

CHRONIQUE

Contribution à l'étude de la Métallurgie du Zinc

par M. LEMARCHANDS

Revue de Métallurgie, décembre 1920.

INTRODUCTION

Ayant constaté que, jusqu'à présent, on semble s'être peu préoccupé de savoir quelles sont les réactions fondamentales de la métallurgie du zinc, l'auteur de cet important mémoire s'est proposé de combler une lacune, en exposant le côté chimique de cette question et en discutant les résultats de ses recherches personnelles.

PREMIÈRE PARTIE

CHAP. I. — **Extraction du zinc de l'oxyde de zinc.**

L'équation du principe $ZnO + C = Zn + CO$, qui est cependant admise généralement, est difficile à expliquer, puisque l'oxyde de zinc et le carbone ne sont fusibles, ni l'un ni l'autre, et qu'ils ne sont même pas mélangés intimement.

M. Lemarchands passe d'abord en revue les expériences faites précédemment et les théories proposées, en vue d'élucider ce problème :

a) *Expériences et déduction d'Henri Sainte-Claire Deville.*

En 1855, Henri Sainte-Claire Deville croyait pouvoir conclure de ses expériences, que l'oxyde de carbone ne réduisait pas l'oxyde de zinc. Il admettait que celui-ci étant volatil, pouvait être réduit par le carbone solide.

b) *Expériences de Rivot et de Sainte-Claire Deville.*

Ces deux savants ayant étudié en même temps, l'action de l'hydrogène sur l'oxyde de zinc, obtinrent des résultats en apparence contradictoires, parce qu'ils utilisèrent des courants gazeux de vitesses très différentes.

Dans le courant assez lent, employé par Deville, les vapeurs de zinc se réoxydaient dans les parties moins chaudes de l'appareil, suivant la réaction $Zn + H^2O = ZnO + H^2$, ce qui avait fait croire à cet expérimentateur, que l'oxyde de zinc se volatilisait. Au contraire, dans l'expérience de Rivot, l'eau et la vapeur de zinc arrivaient rapidement dans des régions froides et s'y condensaient sans se combiner.

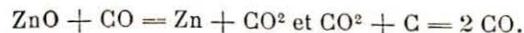
c) *Conséquences de ces expériences.*

Des faits ainsi constatés, on déduisit que la réaction de réduction de l'oxyde de zinc par l'hydrogène doit être réversible et que, par analogie, il en est de même de la réaction



Il fut alors admis par les chimistes métallurgistes, que dans les fours à zinc, la réduction de l'oxyde de zinc n'est pas due au carbone seul, mais surtout à l'oxyde de carbone, au contact de l'excès de charbon contenu dans les charges.

Dans ces conditions, l'équation fondamentale $ZnO + C = Zn + CO$ ne serait que le résultat final des deux réactions intermédiaires:

d) *Expériences de Lencauchez.*

En 1877, ce métallurgiste a publié, dans le Bulletin de la Société des Ingénieurs Civils, un important mémoire consacré surtout aux phénomènes du haut fourneau. Les expériences qu'il y rapporte, ont démontré :

1° Que l'oxyde de carbone réduit l'oxyde de zinc, à une température voisine de 1200° ;

2° Que l'anhydride carbonique oxyde le zinc, à toutes les températures, depuis 400°, ce qui confirme la réversibilité de la réaction du paragraphe c.

e) *Expériences de Boudouard.*

Dans une thèse de doctorat publiée en 1901, dans le tome XXV du Bulletin de la Société Chimique, M. Boudouard a étudié notamment, l'intervention de la réaction d'équilibre $CO^2 + C = 2 CO$, dans la réduction de l'oxyde de zinc par le carbone.

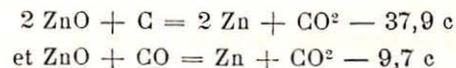
Il a constaté que cette réduction débute entre 1125 et 1150° ; à cette température, l'analyse du mélange gazeux en équilibre a donné $CO^2 : 1 \%$ et $CO : 99 \%$.

Ces teneurs correspondant bien à celles qu'indique l'étude de la réaction de l'anhydride carbonique et du carbone, Boudouard en a conclu que celui-ci n'agit pas directement sur l'oxyde de zinc.

f) *Conceptions actuelles.*

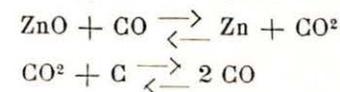
L'auteur cite dans ce paragraphe, l'opinion de Lodin, pour lequel il n'était pas douteux que, dans les fours à zinc, la réduction est due presque exclusivement à l'oxyde de carbone. Il montre que Schnabel et Prost sont du même avis; qu'ils admettent qu'un excès de carbone est indispensable pour éviter la présence de CO^2 et qu'ils pensent qu'un mélange très intime de l'oxyde de zinc avec le charbon n'est pas nécessaire.

Il cite encore l'avis de Ditte, suivant lequel on pourrait avoir, au rouge vif, les réactions :



Toutefois, la dissociation de l'anhydride carbonique et la formation de l'oxyde de carbone rendraient seule possible la seconde réaction.

Enfin, d'après MM. Demenge et Maneuvrier, (Congrès général du génie civil, mars 1918) les réactions de la métallurgie du zinc sont les suivantes : $ZnO + C = Zn + CO$



Les deux dernières étant réversibles, la réduction s'arrête lorsque la proportion de CO^2 dépasse une certaine limite, atteinte d'autant plus vite que la température est plus basse.

Etude de la réaction de réduction

a) *Température de réduction* (point de transformation).

Dans son traité de métallurgie, p. 15, Lodin dit que la température à laquelle commence l'action du carbone sur l'oxyde de zinc n'a pas encore été déterminée, mais que cette action ne devient réellement intense que vers 1000°; plus loin, il donne comme point de transformation 910°, température admise aussi par R. C. Schnepphaus. Hempel a constaté que la réduction de l'oxyde de zinc commence au-dessous du point d'ébullition du métal (920°); E. Prost indique 1075°; Boudouard, 1125 à 1150°; Richards, 1033°; et Johnson, 1022 à 1120°; ce dernier a traité par divers réducteurs, charbon de bois, coke ou graphite, des oxydes de zinc chimiquement purs et différentes variétés de minerais grillés.

La température la plus basse observée par Johnson, soit 1022°, a été obtenue en réduisant de l'oxyde de zinc chimiquement pur, par du charbon de bois calciné à 1100°; la plus haute soit 1120°, en traitant par du graphite, un minerai du Colorado.

b) *Effet thermique.*

D'après Richards, la réaction $ZnO + C = Zn + CO$ demande pour s'effectuer, 82.429 p. c., à la température de 1033°.

CHAP. II — Condensation des vapeurs de zinc

La condensation des vapeurs de zinc, dans une atmosphère riche en oxyde de carbone, constitue la plus grosse difficulté de la métallurgie du zinc, parce qu'il se produit toujours une certaine quantité de poudre impalpable (blue powder), formée de particules métalliques très tenues, recouvertes d'oxyde de zinc, qu'il est nécessaire de soumettre à une nouvelle distillation.

A propos de cette difficulté, à laquelle on se heurte dans tous les essais de fours électriques, l'auteur cite : un essai industriel d'électro-métallurgie du zinc, par E. F. Côte (1908) Société d'Agriculture, Science et Industrie de Lyon pp. 23 à 30 et divers articles publiés dans les tomes IX, X, XI et XII de « Metallurgical and Chemical Engineering », par Weeks, Ingalls, Louvrier, Clerc, Peterson, Dorsey Lyon et R. Keeney.

Il étudie ensuite les causes de la formation de la poudre de zinc.

1° — Causes physiques

A. *Température.*

Elle peut intervenir par une chute brusque de la température dans l'appareil condenseur, par un mauvais réglage de cette température, au sujet de laquelle les renseignements publiés sont d'ailleurs très peu concordants et enfin, par une surchauffe des vapeurs de zinc.

La température de condensation la plus favorable serait : de 415 à 550°, pour Schnabel, qui cite Lynen; de moins de 470°, d'après Hempel; tandis que cette température doit être comprise entre 500 et 700°, d'après M. Côte; que Louvrier indique 600 à 700°; Snyder 450 à 850°; que Peter Peterson resserre cet intervalle entre 820 et 920° et que Léon Guillet pense que la température optima de condensation doit osciller entre 425 et 500°.

B. *Pression*

Un accroissement de pression favoriserait la condensation, d'après Richards qui estime qu'à 1300°, la liquéfaction se ferait sous quatorze atmosphères, sans distillation.

C. *Vitesse des gaz.*

Tous les auteurs cités par M. Lemarchands, admettent que la condensation doit se faire dans des conditions de vitesse bien définies. Richards pense même que la quantité de vapeurs échappant à la condensation, est une fonction du cube de la vitesse du courant gazeux dans les condenseurs. D'autres appréhendent surtout le manque de régularité du dégagement gazeux et notamment les pulsations produites par le chauffage au moyen de l'arc électrique.

D. *Concentration des vapeurs de zinc dans le mélange gazeux.*

Une trop grande dilution empêche la condensation des vapeurs de zinc. D'après Côte, le volume de l'oxyde de carbone, qui se dégage des tubes ou des mouffles, peut atteindre 1400 litres par kilog de zinc à liquéfier.

Pour éviter les difficultés du procédé actuel, comportant la condensation du zinc dans un volumineux courant d'oxyde de carbone, M^{rs} Côte et Pierron préconisent l'emploi d'un procédé électro-thermique nouveau. Reprenant une idée de Darmstätter, ils proposent de faire réagir l'un sur l'autre, le fer et la blende en fusion. On obtiendrait ainsi des vapeurs métalliques, non diluées par un gaz susceptible de les entraîner hors des condenseurs.

E. *Arc électrique.*

Certains auteurs reprochent, avec raison, au chauffage par l'arc électrique, de provoquer l'irrégularité du débit des vapeurs de zinc, de les surchauffer et de donner au bain de fusion une température trop élevée, pouvant volatiliser 10 p. c. d'impuretés.

F. *Action mécanique des impuretés.*

D'après des expériences inédites de M. Pierron, les impuretés volatilisées par l'arc électrique se condensent en poussières très tenues; elles peuvent alors servir de noyaux de condensation et favorisent ainsi la formation de la « blue powder ».

G. *Surfaces condensantes.*

Bien que cette question ait été peu étudiée, il n'est pas douteux qu'elle est importante. La pratique métallurgique montre qu'un bain de zinc fondu donne d'excellents résultats. Certains inventeurs ont utilisé une colonne de coke chauffée par résistance. Snyder et Lodin indiquent que, dans les fours à zinc, la quantité de métal condensée par décimètre carré et par heure, est habituellement de 40 grammes. Le four électrique exigerait d'après M. Côte, des condenseurs de grandes dimensions.

2° — Causes chimiques

A. *Action de l'anhydride carbonique.*

La plupart des auteurs indiquent que la présence de ce gaz oxydant provoque la formation de la poussière de zinc.

B. *Action de l'air.*

Côte, Louvrier, Ingalls, Dorsey et Keeney admettent l'importance de l'action de l'air, tandis que Clerc la considère comme minime.

C. *Action de la Silice et de l'anhydride sulfureux.*

Dorsey Lyon et Keeney pensent que la silice, volatilisée en même temps que le zinc, favorise la formation de la poudre. Johnson voit dans l'anhydride sulfureux, une autre cause de cette formation.

D. *Action de la vapeur d'eau.*

M. Côte considère cette action comme une cause déterminante de la même formation.

E. *Action de l'oxyde de carbone.*

Lodin, Schnabel et Prost indiquent que l'oxyde de carbone est sans action sur le zinc, à toutes les températures. Cependant, M^{rs} Côte et Pierron ont rapporté à l'action de cet oxyde, la difficulté qu'ils ont constatée, de la condensation des vapeurs de zinc.

Sous leur direction, des expériences ont été exécutées par M. J. Roux, dans leur station d'études d'Ugines.

DEUXIÈME PARTIE

EXPÉRIENCES PERSONNELLES

Dans la deuxième partie de son mémoire, l'auteur expose les expériences qu'il a faites, pour vérifier les données acquises et pour chercher à les étendre. Il en discute les résultats et formule les conclusions à en tirer.

Il a étudié successivement :

- 1° L'action de C sur ZnO, dans une atmosphère d'azote pur;
- 2° L'action de CO sur Zn;
- 3° L'action de CO sur ZnO.

CHAP. I. — Etude de l'action du carbone sur l'oxyde de zinc.

Appareil. — Le mélange étudié, contenu dans une nacelle en porcelaine, était introduit dans un tube de quartz, chauffé électriquement par une résistance, qui fut d'abord de l'antracite dégazé, puis du nichrome en ruban.

Dans ce tube, on faisait passer un courant d'azote pur, préalablement jaugé dans un tube de Liebig, contenant de l'acide sulfurique concentré, puis desséché sur de la potasse caustique fondue.

Après son passage dans le tube de quartz, ce courant gazeux était mesuré dans un flacon compte-bulles, à acide sulfurique concentré. Il traversait ensuite : des tubes à potasse caustique, capables d'absorber l'anhydride carbonique; un tube rempli d'oxyde cuivrique préalablement calciné, pour oxyder CO; de nouveaux tubes d'absorption à potasse caustique; un flacon laveur à acide sulfurique et un aspirateur.

Opération. — L'appareil était soigneusement desséché, par le passage d'environ 10 litres d'air sec, tandis que le tube de quartz était porté progressivement à la température de 1000 à 1100°. Puis on laissait refroidir ce tube, jusqu'à 300°, et on y introduisait ensuite, la nacelle contenant les réactifs; la soudure d'un pyromètre était amenée presque au contact de ceux-ci; enfin, après avoir vérifié soigneusement l'étanchéité de l'appareil, on réglait la pression intérieure pour qu'elle soit égale à la pression atmosphérique, au moyen d'un flacon de Mariotte précédant le réservoir d'azote et de l'aspirateur déjà mentionné.

Pour chaque expérience, les constatations faites comportaient : l'observation de la température et de la vitesse du courant gazeux, vitesse évaluée au moyen des flacons comptes-bulles; la pesée de la nacelle, avant et après la réaction, puis après la combustion du résidu de carbone, dans un courant d'oxygène à 600°; la pesée des tubes d'absorption à potasse caustique, avant et après la réaction.

Produits employés. — L'oxyde de zinc a été obtenu, soit par la calcination du nitrate chimiquement pur, soit par la calcination du carbonate obtenu par précipitation du sulfate de zinc pur, par le carbonate de soude chimiquement pur. Ainsi préparé, cet oxyde ne contenait que quelques centièmes p. c. d'impuretés.

Le graphite était purifié par une ou deux fusions avec de la potasse, suivies d'un lavage à l'acide chlorhydrique.

Analysé par combustion dans l'oxygène pur, à 600°, il a donné des teneurs en carbone de 99.21 à 99.60 p. c.

Appareils de mesure. — Le pyromètre, formé par une soudure thermo électrique Lechatelier, Pt — Pt Rh, a été étalonné aux températures de fusion du zinc : 419°,5; d'ébullition du zinc : 918° — 0.12 p.; de fusion de l'aluminium : 658°; et de fusion réductrice du cuivre : 1083°.

Les essais d'étalonnage aux températures plus élevées, de la fusion du nickel et de l'ébullition du plomb (1525° sous la pression de 750^{mm}) ont échoué.

Résultats obtenus. — Ces résultats se rapportent à 9 expériences distinctes; ils sont donnés dans des tableaux et des diagrammes fournissant, notamment, les indications suivantes :

Diagrammes des fig. 2 à 10. Ces diagrammes montrent, pour chacune des expériences, les variations de la température et de la vitesse du dégagement gazeux, en fonction du temps.

Tableau IV. Il indique :

- 1° La température du commencement de la réaction, révélé par le début du dégagement gazeux;
- 2° Le nombre d'atomes de carbone ayant réduit une molécule d'oxyde de zinc;
- 3° La durée de la réaction.

Tableau V. L'auteur y renseigne les quantités d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique produites par la réaction.

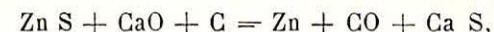
Tableau VI. Il donne tous les détails relatifs aux quantités de réactifs mis en œuvre et à leur utilisation.

La discussion de ces résultats, qui forme l'objet des derniers chapitres du mémoire de M. Lemarchands, nous dispense de les faire connaître ici plus longuement.

CHAP. II. Étude de la réaction $Zn + CO$.

Examen préalable de la réaction.

Dans le condenseur d'un four électro-thermique Côte-Pierron, ayant servi à fabriquer du zinc, d'après la formule



l'auteur a trouvé un dépôt charbonneux assez abondant.

Il a constaté que la poussière de zinc contient les produits de la réaction $Zn + CO = ZnO + C$.

Enfin, il reproduit les six analyses de poussières de zinc, publiées en 1901, par Ad. Firket, dans les « Annales des Mines de Belgique », analyses d'où il résulte que ces poussières contiennent de 6.60 à 12.66 p. c. de ZnO et de 0.50 à 4.10 p. c. de C.

Les métallurgistes admettent que ce carbone a été transporté mécaniquement par les gaz; la même explication a été donnée par Berzélius, de la présence du carbone qu'il a constatée dans du zinc obtenu par réduction d'oxyde pur par le charbon de sucre ou le noir de fumée.

De plus, la thermo chimie indique la possibilité de la réaction exothermique $Zn + CO = ZnO + C$, qui rappelle l'action de l'oxyde de carbone sur le potassium, l'aluminium, le magnésium et le manganèse.

C'est pourquoi, M. Lemarchands s'est proposé d'étudier expérimentalement cette réaction.

Action de CO sur Zn.

Dans une première expérience qualitative, un tube de verre de 24 millimètres de diamètre intérieur fut chauffé jusqu'à la température de ramollissement du verre (650 à 700°).

La vitesse du courant d'oxyde de carbone pur traversant ce tube, était de deux bulles à la seconde. Après deux heures de marche, l'opération fut arrêtée et on retira du tube 0.079 gr. de carbone.

Lors d'un second essai, d'une durée de 3 h. 15, la température fut maintenue un peu en dessous du point de fusion du zinc et on fit passer, sur 20 grammes de zinc, environ 2 litres d'oxyde de carbone.

Après cet essai, la nacelle contenant le zinc présentait (sur ses parois intérieures), de petits globules de zinc et un dépôt charbonneux insoluble dans l'acide chlorhydrique. Le zinc utilisé n'avait été que partiellement fondu; mais il était terni et recouvert d'une couche de carbone; enfin, l'examen au microscope a permis d'apercevoir, sur ce zinc, des aiguilles fines et brillantes de ZnO.

Ayant ainsi démontré la réalité de la réaction étudiée, l'auteur a effectué onze expériences nouvelles, dans un tube de quartz, chauffé électriquement à différentes températures. Les conditions de ces expériences et les observations auxquelles elles ont donné lieu, sont consignées dans le tableau VII du mémoire de M. Lemarchands.

Bien que la réalité de l'action de l'oxyde de carbone sur le zinc ne soit pas niable, spécialement entre 600 et 850°, les quantités de carbone produites sont minimales, à cause des réactions secondaires $ZnO + CO = Zn + CO_2$ et $CO_2 + C = 2 CO$.

La production de l'anhydride carbonique a d'ailleurs été décelée par l'eau de chaux, notamment lors des expériences n^{os} 4 et 7 du tableau VII.

CHAP. III. — Etude de la réaction $ZnO + CO$

Après avoir rappelé les résultats d'expériences et les opinions peu concordantes de Lencauchez, de Stahlschmidt, de H. Ste Claire Deville et de Boudouard, M. Lemarchands expose ses propres recherches et en donne les résultats dans le tableau VIII de son mémoire.

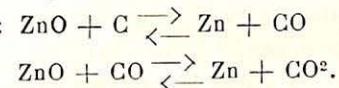
Ces résultats sont d'accord avec ceux obtenus en 1893, par Stahlschmidt. Ils montrent que la réaction entre ZnO et CO est effective dès 300 à 350°, alors que Ste Claire Deville la considérait comme

pratiquement impossible et que les auteurs des traités de métallurgie, acceptant les conclusions de Lencauchez, indiquent qu'elle ne s'effectue que difficilement et à très haute température, soit à 1200° environ.

CHAP. IV. — Discussion des résultats obtenus
Action de ZnO sur C

A. Principe de la métallurgie du zinc.

La réduction de l'oxyde de zinc n'est pas due uniquement à l'action du carbone. L'intervention de l'oxyde de carbone est manifeste et le principe métallurgique est exprimé par les deux équations réversibles :



B. Mécanisme de l'action du carbone sur l'oxyde de zinc.

Les intéressantes remarques suivantes, reproduites par M. Lemarchands, sont extraites du traité d'Ingalls, p. 201-202.

« La théorie et l'expérience ont démontré que non seulement le charbon solide est nécessaire dans la cornue, mais encore que charbon et minerai doivent être intimement mélangés; plus le mélange est parfait, meilleur est le résultat.

Une série d'expériences furent faites à Wilhelminehütte (Haute-Silésie), pour déterminer ce point, avec des résultats très instructifs. Dans ces expériences, le minerai à réduire et l'agent réducteur étaient chargés dans des mouffles, en différentes couches séparées par des morceaux de chaux; l'oxyde de zinc et le charbon n'étaient pas par conséquent en contact. La quantité de zinc obtenue des mouffles ainsi chargés était si petite, qu'elle pouvait être attribuée à l'action réductrice des carbures d'hydrogène contenus dans les matériaux carbonés.

D'autre part, la possibilité de voir le charbon solide être le principal réducteur de l'oxyde de zinc, est considérée encore comme une énigme; on pense que les corps solides peuvent agir chimiquement les uns sur les autres, mais seulement par contact direct et que dans les cornues, la réduction de l'oxyde de zinc peut s'effectuer de cette manière.

On a fait remarquer qu'il est impossible d'imaginer comment chaque molécule d'oxyde de zinc, dans un morceau de minerai de zinc, peut venir en contact avec un atome de carbone solide, soit que le mouvement moléculaire actif des fragments incandescents de minerai et de charbon entre pour une part dans cette mise en contact, soit qu'à la température régnant dans la cornue, il ait pu se former un sous-oxyde de carbone (combinaison du carbone avec l'oxyde de carbone); tout ceci reste indéterminé. Il a été prouvé cependant, par plusieurs expériences et par les résultats de la pratique actuelle, qu'un mélange convenable de minerai et de charbon est désirable, car si le minerai est trop grossier ou si la charge n'est pas bien mélangée, la proportion de zinc recueillie diminue ».

L'utilité du contact intime des réactifs semble bien montrer qu'il y a réduction directe de l'oxyde de zinc par le carbone. D'ailleurs, la possibilité de cette réaction, dans une atmosphère d'azote, a été démontrée expérimentalement par M^r Lemarchands.

Celui-ci fait observer que dans une de ses expériences, une molécule de ZnO a été réduite par 0,756 atome de carbone, ce qui prouve que la quantité de carbone ayant agi subsidiairement à l'état d'oxyde, doit être de $1 - 0,756 = 0,244$ atome.

Voici d'ailleurs, les résultats des sept essais quantitatifs du chapitre I.

Nombre d'atomes de carbone pour une molécule de ZnO.

No de l'expérience	Sous forme de C	Sous forme de CO
3	0.756	0.244
4	0.915	0.085
5	0.625	0.375
6	0.416	0.584
7	0.619	0.381
8	0.602	0.398
9	0.694	0.306

Il est donc établi que l'oxyde de zinc est réduit à la fois par le carbone et l'oxyde de carbone.

Étudiant le mécanisme de cette réduction, M^r Lemarchands rappelle d'abord les propriétés physiques de l'oxyde de zinc, dont la volatilisation, d'après Stahlschmidt, serait déjà sensible à la température de fusion de l'argent (960°) et deviendrait très active au blanc intense.

Il rappelle aussi que Moissan a démontré qu'à la température du four électrique, le graphite se volatilise sans fondre, et que ce savant a pu condenser la vapeur de carbone à l'état de graphite, par plusieurs procédés différents : par distillation, condensation sur un corps froid, ou bien encore en poussant une lampe à incandescence à filament de carbone.

Même à la température de 1500°, atteinte dans les fours métallurgiques, le carbone ne se volatilise pas et le système $ZnO + C$ reste hétérogène.

Noyes et Whitney, étudiant la vitesse de dissolution des solides dans les liquides, ont montré qu'elle est réglée par la vitesse de diffusion des corps réagissants.

Leur théorie ayant été confirmée expérimentalement, Nernst l'a étendue au cas général des systèmes hétérogènes, ce qui a permis à notre auteur d'en faire l'application à la réaction qu'il étudie.

Admettant que l'activité de cette réaction est liée à la vitesse de diffusion de l'oxyde de zinc gazeux, il pose l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dx}{dt} = S D \frac{a-x}{\delta}, \text{ d'où l'on tire : } \log \frac{a}{a-x} = \frac{S D t}{\delta}$$

S, est la surface du corps solide; D, le coefficient de diffusion de ZnO; δ , l'épaisseur de la couche constituée par le système en équilibre ZnO, C, CO et Zn; a, le nombre de bulles dégagées, corrigé pour tenir compte de la dilatation de l'appareil; et x, le nombre de ces bulles depuis l'origine des temps.

Utilisant cette formule, M. Lemarchands a calculé des valeurs du rapport $\frac{S}{\delta}$, à différentes températures constatées pendant une de ses expériences.

Il a dressé un diagramme (fig. 12) qui montre avec quelle rapidité ce rapport grandit, quand la température s'élève. Voici, en effet, quelques-unes de ses valeurs :

à 1152°, pour $D = 0,0405$, on trouve $\frac{S}{\delta} = 0,002279$

à 1172°, pour $D = 0,0414$, on trouve $\frac{S}{\delta} = 0,004879$

et à 1211°, pour $D = 0,0430$, on trouve $\frac{S}{\delta} = 0,0538$

Comme l'étendue S des corps solides en contact intime ne cesse de diminuer pendant une même expérience, il faut en conclure que la variation de δ est de même sens, mais beaucoup plus rapide que celle de S .

En même temps, la vitesse de diffusion $V_{\delta} = K T^{1/2}$ augmente. Les données rassemblées par l'auteur, dans le tableau XV de son mémoire, mettent en lumière les relations qui existent entre le rapport $\frac{T}{t}$, augmentation de la température par minute, la température de réaction et les conditions de celles-ci, caractérisées par le nombre d'atomes de carbone ayant réduit une molécule de ZnO.

Elles montrent que, lorsque la rapidité du chauffage s'accroît, la température de réaction diminue et la quantité de carbone intervenant dans cette réaction augmente, ce qui semble indiquer que la vitesse de réaction de l'oxyde de carbone sur l'oxyde de zinc est plus grande que celle du carbone sur l'oxyde de zinc.

Action de zinc sur l'oxyde de carbone.

Résultats expérimentaux et leur interprétation.

Dans l'expérience n° 6 du chap. I, la consommation de carbone n'a été que de 0,4156 atome gr. par molécule gr. de ZnO, alors que théoriquement, elle n'aurait pas dû descendre en dessous de $\frac{1}{2}$ atome gr.

L'auteur signale que, pendant cette expérience, la quantité d'énergie calorifique fournie au tube à réaction a été notablement inférieure à la normale, ce qui explique la lenteur relative de la réaction. Celle-ci s'étant produite dans des conditions plus voisines de la réversibilité, on peut supposer que les choses se sont passées comme suit :

1° réduction de ZnO par le carbone, donnant des vapeurs de zinc et CO ;

2° action de CO sur ZnO, fournissant des vapeurs de zinc et CO² ;

3° formation de CO par réaction entre CO² et le carbone en excès ;

4° dégagement lent d'un courant gazeux de vapeurs de zinc et de CO ;

5° mise en liberté de carbone, par la réaction exothermique $Zn + CO = ZnO + C$.

Ce carbone se dépose immédiatement, tandis que l'oxyde de zinc s'élimine à l'état de vapeurs et se dépose en aiguilles cristallines, dans les parties les plus froides du tube. Ainsi s'explique la quantité si faible de carbone utilisée dans l'expérience n° 6. Au surplus, dans toutes ses expériences sans exception, l'auteur n'a jamais recueilli, soit sous forme de CO, soit sous forme de CO², la totalité du carbone ayant quitté la nacelle.

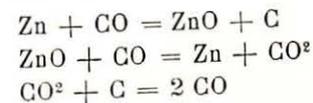
A première vue, il semble que la réaction de l'oxyde de carbone sur le zinc devrait être favorisée par un abaissement de la température. En réalité, on n'observe rien de semblable parce que, à basse température, la faible tension des vapeurs de zinc ne permet pas de soumettre à l'action de CO, une masse importante de ces vapeurs.

Action de ZnO sur CO

Contrairement à l'opinion généralement admise que cette réaction exige une haute température et qu'elle ne s'effectue que difficilement entre 1100 et 1200°, l'auteur a constaté qu'elle se passe déjà à 350°. Il pense qu'elle limite ainsi la réaction de l'oxyde de carbone sur le zinc.

A ce propos, il reproduit certaines considérations données par Ditte, dans son ouvrage « Etude sur les métaux », relatives à l'action de l'oxyde de carbone sur le manganèse et le fer.

Examinant les trois réactions successives :



M^r Lemarchands fait observer que la première est la seule qui s'effectue entre deux corps gazeux, aux températures auxquelles elle a été observée; les deux dernières s'opèrent entre un gaz et un solide; leur vitesse est inférieure à celle de la première qui prédomine aux températures élevées.

**Considérations théoriques
au sujet des faits précédemment exposés.**

a) Action de ZnO sur C.

Entre 418° et 918°, points de fusion et d'ébullition du zinc, la formule d'approximation de Nernst donne :

$$\log p_{CO} = \frac{-58,700}{4,571 T} + 3.5 \log T + 3.5$$

Au dessus de 918°, le zinc est complètement vaporisé et la formule devient :

$$\log p_{CO} \cdot p_{Zn} = \frac{-58,700}{4,571 T} + 3.5 \log T + 3.5 + 2.9$$

A la température de 1191°, la pression totale calculée ($p_{Zn} + p_{CO}$) est égale à 3,112 atmosphères.

b) Action de ZnO sur CO.

En se basant sur les expériences de Boudouard, Bödlander calcula l'énergie libre de formation de l'oxyde de zinc; ayant admis que le carbone réduit cet oxyde, lorsque la température est telle que l'énergie libre de formation de l'oxyde de carbone égale celle de l'oxyde de zinc, il obtint pour cette température, 1125° et pour la réduction par l'oxyde de carbone, plus de 1000°.

Ces résultats ayant été contredits par ses expériences, M^r Lemarchands a repris les calculs de Bödlander, en partant du fait constaté que la réduction de l'oxyde de zinc par le carbone est effective à 582° centigrades.

Il trouve ainsi qu'à 300°, la réaction de CO sur ZnO est déjà très notable.

Déductions théoriques.

Les droites tracées sur le diagramme de la figure 13, montrent les variations, en fonction des températures absolues, de l'énergie libre de formation de ZnO, CO, CO², en partant de C et CO², en partant de CO.

Les droites correspondant à la formation de ZnO et de CO sont très divergentes; elles se coupent nettement, en un point dont l'abscisse indique la température de réaction de ces deux corps.

Au contraire, les droites ZnO et CO² sont toutes deux fortement inclinées dans le même sens, ce qui rend leur point de rencontre moins net.

L'auteur a tracé deux diagrammes différents pour la réaction: $Zn + 1/2 O^2 = ZnO$. Le premier en trait plein, a été établi en admettant que la réduction de cet oxyde par le carbone n'est possible qu'à partir de 762° centigrade; il conduit à cette conséquence, contraire aux données expérimentales, que la réduction par l'oxyde de carbone ne serait possible qu'à une température voisine de 980°.

La seconde position du même diagramme admet la possibilité de la réduction par le carbone à 582° centigrade; elle montre que la réduction par l'oxyde de carbone doit se faire à partir de 400°.

CHAP. V. — Conclusions

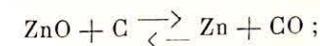
A cause de leur importance, nous reproduisons textuellement les principales conclusions de l'auteur, qui a donc établi :

« 1° Que ZnO est réduit à la fois par le carbone et par l'oxyde de carbone ;

2° Que la réduction de ZnO par C s'effectue à des températures très variables, qui dépendent de la rapidité du chauffage ;

3° Que la température de réduction de ZnO par C est réglée par la vitesse de réaction du système hétérogène (ZnO + C), c'est-à-dire par la vitesse de diffusion avec laquelle les deux corps arrivent en contact ;

4° Que la température de réduction de ZnO par C est bien inférieure aux nombres précédemment admis, ce qui est vérifié par les résultats des calculs théoriques relatifs à l'équilibre

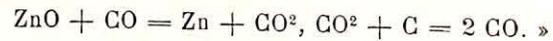


5° Que la réaction $ZnO + C = Zn + CO$ est une réaction réversible, s'accomplissant dans le sens de gauche à droite dès 600°, alors qu'en sens inverse, elle n'a pu être observée qu'aux très hautes températures, ce qui doit s'expliquer, peut-être, par les différences de vitesses réactionnelles des divers systèmes en contact ;

6° Que ZnO est réduit par CO, cela beaucoup plus facilement qu'on ne l'a cru jusqu'ici, puisque la réduction a déjà lieu vers 350-400° ;

7° Que les calculs théoriques basés sur la considération de l'énergie libre de formation des corps et sur les résultats expérimentaux obtenus, cadrent très bien avec les températures de réduction observées ;

8° Que cette facilité de réduction de ZnO par CO permet d'expliquer la difficulté de voir se développer la réaction $Zn + CO = ZnO + C$, limitée alors par les deux réactions possibles :



16 mai 1921.

V. FIRKET.



Note sur un dégagement instantané de grisou survenu à la mine Ponthenry (Pays de Galles)

D'après un article de M. G. Roblings, Colliery Guardian, 1-10-20.

L'auteur décrit les circonstances d'un dégagement instantané de grisou survenu dans la couche « Pumpquart » de la mine « Ponthenry », pays de Galles.

L'accident s'est produit à une profondeur de 300 mètres environ, à front d'un chassage de reconnaissance (voie n° 21). La couche, dont la composition normale est donnée à la fig. 1, est sujette à des modifications brusques, tant dans sa composition que dans la texture du charbon. Au charbon très dur, nécessitant l'emploi de l'explosif pour l'abatage, succède, à quelques pieds de distance, un charbon friable, et réciproquement, (fig. 3).

La voie principale « à la pente » était poussée sensiblement suivant la pente; l'inclinaison de la couche est de 11° environ. La fig. 5 donne la coupe par la partie inférieure de cette voie.

Au point B, (fig. 2) d'où part la voie 21, la laie inférieure a disparu.

La fig. 3 donne la coupe par la voie 21. La laie inférieure manque en B. A l'Ouest, elle est très irrégulière d'ouverture, et très friable. En A, elle redevient régulière et de grande dureté.

La laie du toit, dure et régulière, est en allure très constante.

Dans l'après-midi du 27 février 1920, l'un des ouvriers, au cours de l'exécution d'un forage dans le charbon, « provoqua des détonations comparables à celles de l'échappement d'un moteur automobile ». Il s'enfuit, ainsi que les autres ouvriers; l'un d'eux fut projeté par l'émission de gaz, contre la paroi de la voie à la pente.

Les ouvriers travaillant à front de cette voie s'enfuirent aussi, non sans éprouver de sérieuses difficultés au passage de la voie 21, du fait du grisou et des poussières que cette voie dégagait.

Ces détonations se succédèrent pendant un temps appréciable.

Les 148 lampes du chantier s'éteignirent. Le grisou fut refoulé, dans la voie à la pente, contre le courant d'air, sur une longueur de 500 mètres.

