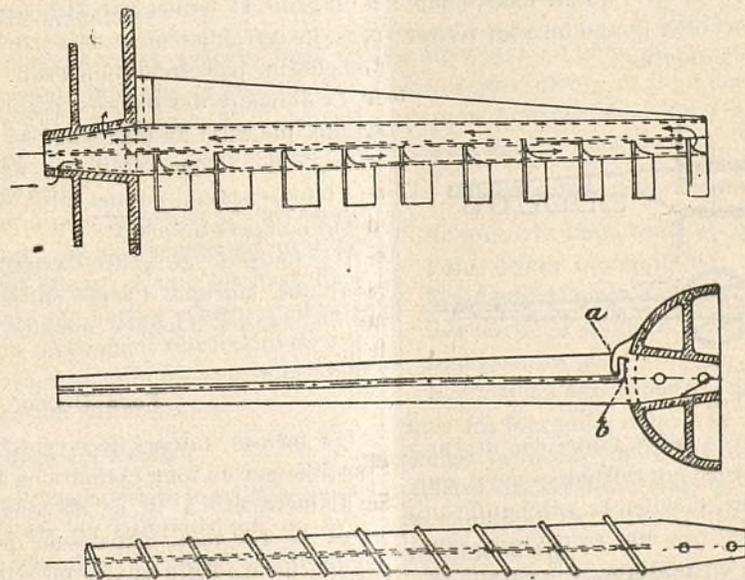


Fig. 3.

L'air frais passe dans celui du milieu, s'engage à l'intérieur du bras dans lequel une cloison le force à parcourir la partie inférieure puis à passer à la partie supérieure; un orifice extérieur lui donne passage dans la conduite externe de l'arbre.

Le plan du bras (vue en dessus fig. 3) montre com-

(1) « Mechanische Rostöfen beim Bleikammerprozess », *Zeitsch. für angew. Chemie*, trv 25 et 26.

ment s'effectue son insertion dans l'encoche, il suffit de le présenter d'abord horizontalement puis de lui donner un mouvement de rotation de manière à faire loger le nez *a* dans la cavité *b* destinée à le recevoir.

Pour éviter le rayonnement il y a entre le pourtour extérieur en briques réfractaires et le manteau de fer une couche isolante à base d'amiante. L'en-

(1) Brevet américain n° 673.174, 30 avril 1901.

trée d'air est soumise à un réglage à son arrivée dans l'arbre central; enfin l'étagé du bas est en fer sans garnissage en matières réfractaires, alors que dans le four Herreshof la commande s'effectue par le centre et à la partie inférieure de l'arbre moteur, elle a lieu dans l'O'Brien à la périphérie facilitant le graissage, les visites et réparations.

Ajoutons aussi qu'un ingénieux dispositif rend visible un accident de marche du four, dès qu'un obstacle se rencontre dans le four un levier est soulevé appelant ainsi l'attention de l'ouvrier et le débrayage s'effectue de suite.

#### FOUR KAUFMANN (1)

La disposition générale est la même que celle des autres types, mais les caractéristiques sont les suivantes :

Le bras est double mais d'une seule pièce et repose à plat sur une face rabotée d'une encoche taillée dans l'arbre avec lequel il a, par conséquent, une grande surface de contact. Deux coins situés à la périphérie de l'arbre correspondent avec des orifices destinés à les contenir, de sorte qu'un mouvement latéral permet de les déboîter quand on veut retirer le bras. Son prix est de 75 marks.

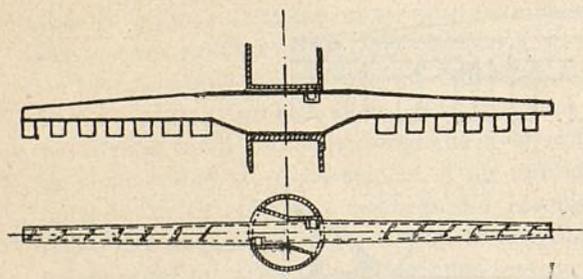


Fig. 4.

Un ventilateur injecte de l'air à l'intérieur de l'arbre creux provoquant ainsi un refroidissement qui tout en ayant pour but d'éviter la surchauffe de l'arbre et des bras ne doit pas être trop grand sans quoi le four refroidirait, en pratique, le courant est réglé de façon à ce que l'air qui sort à la partie supérieure de l'arbre ait environ 250° C.

Dans un autre dispositif de bras du four Kaufmann une communication établie entre l'arbre et la partie inférieure du bras permet une circulation d'air à travers de ce dernier dans le but d'avoir un refroidissement aussi complet que possible. La commande du mouvement a lieu par un engrenage situé à la partie supérieure de l'arbre creux et actionné

(1) Brevets, 7 février 1903 et 1<sup>er</sup> mars 1904.

par une vis hélicoïdale contenue dans une boîte en fonte et noyée dans l'huile.

L'alimentation pour des minerais pas trop durs et en grains réguliers s'effectue par une vis sans fin, mais pour les pyrites tout venant à grains de 0-8 mm. le Kölner Erzköstgesellschaft qui construit ce four emploie une trémie tour à tour ouverte et fermée par une glissière que meut un piston. Enfin pour de très grands rendements (15 tonnes en 24 heures pour les minerais pauvres) la distribution est faite par une vis en acier.

Quatre ouvertures disposées à la périphérie du four et munies de soupapes réglables permettent de laisser introduire sur la sole inférieure la quantité d'air nécessaire au grillage.

Un four (1) capable de griller 3.000 kgs de pyrites en 24 heures a 3 m. de diamètre et 3 m. 50 de haut, et les bras font 2 tours par minute.

#### FOUR KLEPETKO

Benker et Hartmann ont donné (2) d'intéressants renseignements sur ce four.

Il grille 17 tonnes par 24 heures et possède 6 étages. Le refroidissement de l'arbre central et des bras est effectué par circulation d'eau.

Le diamètre des soles est d'après Ingalls 4 m. 369 tandis que celui du Herreshof est 2 m. 845 alors que celui de Mac Dougall était 1 m. 828.

Un foyer spécial permet de le mettre en marche au début ou après un arrêt.

Des fours de ce genre existaient en Espagne pour une fabrique d'acide sulfurique, et dans un grand nombre d'usines métallurgiques aux Etats-Unis.

#### FOUR DUCCO

Les mêmes auteurs décrivent (3) ce four qui est constitué par un long cylindre en fer forgé de 1 m. 40 de diamètre et 8 à 10 m. de long, qui a une enveloppe de 120 mm. d'épaisseur pour empêcher le rayonnement, cette enveloppe étant entourée elle-même par un second manteau en fer forgé.

La garniture intérieure a des rainures hélicoïdales servant à guider la pyrite à griller pendant la rotation du cylindre qui est mu au moyen d'une vis sans fin et repose sur des cylindres également mobiles.

Une des extrémités du cylindre débouche dans la

(1) F. Winteler, « Progrès réalisés dans le grillage industriel de la pyrite en poussière », *Chemiker Zeitung*.

(2) *Zeitschrift für angew. Chem.*, vol. 25, p. 8,

(3) *Zeitschrift für angew. Chemie*, vol. 25, p. 16, 1906.

chambre à poussière, l'autre s'engage dans une seconde chambre munie d'une entrée avec registre pour l'introduction de l'air et d'un orifice d'évacuation des résidus grillés. Ces deux extrémités du cylindre sont complètement ouvertes.

Près de celle où sortent les gaz chauds est placé un dispositif d'alimentation de pyrite verte qui fonctionne automatiquement et ne permet l'entrée d'air nuisible ni sortie de gaz. Les pyrites sont entraînées par la rotation du four et peu à peu arrivent à l'autre extrémité.

D'après MM. Benker et Hartmann, un four qui marche depuis 5 mois dans une fabrique italienne où l'on grille des pyrites de Bocchegiano tenant 42-44 0/0 soufre et 3 1/2 cuivre, aurait donné les résultats suivants :

Pyrite	Soufre dans les résidus
2.900—2.800	1,16 0/0
2.200—2.100	2,37 »
1.900—1.800	2,39 »
1.800—1.700	2,28 »

#### FOUR PIPERCANT

La Société A. Vankerckhem et Letertre met en route dans une importante fabrique de produits chimiques de l'Ouest un four élaboré par M. Pipercant et qui semble être une modification intéressante du four primitif Mac Dougall.

Jusqu'à présent on a peu de détails sur les caractéristiques de ce four : on sait seulement qu'il est vertical, possède huit étages et que les bras fixés d'une manière spéciale sur l'arbre central sont protégés au moyen d'un revêtement réfractaire de manière à éviter toute réaction chimique entre la fonte et les ploduits sulfurés ou sulfureux.

#### Grillage des blendes

Réaliser un dispositif permettant le grillage mécanique des pyrites de fer ou cuivreuse qui, en brûlant, dégagent une quantité de chaleur suffisante pour entretenir la combustion, était déjà chose difficile, mais la hardiesse des constructeurs a été plus loin, car ils se sont attaqués au problème encore plus complexe du grillage de la blende, et la figure ci-dessous montre la disposition du four O'Brien destiné à cet usage.

Dans ce four, les gaz produits par la combustion de la houille passent au-dessous de l'étage inférieur, entre le 1<sup>er</sup> et le 2<sup>e</sup>, entre le 2<sup>e</sup> et le 3<sup>e</sup>, puis sur le côté du four, après quoi il vont à la cheminée ; les flèches montrent la marche des gaz. Des orifices mu-

nis de tampons et situés sur le côté permettent la vérification et le nettoyage des carreaux.

Il est entendu que les observations générales pré-

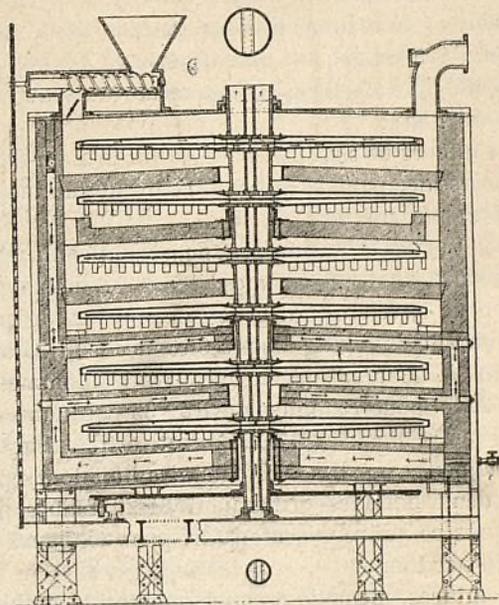


Fig. 5.

sentées tant au point de vue avantageux qu'à celui des inconvénients au sujet des fours à pyrites s'appliquent *a fortiori* les fours à blende dont la construction est encore plus délicate.

#### Avantages des fours mécaniques

Ils sont très importants et concernent :

- Point de vue humanitaire ;
- Economie de main-d'œuvre ;
- Régularité et continuité du travail ;
- Richesse des gaz.

*Point de vue humanitaire.* — Il est incontestable que dans les fours mécaniques le rôle de la main-d'œuvre est beaucoup moins pénible que dans les fours Malétra. Aussi est-il certain qu'à égalité de conditions économiques ils auront certainement la préférence des industriels.

*Economie de main-d'œuvre.* — Le travail des fours Malétra à étages comprend :

- Amenée de la pyrite au pied du four ;
- Manipulation sur les étages ;
- Enlèvement de la pyrite grillée qui est conduite hors du bâtiment.

Dans certaines usines, les trois opérations sont faites par le même homme ; dans d'autres le personnel qui fait la première et la dernière est différent de celui qui s'occupe du travail du four proprement dit qui constitue la seconde opération. Comme celle-ci

est justement réalisée par les fours mécaniques, nous nous en occuperons plus particulièrement.

Avec un four Malétra, une équipe de deux hommes grille ordinairement 2.600 à 3.000 kgs de pyrite en 24 heures; un homme dans sa journée grille donc 4.300 à 4.500 kgs, soit une dépense de 3 fr. 35 par tonne de pyrite grillée, en supposant le salaire des hommes à 5 fr.

Les auteurs ne sont pas d'accord sur la main-d'œuvre nécessaire pour le grillage des pyrites au moyen des fours mécaniques.

Selon Luty (1), dans un prix de revient comparatif établi entre les deux systèmes, il faudrait deux équipes à deux ouvriers pour griller des pyrites de qualité courante dans cinq fours à 3 tonnes, soit 15 tonnes par 24 heures, soit en comptant les hommes à 5 fr., 20 fr. pour 15 tonnes ou 1 fr. 35 par tonne.

Par contre, Benker et Hartmann (2) estiment qu'un homme peut sans difficulté conduire huit fours par jour, deux hommes grilleraient 24-26 tonnes par 24 heures, ce qui représente 10 fr. pour 25 tonnes ou 0 fr. 40 par tonne.

Ces chiffres, même le premier, montrent combien l'économie de main-d'œuvre est grande dans les fours mécaniques; toutefois, il convient de tenir compte que :

1° L'établissement des fours mécaniques, y compris une chambre à poussière convenable et la machinerie nécessite une plus grande mise de fonds que l'établissement de fours Malétra; par conséquent, même en les supposant de durée égale, l'amortissement en est plus élevé;

2° Les frais de réparation doivent être un peu plus coûteux avec les fours mécaniques;

3° Il faut pour ces derniers une force motrice que ne nécessitent pas les fours à étage.

Luty, dans l'article cité plus haut, estime que pour griller 15.000 kgs de pyrite par jour avec cinq fours Herreshof, les éléments dont il est question plus haut s'établissent comme suit :

Coût d'installation, y compris chambre à poussière et machinerie . . . . .	75.000 fr.
Force motrice 5 HP à 0 fr. 05 l'heure pendant 360 jours par an . . . . .	1.960
Amortissement de l'installation 75 000 fr. à 15 0/0 et intérêts . . . . .	11.250
Réparation du four (3), frais de graissage et divers . . . . .	1.560

(1) *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1905, p. 1253.

(2) *Zeitsch. für angew. Chem.*, 1906, t. XXV et XXVI.

(3) Il estime à 1.500 fr. la réparation d'un four à étages pouvant griller la même quantité de pyrites.

*Régularité et continuité du travail.* — Dans le four à étages, la pyrite a, dans le cas le plus favorable, sa surface renouvelée toutes les heures, en supposant que l'ouvrier travaille comme un chronomètre, sans retard, sans s'endormir, etc.; elle ne grille par conséquent pas d'une façon aussi égale que dans les fours mécaniques où cela a lieu toutes les minutes lorsque le rateau passe et fait avancer le minerai à chacun de ses passages.

*Richesse des gaz.* — Toutes les heures, l'ouvrier qui doit faire descendre la pyrite d'un étage sur celui du dessous fait la manœuvre par le gueulard qui est ouvert; il y a donc à ce moment une rentrée d'air froid qui modifie la composition des gaz, l'affaiblit et provoque un refroidissement; aussi la richesse du mélange gazeux à l'entrée de la première chambre est-il en général de 4 à 5 0/0. Au contraire, dans les fours mécaniques cette cause n'existe pas et l'on peut avoir une richesse de 9 à 9 1/2 0/0 en SO<sub>2</sub>, circonstance éminemment favorable au travail des chambres.

### Conditions spéciales aux fours mécaniques

*Tirage.* — De même que pour les fours Malétra la question du tirage joue ici un rôle des plus importants.

En ce qui concerne l'allure du four, un appel d'air insuffisant fait descendre la zone de combustion, alors qu'au contraire une quantité d'air exagérée refroidit complètement les étages inférieurs et que la température devient trop élevée sur les étages supérieurs.

Dans tous les cas, il y a besoin d'un tirage plus énergique que dans les fours Malétra, puisqu'on doit établir des chambres à poussières plus longues, et que la résistance est plus grande. Ce tirage peut être obtenu par un glover puissant, mais on préfère en général avoir recours à un ventilateur.

Son emploi présente un inconvénient, en ce sens que l'entraînement de poussière (surtout avec certaines variétés de pyrites) peut être plus grand, mais on règle la marche de manière à avoir juste l'aspiration convenable, et on leur fait effectuer le nombre de tours absolument indispensables.

Par contre, grâce à lui, on peut donner plus d'ampleur aux chambres à poussières.

Dans les installations sagement conçues, on prévoit, comme on le verra un peu plus loin, le cas d'arrêt du ventilateur, et grâce à un jeu de registres les gaz peuvent être dirigés par un chemin plus court au glover.

*Chambres à poussières.* — Il est évident que plus les pyrites en poussières sont remuées, plus il doit y avoir d'entraînement et que les fours mécaniques dans lesquels ce travail se fait d'une façon constante doivent donner beaucoup plus de poussières que les fours ordinaires dans lesquels il a lieu de façon discontinue et à des intervalles relativement éloignés.

Cet inconvénient a été l'un des premiers rencontré par *Mac Dougall*, et *Davis* (1) qui avait constaté que sur 25 tonnes de pyrites vertes grillées dans une semaine, 4 tonnes avaient été entraînées à l'état de poussières.

De nombreux et ingénieux dispositifs ont été proposés pour remédier à cet inconvénient qui peut rendre l'acide du Glover (parfois même l'acide des première et seconde chambre) absolument boueux et inemployable pour de nombreux usages industriels lorsque les chambres à poussière sont mal disposées ou de dimensions trop exiguës.

Pour obtenir le dépôt des poussières, on a établi des chambres à condensation utilisant :

a) Un simple épanouissement du canal des gaz et le ralentissement de la vitesse du courant gazeux qui en résulte ;

b) Des changements brusques de direction obtenus en plaçant dans le conduit des gaz des murettes perpendiculaires à leur marche, soit dans le sens vertical, soit dans le sens horizontal ;

c) L'augmentation de la surface de frottement se réalise en disposant, dans une chambre à poussière, une série de murettes assez rapprochées et parallèles ; on a avantage à en mettre une de rechange qui fonctionne pendant le nettoyage de la première.

Naturellement, on peut combiner ces principes ensemble, c'est ainsi qu'il existe des systèmes dans lesquels les gaz rencontrent une série de murettes perpendiculaires à leur marche et munie de nombreux orifices disposés de telle façon que chacun d'eux correspond à une partie pleine dans la murette suivante et ainsi de suite.

Dans le four *Frasch*, les gaz sulfureux déposaient d'abord les parties les plus lourdes dans une chambre sans chicane, puis pénétraient dans deux autres munies de la disposition signalée plus haut ; toutefois, ils avaient une allure ascendante dans la première et descendante dans la seconde.

(1) *Davis*, *Chemical Engineering*, II, p. 420.

*O'Brien* (1) a appliqué le principe centrifuge ou tangentiel. La chambre à poussière est cylindrique à la partie supérieure et tronconique au-dessous. Les gaz entrent à la partie supérieure tangentiellement et, après avoir subi un mouvement de rotation tout en descendant, repartent dans un tuyau d'évacuation situé au centre et en contrebas du premier. Les poussières condensées sont enlevées par un orifice situé à la partie inférieure du tronc de cône et muni d'un registre.

*Benker* et *Hartmann* (2) ont décrit une installation faite en Amérique par *Gilchrist*, qui montre quelles précautions il est utile de prendre pour obtenir une élimination convenable des poussières.

Huit fours *Herreshof* sont disposés en deux séries de 4 dont les tuyaux de sortie débouchent dans un canal central de 1 mètre de haut et 1 mètre de large portant sur plaques en fonte disposées alternativement à la partie supérieure puis à la partie inférieure de la conduite. A la partie inférieure de ce canal sont placés des entonnoirs destinés à recueillir les poussières déposées et à permettre leur enlèvement au moyen de registres situés à leur partie inférieure.

Un ventilateur situé sur le côté aspire les gaz et les refoule dans une chambre à poussière *O'Brien* (*cyclone*) (3) dont le tube central d'évacuation peut être fermé au moyen d'un clapet spécial à contre-poids.

Du *cyclone* les gaz passent dans des chambres à poussière à chicanes appropriées.

Un jeu de registres permet de supprimer le cyclone de la circulation en cas de besoin.

Avec cette disposition l'acide de 1<sup>re</sup> et 2<sup>e</sup> chambre présenterait encore 0,0182 et 0,0112 de Fer après analyse du *Shepard Laboratorium* de Charleston.

Nous n'insisterons pas sur les ingénieuses combinaisons faites par les différents techniciens pour assurer le dépôt aussi complet que possible des poussières, mais mentionnerons cependant la remise à l'étude de la filtration des gaz.

*Filtration des gaz.* — Dans une précédente étude (4) j'ai signalé le filtre *Benker* qui depuis 1888 faisait usage de tambours contenant des morceaux de volvic

(1) *Lunge*, p. 300.

(2) *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1906, t. XXV et XXVI, p. 13.

(3) Brevet américain n° 694.024.

(4) *L. Pierron*, *Rapport sur l'industrie de l'acide sulfurique au Congrès international de chimie appliquée de 1900*, p. 290.

afin de débarrasser les gaz à sec des poussières et composés arsenicaux.

*Kaufmann* a préconisé l'emploi dans ce but d'une couche d'asbeste, mais cette disposition n'aurait pas, d'après *Benker* et *Hartmann*, donné les résultats espérés.

La question des filtrations présente certainement un vif intérêt mais offre de sérieuses difficultés, car les filtres offrent une résistance supplémentaire à la marche des gaz, comme ils peuvent s'encrasser facilement, surtout si l'on opère à sec, ils doivent être fréquemment nettoyés, et si l'on opère par voie humide il faut tenir compte du refroidissement des gaz et de la production d'un acide boueux chargé d'impuretés de toutes natures (notamment d'arsenic quand on opère avec des pyrites en contenant), donc difficile à utiliser.

Dans l'épuration préalable des gaz qui a lieu dans les procédés par contact on est arrivé cependant à de bons résultats par voie humide, mais le problème est plus difficile dans le cas actuel, bien qu'une purification aussi parfaite ne soit pas indispensable, car il s'agit d'une part de gaz bien plus chargés en poussières, et, d'autre part, le refroidissement des gaz occasionnerait une dépense supplémentaire de combustible pour les réchauffer, d'où l'augmentation du prix de revient.

Dans la chambre à poussière même, l'augmentation de la surface de condensation pouvant occasionner un refroidissement des gaz qui, non seulement déposeraient des acides dans les canaux, mais arriveraient trop froids dans le Glover on doit donner aux parois une épaisseur suffisante pour éviter un trop grand abaissement de température.

*Surveillance générale.* — Dans les fours mécaniques encore plus que dans les fours à étage il est indispensable d'avoir un personnel sérieux et expérimenté, car il a entre les mains un outil bien plus délicat et pour lequel les défauts de marche peuvent avoir des conséquences encore plus sérieuses.

Ils ont d'abord le point commun à tous les organes mécaniques, nécessité de graissage, surveillance du fonctionnement des différentes pièces, etc.

La partie mécanique à l'intérieur du four doit être convenablement refroidie, non seulement la circulation d'air à l'intérieur de l'arbre décrite plus haut, mais encore le réglage d'air sur les pyrites est à suivre soigneusement, car le manque d'air avec ses conséquences, surchauffe, collage de pyrites, abaissement de la zone chaude aurait pour effet de provoquer des déformations et accidents à la partie méca-

nique et par suite l'arrêt du travail et il est prudent de faire à intervalles fixes une vérification des étages les plus chauds, notamment du second sur lequel a lieu le plus souvent le collage. Dans certaines fabriques où l'on emploie des pyrites riches en soufre cette visite (et l'enlèvement de croûtes s'il y a lieu) se fait toutes les trois heures.

Un afflux d'air trop intense aurait naturellement pour effet de refroidir le four.

*Humidité.* — Au point de vue approvisionnement en pyrites la question humidité joue un rôle important, pour avoir une bonne marche du travail il faut que la pyrite contienne aussi peu d'humidité que possible, sans quoi la sole du dessus aurait surtout pour objet d'enlever cette eau, certains fours portent même à leur partie supérieure une sole de séchage avec un râteau qui fait lentement avancer la pyrite séchée peu à peu à la trémie de chargement.

*Qualité de la pyrite.* — De même que dans les fours à étage les pyrites peuvent être plus ou moins faciles à griller selon leur texture et leur composition, et naturellement l'allure du four doit être suivie et réglée différemment selon les cas.

*Addition de résidus grillés.* — *Benker* et *Hartmann* signalent que *Gilchrist* a obtenu de bons résultats en additionnant les pyrites vertes de 10 à 15 0/0 de résidus grillés, ce qui empêche une trop grande élévation de température, la même observation a été faite dans diverses usines et on a trouvé que l'addition de 1/4 ou même 1/3 de son poids de poussier chaud à la pyrite verte facilitait beaucoup le travail.

Il peut enfin arriver qu'un four dont l'allure est bonne avec une pyrite déterminée voit ses conditions de marche complètement modifiées si on l'alimente avec une autre qualité. Il y a lieu en conséquence de faire varier certains facteurs tels que la vitesse sur les étages, l'épaisseur de la couche, etc. Il faut en quelque sorte une spécialisation pour les qualités difficiles et, comme dans tout, l'expérience industrielle doit s'acquérir par la pratique et l'observation aidées du raisonnement.

### Disposition générale d'une batterie de fours

Sauf le cas — relativement peu fréquent, avec une installation bien faite et un personnel expérimenté — d'accident, le rôle du personnel ouvrier comprend l'alimentation en matière première, l'enlèvement du poussier et la surveillance générale.

Les pyrites qui se trouvent au ras du sol doivent être amenées à la partie supérieure des fours. On

peut le faire au moyen d'élevateur dans la caisse duquel la pyrite est amenée à la brouette ou par un transporteur. On le réalise également au moyen de wagonnets remplis au tas et élevés par un monte-charge, le wagonnet plein suivant la marche ascendante alors que le wagonnet vide descend.

L'ouvrier n'a donc qu'à remplir son wagonnet ou sa brouette et la rouler jusqu'au dispositif destiné à élever le minerai sulfuré, ce qui nécessite un travail musculaire beaucoup plus faible et moins pénible que celui consistant à charger la pyrite verte sur la dalle supérieure de son four, et d'autre part à faire

descendre sa charge d'un étage sur celui du dessous.

L'enlèvement du résidu grillé est un peu plus simple qu'avec les dispositifs actuels puisqu'en sortant du four il se trouve au-dessus du sol, et tombe automatiquement dans une brouette ou un wagonnet, qui, une fois rempli, est enlevé, alors que jadis ce remplissage s'effectuait généralement à la main.

Nous donnons ci-dessous une photographie communiquée par M. Benker, qui montre l'aspect général d'une batterie de fours mécaniques Herreshof, 3 tonnes.

Comme on le voit les fours disposés dans des salles

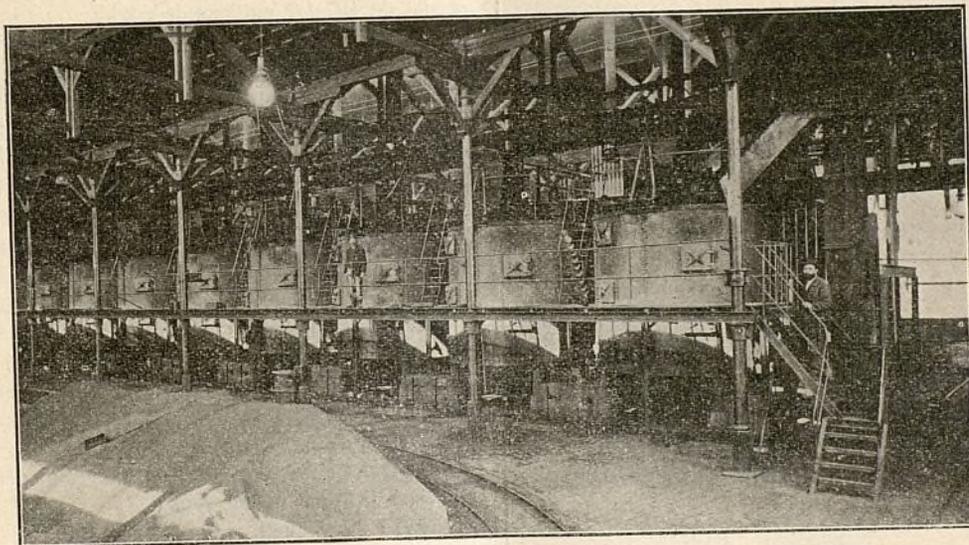


Fig. 6.

spacieuses sont rangés en batteries et d'un accès facile. Il y a naturellement intérêt à ce que leur emplacement soit disposé le moins loin possible du minerai à griller que l'on peut, dans le cas actuel, chercher au moyen de wagonnets.

Un pont situé au-dessus des fours porte une voie ferrée sur laquelle un homme roule le wagonnet contenant la pyrite verte qui est desséchée dans les entonnoirs d'où la vis d'Archimède la fait tomber d'une façon régulière sur la sole supérieure.

Un plancher situé un peu au-dessous de la mi-hauteur du four permet de circuler et d'avoir accès aux trois portes supérieures en cas de manœuvres, enlèvement des bras, etc., alors que pour les deux portes inférieures on peut le faire à hauteur du sol. Des escaliers en fer partant de ce plancher donnent accès au-dessus des fours.

Enfin au premier plan se trouve la voie ferrée sur laquelle roulent les wagonnets amenant le minerai

sulfuré et sur le côté droit on voit l'élevateur qui l'amène au sommet du bâtiment.

#### CONCLUSION

Au point de vue grillage, les fours mécaniques en marche régulière arrivent à donner des résultats comparables à ceux obtenus avec les fours à bras ; il y a évidemment une période d'apprentissage et de tâtonnements de début jusqu'à ce que le personnel soit complètement habitué à leur fonctionnement et sache non seulement remédier aux accidents possibles mais les prévenir par une marche bien régulière. Le cas se présente non seulement dans tout matériel nouveau, mais même pour tout matériel déjà connu et ayant fait ses preuves que l'on met entre les mains de personnel nouveau.

Il n'y a pas lieu de s'étonner outre mesure en constatant que les avis d'éminents techniciens et de puissantes firmes en faisant usage soient encore partagés

au sujet de leur fonctionnement, du type à choisir et même de la puissance de production la plus favorable, car on discute encore sur la disposition, la forme et le cube à donner aux chambres de plomb cependant autrement vieilles que les fours mécaniques.

Il est vraisemblable qu'il y a quelques années si on avait comparé le total de leurs inconvénients et celui de leurs avantages la balance aurait penché en faveur des premiers mais les modèles primitifs ont été l'objet de perfectionnements qui ont réalisé d'énormes progrès et si l'on fait en outre intervenir la question humanitaire on arrive à conclure nettement en faveur des fours mécaniques.

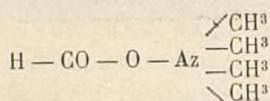
La meilleure démonstration est du reste que le nombre des applications augmente avec une très grande rapidité et qu'à l'heure actuelle il y en a certainement plus d'un millier en marche dans les principaux pays industriels du monde.

L. PIERRON.

## REVUE DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS

**Forgénine**, par M. L. VAZETTI (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, décembre 1906, p. 510).

Médicament nouveau, formiate de tétraméthylammonium.



Obtenu en faisant agir sur le formiate d'argent récemment précipité, une solution concentrée d'iodure de tétraméthylammonium.

On sépare par filtration de l'iodure d'argent insoluble :

A haute dose la forgénine est un poison violent, agissant comme le curare. A faible dose, on l'emploie comme cardiaque.

Ch. C.

**Réaction des sels de cobalt utilisable en analyse chimique**, par M. E. PINERUA ALVAREZ (*Annales de Chimie analytique*, décembre 1906, p. 445)

Les sels de cobalt donnent, avec les hydrates alcalins en grand excès, à chaud, un liquide d'un bleu très intense. D'après l'auteur, cette solution est une solution alcaline d'anhydroxyde cobalteux. Réaction très sensible. En ajoutant 1 goutte de solution d'un sel cobalteux à 1 0/0 dans une solution concentrée et bouillante de potasse ou de soude, on obtient la coloration bleue.

Ch. C.

**La rémunération des diverses industries chimiques en Allemagne pendant l'année 1905** (*Die chemische Industrie*, 15 octobre 1906, page 523).

A la 29<sup>e</sup> assemblée générale de l'Association pour la conservation des intérêts de l'industrie chimique allemande tenue à Nürnberg, le 21 septembre 1906, différents rapports ont été lus et nous relevons dans celui du secrétaire général directeur O. Wenzel des documents tout récents sur l'industrie chimique allemande.

Le nombre des exploitations a été de 8.278 en 1905, utilisant un personnel assuré de 179.792 personnes et payant 185 millions de marks alors que l'année précédente 8.004 exploitants occupaient 188.386 personnes moyennant un salaire de 197 1/2 millions de marks.

Les salaires moyens ont subi une augmentation, car dans les trois dernières années ils ont été successivement de 1.019,65, puis 1.029,25 et 1.048,23 marks.

Les importations ont passé de 377,6 à 430,8 millions de marks, augmentant de 14,1 0/0, alors que les exportations atteignaient 542,3 au lieu de 473,5 millions de marks, augmentant de 14,5 0/0.

En même temps que l'activité de l'industrie allemande augmentait, son rendement financier allait aussi en s'améliorant et des bilans il résulte que 142 sociétés avec un capital actions de 460 millions de marks, 84 millions d'obligations et hypothèques et 142 millions en réserve ont donné, en 1905 comme dividendes, intérêt d'obligations et d'hypothèques, 69,5 millions de marks, soit 10,12 0/0 contre 9,52 l'année précédente.

Les résultats des sept dernières années en désignant par 100 ceux de l'année 1899, sont :

1899 . . . . .	100
1900 . . . . .	91,1
1901 . . . . .	90,9
1902 . . . . .	87,8
1903 . . . . .	93,3
1904 . . . . .	98,7
1905 . . . . .	106,2

Le rendement des différentes industries n'a naturellement pas augmenté dans les mêmes proportions.

En voici la comparaison :

	Dividendes	
	1904	1905
Industrie des acides et alcalis . . . . .	8,66	8,92
Produits photographiques, pharmaceutiques, scientifiques et techniques . . . . .	9,6	9,35
Industrie des matières colorantes . . . . .	11,68	13,54
» engrais artificiels . . . . .	8,66	9
» explosifs . . . . .	10,40	11,96
» allumettes . . . . .	5,21	5,82
» charbonnerie . . . . .	7,38	7,64
Industrie du caoutchouc . . . . .	8,02	7,05

Le rapporteur a passé en revue les conditions économiques ayant exercé une influence sur les résultats et la marche des principales industries renfermées dans chacune des catégories ci-dessus, mais le développement en serait trop long pour pouvoir être inséré ici. L. P.

## DEUXIÈME PARTIE

BREVETS D'INVENTION DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE <sup>(1)</sup>366.280. — **Procédé et appareil pour la fabrication de la fleur de soufre,**

PAR M. EMILE BASSE-COURBET.

Cette invention se rapporte à un procédé pour le traitement par fusion des minerais de soufre et d'orpiment (sulfure d'arsenic); en vue de l'obtention de la fleur de soufre ou de l'orpiment pur, sans qu'il soit nécessaire de recourir à une nouvelle sublimation.

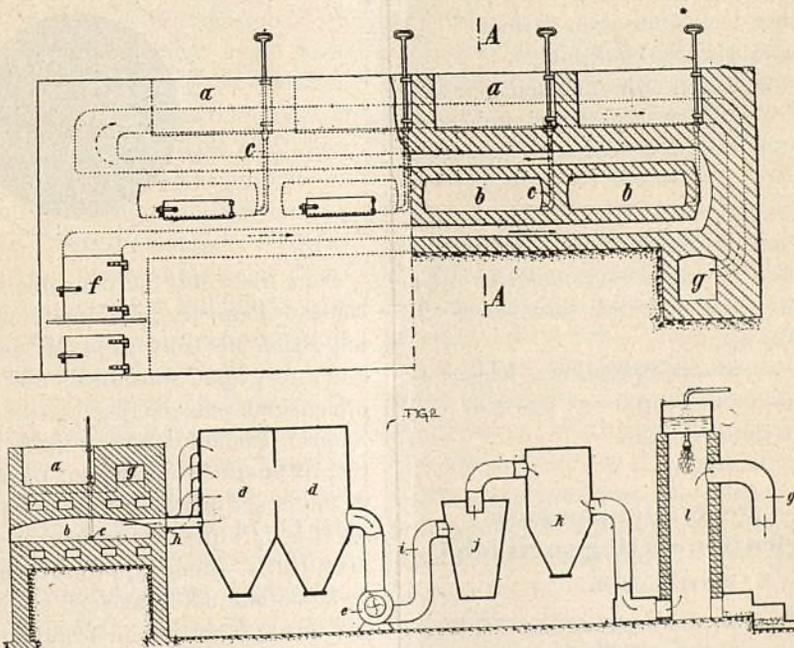
Sur le dessin annexé :

La figure 1 est une vue en demi-élévation et en demi-coupe longitudinale du four permettant de réaliser l'invention ;

La figure 2 est une coupe transversale par AA de la figure 1, montrant le four combiné avec les divers appareils pour la réalisation du procédé.

Ce procédé consiste :

1° A soumettre le minerai dans des réservoirs *a* à



une température suffisante, afin d'en obtenir la liquéfaction ; 2° à diriger le liquide dans des moules réfractaires *b* au moyen d'une conduite d'écoulement *c* ; 3° à transformer ce liquide en vapeurs dans des moules *b* et à provoquer le départ de ces vapeurs dans des chambres de condensation *d* avec commu-

nication spéciale ; 4° à forcer les corps résultant de la condensation à se déposer sous forme amorphe pure et à chasser les autres éléments au moyen d'un ventilateur aspirant et refoulant *e*, disposé à la suite des chambres de condensation *d*.

Dans l'exemple représenté, ce procédé est réalisé à l'aide d'un four, du système à réverbère, surmonté de réservoirs *a* contenant le minerai à traiter et qui sont au nombre correspondant à celui des moules *b*, lesquels sont accolés de façon à ce que les flammes

(1) La publication in-extenso des Brevets d'invention n'engage que l'inventeur, et la rédaction de la *Revue de Chimie industrielle* entend rester dégagée de la valeur scientifique et de la rédaction des brevets.

provenant du foyer *f* entourent leur sole et leur voûte, lesdites flammes passant aussi sous les réservoirs *a*, et latéralement, pour se diriger ensuite dans le canal de combustion *g*.

Les mouffles *b* n'ont aucune communication latérale entre eux ; et derrière chacun d'eux est disposée une ouverture *h*, permettant le passage des vapeurs dans les chambres de condensation *d*, lesquelles, en nombre convenable, comportent respectivement une trémie à registre, par laquelle le produit est extrait après condensation.

La majeure partie de ce produit se dépose dans les premières chambres *d* ; les vapeurs aspirées jusqu'à la dernière de ces chambres sont ensuite refoulées à travers un tuyau *i* dans une chambre à tourbillon *j*, de laquelle lesdites vapeurs sont refoulées dans d'autres chambres *k*, où elles achèvent leur condensation. Avant d'évacuer les autres gaz à l'extérieur, on les dirige dans un tour à coke *l* et de là dans le canal de combustion *g*.

Ce four à chambre de condensation permet :

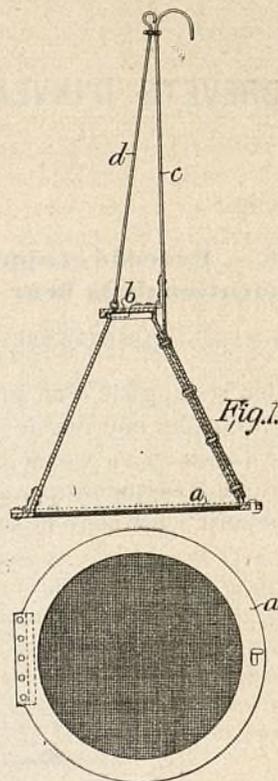
- 1° D'obtenir une fabrication continue ;
- 2° De recueillir un produit chimiquement pur sans qu'il soit nécessaire d'entrer dans les chambres de condensation et, par suite, de laisser refroidir le four ;
- 3° D'éviter toutes pertes ;
- 4° D'empêcher, par l'aspiration régulière du ventilateur, que le produit ne vienne se condenser et former une pâte, une croûte ou candi aux parois des chambres et des tuyaux ;
- 5° D'éviter toutes autres opérations, le produit étant obtenu chimiquement pur et pouvant être recueilli directement dans les sacs.

### 366.586. — Perfectionnements dans la fabrication du liège artificiel,

Par M. HARVEY COALE.

En raison de la rareté croissante du liège naturel, ainsi que de la consommation de plus en plus grande de ce produit, on a longtemps cherché, soit à le remplacer par un succédané, soit à utiliser la matière naturelle dans une proportion plus grande qu'il n'a été possible jusqu'ici, par suite des inconvénients résultant de la présence et de la propagation des insectes attaquant les arbres ou des conditions climatiques et autres. On n'a pas trouvé jusqu'ici une matière pouvant remplacer le liège, attendu qu'il est pratiquement impossible de fabriquer une composition possédant les propriétés spéciales du liège,

indispensables dans la majeure partie des cas où le liège est communément employé.



Pour une cause ou pour une autre (comme on l'a constaté dans les pays producteurs de liège), il est impossible de trouver, parmi des milliers de morceaux de cette substance, une pièce de grandes dimensions sans défauts. Ces défauts se développent pendant la longue durée de croissance (environ dix ans) nécessaire pour produire du liège doué de toutes ses qualités ; ceci explique la rareté du liège fin et le fait qu'on le trouve en morceaux relativement petits, attendu qu'il est nécessaire de le séparer de la matière défectueuse. Il en résulte, en pratique, une forte proportion de déchet, et la présente invention a pour objet de rendre utilisable la totalité du liège brut, qui possède une valeur élevée, au lieu d'en extraire seulement des parties choisies ; on diminue ainsi le prix de l'article fini et, en même temps, on profite des qualités du liège en l'utilisant comme partie essentielle du produit perfectionné.

L'invention consiste à agglomérer des granules de liège, au moyen d'un liant appliqué en solution, afin de le mettre en contact intime avec les granules et à le rendre ensuite insoluble, de sorte qu'il puisse aussi bien que le liège résister aux liquides.

Par exemple, une solution d'albumine peut être employée et rendue insoluble, c'est-à-dire coagulée de l'une des manières connues ; ou bien encore, on peut faire usage d'une solution de gélatine et l'insolubiliser par l'action du bichromate de potasse.

L'invention consiste en outre : à amener le liège à un état finement divisé sous une forme granulaire ; à traiter les granules pour les séparer mécaniquement et chimiquement des parties endommagées ou défectueuses ; et enfin, à combiner les granules, par l'emploi d'un liant approprié et par la pression et la chaleur, sous une forme pratique pour l'utilisation comme produit industriel, exempt de défauts et d'interstices et sensiblement dépourvu de porosité.

Le liège est amené à la forme granulaire à l'aide d'un dispositif mécanique approprié et, dans la mise en pratique de cette invention, on utilise non seulement la matière ordinaire de rebut, mais aussi une très grande quantité de celle qui paraît généralement d'une qualité trop inférieure pour servir à un usage quelconque. Dès que le liège a été transformé en granules, on le soumet à un traitement ayant pour but d'enlever les parties défectueuses : à cet effet, on plonge le liège moulu dans de l'eau acidulée avec de l'acide sulfurique et, pour débarrasser plus sûrement chaque granule de liège de ses impuretés, on met une certaine quantité de produit moulu dans un récipient convenable en forme d'entonnoir, tel qu'on le voit en *a* dans le dessin ; l'extrémité élargie de cet entonnoir est fermée par un treillis métallique convenablement articulé pour permettre de remplir le récipient de liège moulu. Une poignée *c* fixée à l'entonnoir facilite la manipulation de ce dernier. Le récipient rempli de liège granulé est ensuite plongé dans une cuve contenant l'eau acidulée avec de l'acide sulfurique, après quoi le couvercle *b*, articulé à la partie étroite de l'entonnoir, est ouvert à l'aide de la tige *d* ; par suite de la différence de poids, les granules de liège remonteront alors par l'ouverture, tandis que les impuretés resteront au fond, puisqu'elles ne sont pas assez légères pour être entraînées à la surface. De cette façon, chaque granule est, en réalité, traité séparément lorsqu'il s'élève dans l'eau à travers les impuretés. Après ce traitement, les granules peuvent être recueillis et plongés pareillement dans d'autres liquides servant au blanchiment.

Ce dispositif n'est indiqué qu'à titre d'exemple, pour représenter simplement l'une des manières dont les granules peuvent être convenablement traités, et l'invention n'y est pas limitée. Quand le procédé doit être réalisé sur une plus grande échelle, on emploie

un appareil différent qui fonctionne suivant le même principe.

Dès que les granules de liège ont été purifiés et blanchis, on mélange avec ceux-ci une solution d'albumine. On met ensuite la matière dans des moules et on en réduit le volume par compression, après quoi les moules sont soumis à une température d'environ 100° C., à une chaleur humide, soit en les introduisant dans l'eau bouillante, soit en soumettant la matière à un jet de vapeur afin de coaguler l'albumine. Dès que cette opération est terminée, le moule est ouvert et, l'humidité ayant été retenue dans les pores du produit par l'action de la chaleur humide, l'albumine présente la texture d'une fibre très fine ; elle agit ainsi comme un agglutinant très efficace, permettant d'obtenir un produit qui possède une élasticité plus grande que celle du liège naturel lui-même, sans aucun des défauts de ce dernier. L'état humide du produit permet de le découper et de le manufacturer aussi facilement que la matière naturelle.

L'agglutinant étant, après la coagulation, inodore, insipide et insoluble, le nouveau produit obtenu peut s'appliquer aux mêmes usages que le liège naturel, attendu qu'il est pratiquement exempt de pores et forme un produit industriel ; par conséquent, il n'exige ni classification ni séparation, comme dans le cas du produit naturel, où une qualité supérieure de liège est exigée pour certains usages particuliers. De plus, l'aspect du produit est amélioré dans son ensemble, car celui-ci constitue un liège pur avec une addition insignifiante d'un agglutinant qui devient insoluble, et sa surface ne présente ni pores ni interstices ; la structure physique du produit reste toujours la même, et il se polit très facilement ; on réalise une grande économie dans la fabrication pour la raison que l'on peut utiliser une grande partie du liège actuellement mis de côté pour être vendu comme déchet.

Il est d'une très grande importance que la matière soit soumise à la chaleur humide, attendu que, si le produit était manufacturé à une température élevée et sèche, il serait d'une qualité trop inférieure pour l'usage auquel le liège est destiné.

Quand les granules de liège sont secs et durs, comme le cas se présente quelquefois quand le liège brut est de mauvaise qualité, on peut employer une substance quelconque pour les amollir, telle que la glycérine par exemple.

366.728. — **Procédé et appareil saturateur pour la stérilisation de l'eau par l'ozone.**

Par MARIUS OTTO

La présente invention a pour objet un procédé et un appareil pour la stérilisation des eaux par l'ozone, caractérisé en ce que le mélange intime d'eau et d'ozone peut s'effectuer sans qu'il soit nécessaire de faire subir à l'eau à traiter une surélévation préalable, ou sans lui imposer une perte de charge dans le cas où elle arriverait par simple gravité.

De plus, l'opération de stérilisation peut se faire sous pression en conservant à l'eau sa pression initiale, avec une perte de charge très réduite.

Le principe de la nouvelle méthode consiste à

mettre en contact l'eau et l'ozone dans un récipient fermé, appelé saturateur, garni intérieurement de matières inertes et animé ou non d'un mouvement de rotation.

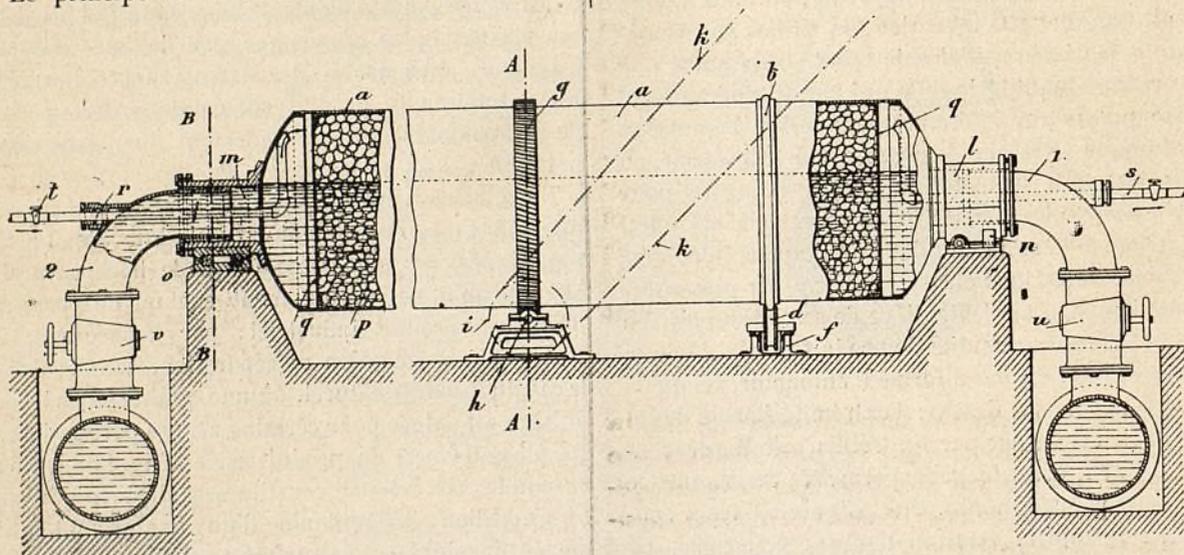
La stérilisation peut se faire par ce procédé en un point quelconque d'une canalisation où l'on intercalera le récipient saturateur.

Le dessin ci-joint représente, à titre d'exemple une forme d'exécution d'un récipient pour l'application du nouveau procédé.

La fig. 1 est une coupe-élévation longitudinale.

Ce modèle de saturateur est constitué par un cylindre en tôle *a* ou en toute autre matière, garni intérieurement d'un enduit protecteur.

Ce cylindre peut, par une ou plusieurs couronnes



*b*, rouler sur des galets *c, d, e* tournant dans un support *f*.

Une couronne *g*, à denture hélicoïdale, est fixée sur la partie médiane du cylindre *a* et reçoit son mouvement d'une vis sans fin *h*, recevant elle-même son mouvement par une transmission *i-k* la reliant à un moteur dynamo-électrique ou autre.

L'eau à traiter arrive dans le corps cylindrique et en sort respectivement par deux larges tubulures *l, m* munies d'un presse-étoupe et formant des tourillons creux portés par les paliers *n* et *o*. Les tubulures d'entrée et de sortie d'eau *1* et *2* pénètrent dans ces tourillons à travers les presse-étoupes.

Les matières inertes *p*, introduites par un orifice ménagé à la périphérie du cylindre, sont retenues entre deux cloisons perforées *q*. L'ozone arrive et sort respectivement par deux canalisations *r, s* munies chacune d'une vanne de réglage *t*.

L'admission de l'ozone peut se faire par un simple conduit relié à un ozoneur directement ou par l'intermédiaire d'un éjecteur ou d'une pompe à air.

Les extrémités des canalisations *r, s* sont relevées comme l'indique le dessin, de manière que leurs orifices débouchent au-dessus du niveau de l'eau dans le cylindre. Deux vannes *u, v*, complètent l'ensemble du système et permettent d'effectuer le réglage du courant d'eau à stériliser, ou, s'il y a lieu, lorsque plusieurs appareils fonctionnent ensemble, d'isoler l'un quelconque d'entre eux.

Pour faire fonctionner l'appareil, on règle les vannes de manière que le cylindre soit aux deux tiers plein d'eau; on remplace ensuite l'air restant dans la partie supérieure du cylindre par de l'air ozoné, et cela par simple déplacement. On imprime alors au cylindre un mouvement de rotation lent. On maintient le courant d'eau et le courant d'air ozoné cir-

culant soit dans le même sens soit en sens contraire; par suite du mouvement de rotation, un brassage intime a lieu à l'intérieur du cylindre. L'eau déplace l'atmosphère d'air ozoné contenue dans l'intervalle des matières inertes; l'eau qui ruisselle sur ces dernières se sature d'ozone et se mélange ensuite à l'eau non ozonée. Finalement, le liquide qui s'échappe de l'appareil est complètement stérilisé.

Si l'on opère sous pression, la dissolution de l'ozone est facilitée.

En faisant arriver l'ozone à la partie inférieure du cylindre par un faux fond perforé, on peut se dispenser d'imprimer à l'appareil un mouvement de rotation.

On réalise ainsi une certaine économie de force motrice: mais le brassage est moins intime. Les bulles d'air ozoné sont divisées par les cailloux qui, dans ce cas, emplissent seulement les deux tiers du cylindre. Le récipient étant fixe peut être fait entièrement en ciment armé ou en tous autres matériaux.

L'ozone est recueilli à la partie supérieure de l'appareil saturateur, laquelle est munie d'une tubulure d'échappement et se comporte comme une cloche de décantation.

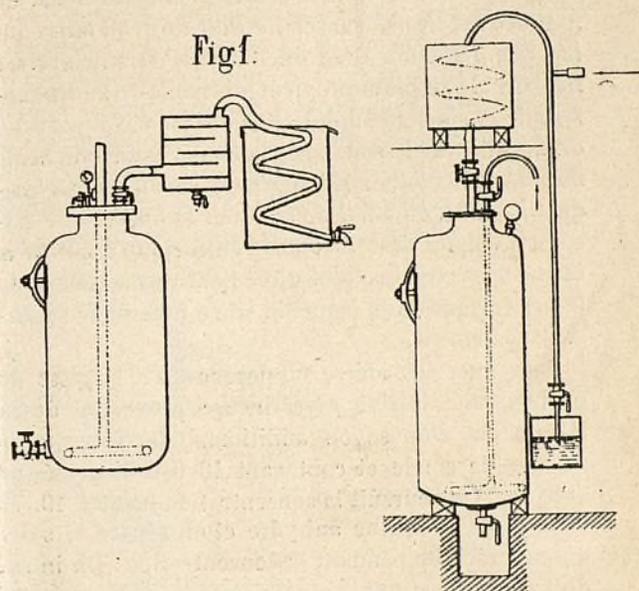
La forme et les dimensions du saturateur peuvent varier selon les besoins et les circonstances.

### 367.752. — Procédé et appareil pour la rectification des glycérines brutes de toute provenance et des lessives glycérineuses et le traitement des sous-produits de distillerie.

Par M. Louis RIVIÈRE résidant en France.

La rectification ou purification des glycérines brutes très impures de savonnerie ou des lessives glycérineuses, et celles des glycérines plus impures encore que l'on peut extraire des sous-produits de distillerie (vinasses) a pu être obtenue par l'acide hydrofluosilicique jusqu'à précipitation des 7/8 environ des impuretés animales, sans préjudice d'une notable diminution de la proportion des impuretés organiques. C'est ainsi que des glycérines brutes de savonnerie contenant 9,16 0/0 d'impuretés minérales et 2,50 0/0 d'impuretés organiques ont été réduites après le traitement, les premières à 1,26 0/0 et les secondes de 1,80 0/0. Mais les glycérines de savonnerie, qui contiennent surtout du chlorure de sodium en dissolution peuvent conserver, après le traitement, une certaine proportion d'acide chlorhydrique libre déplacé par l'acide hydrofluosilicique.

On peut éviter cet inconvénient en substituant à l'acide hydrofluosilicique le fluosilicate de plomb soluble. Autrement, l'acide chlorhydrique libre s'élimine difficilement, en totalité même lorsque l'on opère la concentration sous pression réduite après étherification par l'alcool éthylique.



La présente invention a pour objet un perfectionnement très important apporté au procédé de traitement des glycérines brutes et des lessives glycérineuses par l'acide hydrofluosilicique en ce sens qu'il permet d'éliminer l'acide chlorhydrique provenant de la décomposition du chlorure de sodium. Il est basé sur l'emploi de l'autoclave. A cet effet, on a recours à l'un des moyens suivants:

1° Le liquide glycérineux étant séparé du fluosilicate de soude par filtration ou décantation est chauffé en autoclave jusqu'à une température supérieure au point d'ébullition de l'hydrate  $\text{HCl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (110). Le mélange de vapeur d'eau et d' $\text{HCl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  s'échappe à la partie supérieure de l'autoclave et avant de se répandre dans l'atmosphère ou de se condenser dans un dispositif *ad hoc* traverse un récipient contenant de la chaux éteinte et déposée dans des boîtes plates perforées disposées en chicanes. L'acide chlorhydrique est retenu par la chaux et la vapeur d'eau se condense dans l'atmosphère ou mieux dans un réfrigérant faisant suite au récipient à chicanes fig. 1;

2° On sature l'acide chlorhydrique par l'alcool éthylique dans l'autoclave et l'on distille les produits étherifiés:

3° On substitue le fluosilicate de plomb à l'acide

hydrofluosilicique, on précipite ainsi les deux éléments du chlorure de sodium, on sépare le chlorure plombique par décantation ou filtration, on lave ce précipité et on le traite de la façon suivante pour régénérer le fluosilicate de plomb soluble : Le chlorure plombique est décomposé par l'acide fluorhydrique qui donne du fluorure de plomb insoluble. Ce fluorure est transformé en fluosilicate de plomb soluble par digestion avec du fluorure de silicium. Ce fluorure de silicium provient lui-même de la dissolution de la silice précipitée lors de la décomposition du fluosilicate de soude par la chaux pour obtenir le fluorure de calcium qui régénère l'acide fluorhydrique. Il suffit, en effet, de chauffer le fluorure de calcium précipité avec de l'acide sulfurique à 50° B, et même le cas échéant plus dilué pour régénérer l'acide fluorhydrique dans lequel la silice précipitée se dissout facilement.

Pour fixer les idées, supposons qu'il s'agisse de purifier une lessive glycérineuse provenant de la fabrication d'un savon additionné de résine et de silicate de soude et contenant 40 0/0 de glycérine anhydre. On poursuit la concentration jusqu'à 70, 75 environ de glycérine anhydre et on sépare le salin qui se précipite pendant la concentration. On introduit ensuite ce liquide glycérineux impur dans l'autoclave, on y ajoute quelques centièmes de chaux et l'on chauffe, en portant la pression à 3 kilogrammes environ. On maintient la pression tout en faisant barboter un peu de vapeur de façon à brasser continuellement le mélange. Dans ces conditions, il se dégage un peu d'ammoniaque provenant de l'action de la chaux sur diverses matières organiques azotées contenues dans les corps gras soumis à la saponification. On peut recueillir cette ammoniaque dans de l'eau acidulée après condensation au moyen d'un réfrigérant, de la vapeur d'eau qui sort de l'autoclave en même temps qu'elle (fig. 2). La chaux agit en outre pour caustifier les carbonates alcalins et divers sels sodiques en dissolution, à l'exception du chlorure de sodium. Elle précipite à l'état de savon calcaire la résine ainsi que les acides gras des savons qui peuvent être en dissolution dans les lessives glycérineuses et décompose en outre le silicate de soude. On sépare le précipité et l'on précipite par CO<sup>2</sup> la chaux dissoute dans le liquide glycérineux au cours de l'opération précédente. Le filtrat alcalin est additionné d'une quantité d'acide hydrofluosilicique équivalente à la soude libre. Quant au NaCl, après l'avoir dosé dans ce filtrat, on le précipite par une quantité équivalente de fluosilicate de plomb qui fixe

à la fois le chlore et le sodium à l'état insoluble ou à peu près. Le précipité mélangé de fluosilicate de soude (provenant tant de la soude caustique que du NaCl) et de chlorure de plomb est ensuite séparé par décantation ou filtre-pression, puis lavé. Il est ensuite centrifugé en présence de l'eau pour séparer le chlorure de plomb du fluosilicate de soude. Ces deux sels sont utilisés pour la fabrication du carbonate sodique extrait en réalité pour la majeure partie du chlorure de sodium, et pour la régénération de l'acide hydrofluosilicique.

*Fabrication du carbonate sodique.* — A cet effet, le fluosilicate de soude est traité en autoclave par une quantité de chaux suffisante pour faire passer tout le fluor à l'état de fluorure de calcium. La soude passe à l'état de silicate sodique, que l'on décompose par CO<sup>2</sup>. On sépare le carbonate sodique de la silice précipitée, celle-ci est mise en digestion dans l'acide fluorhydrique à 28 0/0, se dissout très facilement et donne de l'acide hydrofluosilicique, en présence d'une quantité suffisante d'acide fluorhydrique, ou du fluosilicate de plomb en remplaçant l'excès d'acide fluorhydrique par le fluorure de plomb. Celui-ci est obtenu par la digestion dans l'acide fluorhydrique du chlorure de plomb précipité provenant de la précipitation du NaCl par le fluosilicate de plomb. Le fluorure de plomb insoluble est séparé de la dissolution d'acide chlorhydrique lavé, puis mis en digestion avec l'acide fluorhydrique en présence de la silice précipitée.

On peut donc ainsi régénérer les deux réactifs qui précipitent, au cours de l'opération suivante, la soude libre et le chlorure de sodium, à savoir l'acide hydrofluosilicique et le fluosilicate de plomb. La dissolution du carbonate sodique est ensuite concentrée pour obtenir des cristaux.

Mais le traitement précédemment décrit n'est pas seulement applicable aux liquides glycérineux provenant de la saponification des corps neutres, il l'est aussi à ceux qui proviennent de la fermentation alcoolique, tels que les vinasses de distillerie. Ces vinasses sont chauffées en autoclave avec de la chaux qui caustifie la potasse et dégage de l'ammoniaque que l'on recueille dans de l'eau acidulée. La potasse est ensuite précipitée par l'acide hydrofluosilicique. Le fluosilicate de potasse est traité par la chaux en autoclave pour obtenir du silicate de potasse et du fluorure de calcium. Ce dernier régénère l'acide fluorhydrique tandis que la silice du silicate de potasse est précipitée par l'acide carbonique. On régénère donc aussi l'acide hydrofluosilicique en même temps

que l'on fabrique du carbonate de potasse, que l'on extrait par condensation de sa dissolution. Les vinasses dont on a séparé l'ammoniaque et la potasse sont ensuite évaporées lorsqu'elles ne sont pas trop diluées, pour en extraire une glycérine impure, contenant encore des matières minérales et toutes les matières organiques qui n'ont pas pu être éliminées.

Lorsqu'on traite des vinasses de vin par ce procédé, l'acide tartrique se trouve déplacé par l'acide hydrofluosilicique et non plus par l'acide sulfurique. On évite ainsi l'altération d'une partie de l'acide tartrique par l'action de l'acide sulfurique et à une température élevée. Le fluosilicate de potasse est ensuite transformé en carbonate potassique.

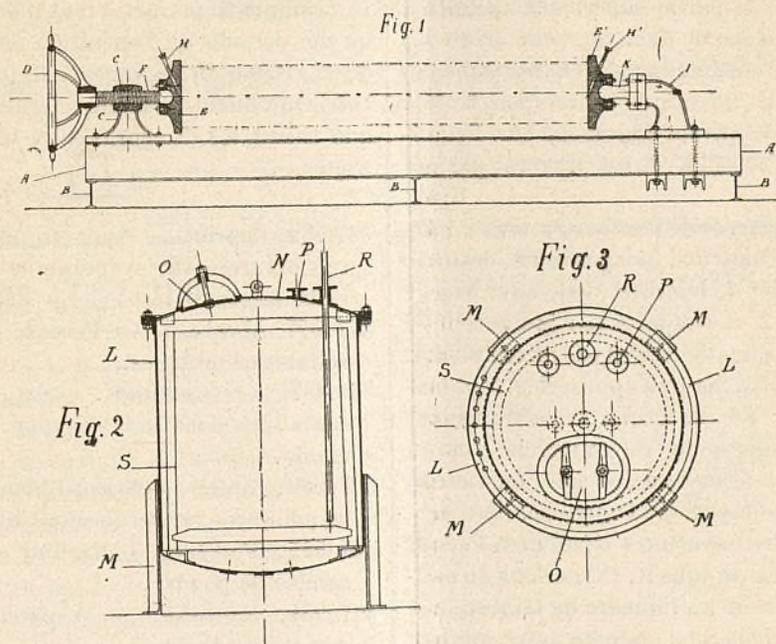
### 267.059. — Procédé et appareil pour la coloration ou la teinture des bois

Par M. MAURICE SCHMIDT.

La présente invention est relative à un procédé et un appareil pour la coloration ou la teinture des bois de toutes qualités, densités et dimensions.

Les procédés et appareils usités généralement, comportent de nombreux inconvénients tant au point de vue de leur utilisation, peu rapide et difficile, qu'à celui de la détérioration plus ou moins prompte des parties métalliques par les acides et liqueurs de teinture. En outre la teinture ou la coloration obtenue n'offrent pas toujours l'uniformité nécessaire.

Le procédé et l'appareil, faisant l'objet de la pré-



sente invention, suppriment non seulement ces inconvénients, mais permettent encore un maniement facile de l'outillage et une main d'œuvre très restreinte; le processus de coloration peut être réglé chaque fois selon l'essence et la qualité des bois à traiter et donne des résultats satisfaisants.

Le dessin ci-annexé représente, à titre d'exemple, une des formes d'exécution de l'appareil faisant l'objet de l'invention, dont les dimensions et l'aspect extérieur peuvent d'ailleurs varier. Cet appareil se compose de deux parties distinctes, à savoir: le dispositif de serrage et de fixation des plots de bois à traiter et le récipient destiné à recevoir les liqueurs de teinture; ces deux parties sont reliées l'une à l'au-

tre par une conduite souple en caoutchouc ou toute autre matière appropriée.

La figure 1 représente le dispositif de serrage et de fixation des plots de bois, composé essentiellement d'un soubassement en fer A reposant sur le sol au moyen de plusieurs fers spéciaux B. Sur l'une des extrémités de ce soubassement A est fixé, de manière appropriée, le dispositif de serrage principal, composé d'un support C traversé, à sa partie supérieure, horizontalement, par un pas de vis. Dans ce pas de vis est engagé un arbre fileté F, en acier par exemple, qui porte à une extrémité un volant de serrage D; l'autre extrémité, convenablement arrondie, s'enchâsse dans un tampon de serrage auquel elle

assure toute liberté de pivotement. Ce tampon de serrage est constitué par une couronne en fonte, par exemple munie d'une plaque, plus grande, en fonte aussi. Le calfeutrage entre la grande plaque et le plot de bois se fait au moyen de ficelles en caoutchouc. L'évidement central dans lequel s'enclasse l'extrémité arrondie de l'arbre fileté F, traverse la couronne de fonte et une partie seulement de la plaque en fonte. Cette dernière est traversée, en outre, par un tube H dont l'extrémité intérieure vient déboucher au centre de ladite plaque et dont l'extrémité extérieure porte un pas de vis.

Le dispositif de serrage secondaire est fixé, vis à vis du dispositif de serrage principal, à l'autre extrémité du soubassement A. Il est composé également d'un support I dont la partie supérieure, inclinée à 45° porte, convenablement fixé, un petit arbre K; l'extrémité arrondie de celui-ci s'enclasse dans un tampon de serrage E', identique au tampon E déjà décrit. Le tampon E' pivote librement sur l'extrémité arrondie de l'arbre K et est traversé par un tube.

L'appareil de serrage et de fixation du bois à traiter est complété par une cuve indépendante, destinée à recevoir les liqueurs de teinture. Cette cuve, représentée par la figure 2 en coupe et par la figure 3 en plan, est constituée essentiellement par un récipient L en fonte, ou toute autre matière appropriée, reposant sur des supports M; elle est fermée hermétiquement et porte à sa base supérieure un couvercle N muni d'une ouverture O, à fermeture spéciale, en vue du chargement et du nettoyage de l'appareil, d'un certain nombre de petites ouvertures circulaires P, dont l'une donne passage à un tube R. L'intérieur du récipient, destiné à recevoir les liqueurs de teinture, est muni d'une cuve en bois S ou en toute autre matière résistante à l'action corrosive de ces liqueurs. L'extrémité intérieure du tube R arrive presque au fond de la cuve en bois S, tandis que son autre extrémité, dépassant le couvercle N peut être reliée par une conduite souple, en caoutchouc par exemple, aux tubes H ou H' de l'un ou l'autre des tampons de serrage E ou E'.

L'appareil étant ainsi décrit, voici le fonctionnement du procédé spécial auquel il donne lieu.

Le bois à traiter est fixé entre les tampons de serrage E et E' qui s'adaptent, grâce à leur pivotement et à la matière élastique (ficelles) interposée, à toute surface même inclinée. Le volant D permet un serrage très énergique et maintient le bois dans une position horizontale. La cuve S ayant été remplie de

liqueur de teinture et, après fermeture hermétique du récipient L, on fait arriver par l'ouverture N de l'air comprimé à plus ou moins grande pression. Cet air comprimé chasse la liqueur de teinture dans le tube R et de là, par un conduit souple (non représenté au dessin ci-annexé) dans le tube H, par exemple, où elle arrive contre le bois à colorer et le traverse plus ou moins rapidement, selon la pression. L'excédent de la liqueur de teinture ressort ensuite par le tube H' et est recueilli dans un récipient approprié. L'opération terminée dans un sens, peut de suite être recommencée en sens contraire, en mettant la cuve à liqueur de teinture en relation avec le tube H'.

L'augmentation ou la diminution de la pression de l'air comprimé permet à tout moment et à n'importe qu'elle période de l'opération un réglage approprié de la vitesse de la liqueur de teinture à travers le bois. On obtient ainsi une coloration parfaite, quelles que soient les dimensions et les qualités des bois traités.

- 367.762. Deprin. — Appareil pour l'extraction des sels naturels par évaporation à bain marie des eaux minérales.
- 367.947. Abraham. — Procédé de fabrication de sulfates métalliques.
- 368.037. Herrenschmidt. — Suppression des oxydes cristallisés dans la fabrication des oxydes d'antimoine.
- 367.989. Guittet. — Siccatif blanc pour faire sécher les peintures, les vernis et les huiles.
- 367.945. Powder. — Machine pour découper les bandes de poudre.
- 367.954. Nantiska. — Appareil électrique pour explosion de mines.
- 368.083. Genevois. — Protecteur de savons de tous genres.
- 367.926. Kenzie. — Procédé et appareil pour l'extraction de la térébenthine et d'autres produits du bois.
- 368.004. Bâthisy. — Celluloïd sans camphre et inflammable.
- 368.053. Auker. — Perfectionnements aux joints pour filtres.
- 367.947. Dufour. — Nouveau procédé de décoloration des extraits tanniques.

Le directeur-gérant : Bernard TIGNOL

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET C<sup>ie</sup>.