

Cette solfatare produisait, par 24 heures, 233^g d'hydrogène sulfuré et 12^g d'hydrogène. Dans les autres solfatares analysées, la teneur en hydrogène sulfuré variait entre 1 et 15 p. 100, la teneur en hydrogène entre 5 et 25.

Le mélange de l'hydrogène sulfuré et de l'air en grande quantité est très-inflammable : le simple contact d'un corps en ignition (allumette, cigare, lave fondue) suffit pour déterminer la combinaison ; il se forme alors, sur une certaine étendue, une fumée brillante, dont l'aspect est dû au soufre qui se sépare.

Suivant l'intensité de la combustion, les produits qu'on obtient sont simplement du soufre et de l'eau ($\text{HS} + \text{O} = \text{S} + \text{HO}$), ou, au contraire, de l'acide sulfureux ($\text{HS} + 3\text{O} = \text{SO}_2 + \text{HO}$). L'hydrogène sulfuré et l'acide sulfureux ne peuvent pas coexister l'un à côté de l'autre ; or, dans les solfatares, ces deux gaz forment souvent, près du sol, deux couches voisines qui ne tardent pas à se décomposer : en présence de l'humidité, 1 vol. d'acide sulfureux réagit sur 2 vol. d'hydrogène sulfuré pour produire du soufre ($\text{SO}_2 + 2\text{HS} = 2\text{HO} + 3\text{S}$).

Toutes ces réactions diverses aboutissent, comme on le voit, à la formation du soufre natif, et c'est l'une des causes qui expliquent la présence de ce métalloïde en un grand nombre de points. Les solfatares sont, en effet, assez communes : en dehors de celles de l'Italie et de l'Islande, on rencontre encore celles des volcans de la Nouvelle-Zélande, qu'on a déjà commencé à exploiter, celles de Kalnicke, près d'Altsohl, en Hongrie. Ces différentes solfatares ne livrent d'ailleurs au commerce que des quantités de soufre encore peu importantes.

Dans certaines solfatares, on trouve une variété de couleur orange, qui renferme de l'arsenic et du sélénium (11,16 p. 100 d'arsenic, 0,26 de sélénium et 87,60 de soufre).

II. TRAITEMENT DES MINÉRAIS SULFUREUX.

a) Séparation du soufre par liquation (Sicile).

Si l'exploitation des mines de Sicile se fait d'une manière grossière et tout à fait primitive, le traitement même des minerais n'est guère plus perfectionné et donne lieu à des pertes considérables. Ce traitement imparfait doit être attribué, en très-grande partie, aux mauvaises conditions économiques du pays, à la rareté des capitaux, au

prix élevé du combustible, à l'absence des routes et de moyens de transport, permettant d'amener le combustible aux mines ou les produits jusqu'aux ports d'expédition. D'un autre côté, comme nous l'avons déjà fait remarquer, l'abondance de la matière première, son prix minime, sont venus s'ajouter aux causes précédentes pour retarder l'introduction de perfectionnements dans les méthodes de travail.

La séparation du soufre de sa gangue ne peut s'effectuer que par la chaleur ; en Sicile, pour les raisons que nous venons d'indiquer, cette chaleur est fournie par la combustion d'une partie du soufre lui-même, qui sert ainsi de combustible pour la fusion de l'autre partie. Pour arriver à une séparation complète, le procédé le plus convenable à employer serait celui de la sublimation, car le minerai ne contient pas d'autres corps aussi volatils que le soufre ; il suffirait de condenser ensuite les produits, pour les obtenir à l'état liquide ou à l'état solide. Mais la distillation exige une quantité de chaleur considérable, car il faut d'abord porter le soufre à la température de 420°, à laquelle il se volatilise, et lui fournir ensuite sa chaleur latente de vaporisation. Enfin, les appareils distillatoires, devant être fermés, ne peuvent être chauffés que du dehors, et la chaleur développée par la combustion du soufre n'est pas suffisante, dans ce cas, pour produire la sublimation (la combustion de 1^g de soufre développe 2224 calories).

C'est pour cette raison qu'on se borne à porter le minerai à la température de fusion du soufre (111°) ou un peu au delà ; le soufre, amené à l'état liquide, se rassemble et on le sépare par liquation. On arrive facilement à ce résultat au moyen de la chaleur développée par la combustion même d'une partie du soufre, mais cette méthode de traitement présente de nombreux inconvénients et est très-inférieure à la méthode par distillation. L'épuration du soufre, qui est complète quand on le recueille à l'état gazeux, est, au contraire, assez imparfaite quand on se borne à l'amener à l'état liquide ; de plus, comme les matières composant la gangue retiennent toujours une partie du liquide, il en résulte une perte notable de soufre ; d'un autre côté, si l'on dépasse, même d'assez peu, la température nécessaire, si l'on arrive, par exemple, à 150°, le soufre passe à l'état amorphe, devient épais, visqueux, et cesse de couler. Il est évident, d'après cela, que le rendement obtenu par ce procédé doit être très-peu élevé, une partie du soufre se trouvant détruite par la

combustion, tandis qu'une autre partie reste dans la gangue. Le soufre qui sert à la combustion se dégage dans l'air sous forme d'acide sulfureux, lequel exerce sur la végétation de la contrée environnante une influence extrêmement nuisible. Cet inconvénient est assez sérieux pour qu'il soit indispensable de suspendre complètement le travail pendant l'été, et d'en restreindre la durée à sept, six et souvent même à trois mois par année.

Des observations précédentes il résulte que, dans la fusion du soufre, il importe, avant tout, d'échauffer la masse du minerai aussi uniformément que possible en la portant à la température de fusion, mais sans la dépasser notablement, c'est-à-dire qu'il convient de rester beaucoup au-dessous de 150°. Il était naturel de chercher à réaliser ces conditions par les procédés les plus simples, en utilisant les éléments qui se rencontrent sur tous les points où l'on extrait le soufre. C'est ainsi qu'on a été amené à effectuer le travail en disposant le minerai en meules, dont la construction et le mode de traitement se rapprochent beaucoup des méthodes qu'on emploie pour la fabrication du coke ou du charbon de bois.

Meules ou calcaroni. — Les meules qu'on construisait autrefois en Sicile, et qui portaient le nom de *calcara* ou *calcarella*, étaient d'un diamètre très-faible et ne contenaient guère que 2 à 4 tonnes de minerai; on se bornait à les disposer sur une sole en maçonnerie, en laissant à la partie supérieure une ouverture non recouverte. Après avoir mis le feu à ces meules, on les abandonnait à elles-mêmes sans aucune surveillance. Dans ces conditions, la liquation se fait rapidement, mais en entraînant une perte considérable (50 à 70 p. 100 de la teneur primitive en soufre).

Vers 1850, on commença à réaliser un perfectionnement d'une grande importance, en augmentant, dans une très-forte proportion, les dimensions des meules. Celles qu'on construit maintenant, sous le nom de *calcaroni*, présentent des capacités variant de 100 à 1000 mètres cubes : le poids du minerai, pour les dimensions moyennes, varie de 400 à 800 tonnes. On est arrivé ainsi à réduire de beaucoup les frais du traitement, la perte de soufre par la combustion et la proportion des vapeurs dégagées dans l'atmosphère. A partir de cette époque, des minerais qu'on avait dû jusque-là laisser inexploités, par suite de leur teneur trop faible en soufre, purent être traités avec avantage. Le diamètre des meules et leur hauteur se déterminent d'après la nature du minerai dont on dispose, et leur

construction exige, par suite, une direction intelligente. On comprend d'ailleurs que la marche du travail et, comme conséquence, le rendement dépendent de la grandeur des interstices ménagés entre les divers morceaux de minerai; ces vides doivent laisser un passage convenable et n'offrant pas trop de résistance à l'air nécessaire à la combustion, au dégagement de l'acide sulfureux et des gaz brûlés, et enfin à l'écoulement du soufre fondu. Les interstices doivent donc être établis au bas de la meule, être assez grands et, de plus, répartis aussi uniformément que possible; ils doivent rester ouverts pendant le travail, exactement comme dans les meules de charbon de bois ou de coke. — Les minerais compactes conviennent beaucoup mieux que les autres pour la construction des meules. Les meilleurs, parmi ceux que livre une mine, sont les blocs de calcaire compacte convenablement divisés; viennent ensuite les calcaires poreux, qui ont l'inconvénient de retenir beaucoup de soufre fondu; enfin, les plus désavantageux sont les blocs marneux, argileux, et le gypse. Les minerais terreux ou pulvérulents, les poussières de mines, etc., abandonnent facilement des matières solides qui se mélangent au soufre et le rendent plus impur; aussi préfère-t-on généralement les traiter à part, afin d'éviter les complications qu'ils entraîneraient en restant mélangés avec les autres parties. D'un autre côté, il convient de tenir compte de la teneur du minerai en matières organiques ou bitumineuses, qui se décomposent sous l'action de la chaleur et cèdent leurs produits empyreumatiques au soufre fondu. Enfin un troisième élément, qui a une grande importance au point de vue de la marche de l'opération, est la proportion d'eau renfermée dans le minerai. Cette eau, qu'elle soit constitutive de la matière ou simplement hygrométrique, doit être éliminée avant que le soufre puisse entrer en fusion: or, la quantité de chaleur qu'elle absorbe pour sa vaporisation, et qu'il faut également emprunter à la combustion du soufre, constitue une perte sans compensation et qui peut diminuer le rendement dans une proportion notable. Il est évident, d'après cela, qu'il y aurait grand avantage à ne construire les calcaroni qu'avec des minerais bien secs. Malheureusement, les propriétaires des mines ne prennent aucune précaution contre les intempéries des saisons, et il arrive souvent que des blocs argileux et poreux, exposés à la pluie pendant tout l'hiver, finissent par ne donner que la moitié de leur rendement normal et par rendre même la combustion difficile. Quant à l'eau combinée

chimiquement, il est évident qu'une dessiccation préalable ne saurait l'enlever.

On peut s'expliquer par là les faibles rendements en soufre que donne le gypse, qui contient 21 p. 100 d'eau de cristallisation. Pour l'argile, son eau, plus fortement combinée, ne commence à se dégager qu'à une température très-élevée, et, en général, on n'a pas à s'en préoccuper pour la liquation du soufre.

Quant aux talamoni, ou morceaux de soufre presque purs, et aux poussières très-riches, il y a avantage à les soumettre à un mode de traitement différent de celui des meules.

Les *fig. 11* et *12* représentent la disposition des calcaroni, tels qu'on les établit aujourd'hui. La meule *C* est construite dans une excavation de forme circulaire et à fond incliné, entourée par un mur *A* de 5^m de hauteur, contre lequel est adossée une autre partie en maçonnerie *B*, habituellement couverte. La sole du calcarone est formée avec des matériaux humectés et fortement battus (*genese*), qu'on obtient comme résidus des traitements antérieurs; souvent aussi cette sole est en maçonnerie. Elle est divisée en deux parties, dont la pente est dirigée vers la ligne médiane *ea*, qui elle-même est fortement en pente de *e* vers *a*. Cette double inclinaison constitue, en réalité, une rigole avec une pente totale de 2^m, par laquelle le soufre fondu peut couler librement dans la chambre *d*. Dans la partie *a*, le mur d'enceinte présente une ouverture de 0^m,15 de largeur et 1^m,50 de hauteur, qui, au début de l'opération, est fermée par un remplissage en maçonnerie. L'enceinte une fois préparée, on y dispose le minerai; les morceaux les plus gros et les plus résistants sont placés à la base et l'on établit, par-dessus, les couches successives avec des morceaux de plus en plus petits. Au-dessus du mur d'enceinte *A*, la meule est arrondie et recouverte d'une couche *cc* de résidus pulvérisés, provenant des traitements antérieurs. Habituellement on ménage une série de petits puits verticaux *b, b, b...*, qui servent pour l'allumage et qu'à cet effet on laisse ouverts au commencement de l'opération. Lorsqu'on traite des matières de bonne qualité, on fait les meules plus hautes; on réduit, au contraire, leurs dimensions, quand on travaille des minerais très-divisés.

Lorsque la construction de la meule est terminée, on procède à l'allumage, en jetant dans les puits *b* de la paille imprégnée de soufre ou du bois résineux. Au bout de 12 heures, le feu s'est communiqué au minerai voisin et l'on peut fermer les orifices *b*. La

combustion se propage alors lentement et de haut en bas. Les interstices de la couverture servent d'ailleurs, comme dans la carbonisation du bois, à assurer l'accès de l'air extérieur et le dégage-

Fig. 11.

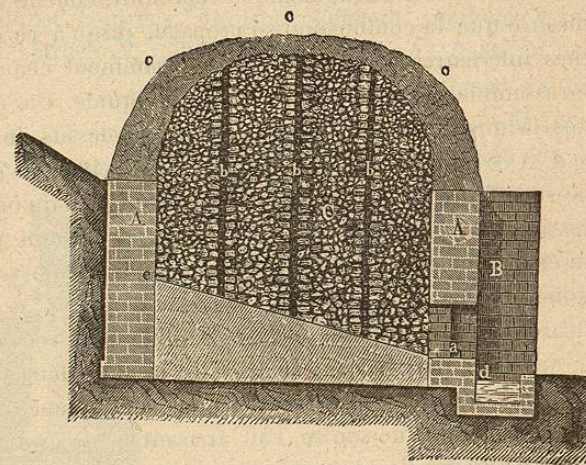
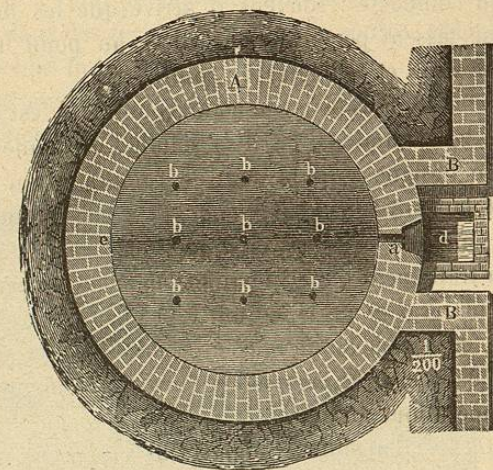


Fig. 12.



ment des produits de la combustion. C'est également à l'aide de la couverture que l'ouvrier règle la marche du feu: lorsque ce feu est trop énergique, que la meule s'échauffe trop, on augmente l'épaisseur de la couverture; on la réduit dans le cas contraire; quelque-