

J. CHARRIER

**Contribution à l'étude de la décomposition des minerais sulfurés  
dans l'air par l'analyse thermique pondérale**

*Annales de la faculté des sciences de Toulouse 4<sup>e</sup> série*, tome 18 (1954), p. 97-160

[http://www.numdam.org/item?id=AFST\\_1954\\_4\\_18\\_97\\_0](http://www.numdam.org/item?id=AFST_1954_4_18_97_0)

© Université Paul Sabatier, 1954, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales de la faculté des sciences de Toulouse » (<http://picard.ups-tlse.fr/~annales/>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme  
Numérisation de documents anciens mathématiques  
<http://www.numdam.org/>

# CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DÉCOMPOSITION DES MINÉRAIS SULFURÉS DANS L'AIR PAR L'ANALYSE THERMIQUE PONDÉRALE

par J. CHARRIER

---

## INTRODUCTION

La connaissance des réactions chimiques qui correspondent à la décomposition thermique des sulfures naturels au contact de l'air n'a pas seulement un intérêt théorique pour le Minéralogiste et le Chimiste, elle présente aussi une grande portée pratique. Ces réactions sont en effet à la base d'opérations industrielles fondamentales comme, par exemple, le grillage de la pyrite en vue de la préparation d'anhydride sulfureux et d'acide sulfurique ou bien l'obtention des mattes cuivreuses en vue de l'élaboration du cuivre.

C'est avec le double espoir de contribuer à une connaissance plus complète des propriétés des minéraux et d'atteindre à une meilleure compréhension de certaines réactions industrielles que nous avons abordé, au laboratoire, l'étude de la décomposition de diverses espèces minérales sulfurées. Nous avons utilisé dans ce but les méthodes modernes d'analyse minéralogique et tout particulièrement l'analyse thermique pondérale, spécialement indiquée pour l'étude de transformations chimiques accompagnées de variations de la masse des échantillons.

L'exposé de nos résultats expérimentaux sera précédé de considérations générales et de quelques précisions indispensables sur les méthodes d'investigation que nous avons employées.

---

## CHAPITRE PREMIER

### GÉNÉRALITÉS : MÉTHODES D'INVESTIGATION ET PLAN DE L'ÉTUDE

La décomposition des minerais sulfurés dans l'air étant sous la dépendance étroite des conditions d'oxydation, nous nous sommes proposés d'étudier le mécanisme dans le cas le plus simple, c'est-à-dire le plus favorable au grillage : les minerais étant chauffés lentement, en couche très mince, dans une atmosphère se renouvelant d'elle-même par tirage naturel.

Pour chacun des minerais, nous avons enregistré graphiquement à la thermobalance les courbes de variation de poids en fonction de la température.

L'analyse chimique, l'examen aux rayons X par la méthode Debye-Scherrer, les observations au microscope polarisant, nous ont permis d'interpréter les courbes pondérales obtenues.

#### Description de la thermobalance :

La thermobalance est aujourd'hui un appareil d'usage courant dans les laboratoires. Elle paraît cependant avoir été fort peu appliquée jusqu'ici à l'étude de la dissociation des minerais sulfurés.

On peut citer toutefois, dans une publication déjà ancienne (1917), une « Etude à la thermobalance du changement produit dans différents composés par le chauffage dans divers gaz » de HEIKICHI SAITO [1]. L'auteur a réalisé par pointés successifs une série de courbes de décomposition de sulfures sans toutefois approfondir leur interprétation.

Le dispositif que nous avons utilisé est l'appareil classique du type GUICHARD [2], monté au Laboratoire de Minéralogie. Il comporte une balance à couteaux, dont l'un des plateaux est remplacé par une nacelle fixée à l'extrémité du fléau par une suspension spécialement étudiée.

La sensibilité de la balance est réglée de telle sorte qu'un déplacement de 1 cm. en ordonnée sur le papier d'enregistrement correspond à une variation de masse de 20 mg. Le four dans lequel plonge la nacelle est généralement soumis à une élévation de température de 7 à 8° par minute.

Le dégagement de vapeurs corrosives telles que l'anhydride sulfureux au cours du grillage, nous a conduits à utiliser comme support d'échantillon une coupelle plate en porcelaine spéciale portée par une tige cylindrique de même matière, longue de 22 cm. La coupelle, munie d'un rebord de quelques millimètres, a 4 cm. de diamètre. Cet appareillage a été spécialement construit pour nous par le Laboratoire de l'Usine d'Electro-Céramique de BAZET (Hautes-Pyrénées) à qui nous exprimons ici notre gratitude. La tige de porcelaine est reliée à l'extrémité du fléau par un équipement de fil d'acier inoxydable (RNC 3).

**Conditions d'expérimentation :**

La finesse de grain des poudres, l'épaisseur de la couche sur la coupelle, l'allure de chauffe, la composition de l'atmosphère à l'intérieur du four, la ventilation, sont autant de facteurs importants de la marche du grillage.

La substance étudiée est broyée et tamisée (tamis N° 150- vide de maille : 100 microns, ou tamis voisin); elle est répartie sur la coupelle en couche mince de 2 à 3 mm. d'épaisseur au maximum, le poids d'une prise d'essai ne dépassant généralement pas 1,500 g.

L'opération de grillage se déroule normalement à l'air; l'aération du four, dont le manchon intérieur a 200 mm. de long sur 60 mm. de diamètre, s'effectue par deux orifices : l'un est ménagé à la base du four (diamètre 8 mm.), l'autre, situé à la partie supérieure, est le trou de passage de la suspension (diamètre : 20 mm.). Il s'établit ainsi un tirage renouvelant l'atmosphère à l'intérieur du manchon.

Dans certains cas, nous avons réalisé une aération beaucoup plus ménagée en supprimant l'orifice inférieur et en réduisant le diamètre de l'ouverture supérieure à 5 mm.; parfois même, un courant d'azote ou de gaz carbonique contenant des traces d'oxygène a été employé pour ralentir à l'extrême les phénomènes d'oxydation.

**Plan de l'étude :**

Nous avons choisi pour notre travail, dans la collection du Laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences de Toulouse, des sulfures naturels aussi purs que possible et de composition minéralogique bien définie.

Nous étudierons successivement la décomposition des minerais suivants : pyrite, marcasite, pyrrhotite, mispickel, stibine, galène, chalcosine, chalcopyrite, érubescite, mattes, cuivre gris.

## CHAPITRE II

### ÉTUDE DU GRILLAGE DE LA PYRITE ET DE LA MARCASITE

La pyrite est le minerai sulfuré dont le grillage a été le mieux étudié par les Chimistes. D'OR [3], DE RUDDER [4], LEFEBVRE [5], ALLEN, CRENSHAW, JOHNSTON et LARSEN [6] parmi beaucoup d'autres, ont appliqué des méthodes thermodynamiques à l'étude de la dissociation du sulfure de fer.

Indépendamment des essais thermogravimétriques de H. SAITO (*loc. cit.*) qui a expérimenté sur la pyrite, nous avons trouvé dans une brochure de documentation sur la thermobalance CHEVENARD, éditée par les Aciéries d'Imphy, une courbe pondérale d'un minerai de pyrite, accompagnée d'un essai d'interprétation.

Les résultats que nous avons obtenus sur notre installation d'analyse thermique pondérale s'accordent dans l'ensemble avec ceux des auteurs mentionnés. Cependant, bien des points nous ont paru prêter à controverse, comme la théorie généralement admise d'une dissociation de la pyrite avant son oxydation.

C'est naturellement sur ces problèmes que nous avons concentré nos efforts.

#### Echantillons étudiés :

Notre étude a porté sur deux échantillons de bisulfure de fer naturel, dont l'analyse chimique nous a donné la composition ci-dessous.

Le premier échantillon est de la pyrite très pure intimement liée à une gangue siliceuse dont la teneur relativement élevée (5,4 %), ne peut nous gêner au cours de l'étude du grillage. Le diagramme de Rayons X Debye-Scherrer obtenu avec anticathode de fer présente uniquement les raies de la pyrite.

Le deuxième échantillon, s'il offre une teneur en silice beaucoup plus faible, présente un net déficit de soufre par rapport au fer. Son diagramme de rayons X correspond bien à celui de la marcasite.

Désignation :	Ech. 1. Pyrite de Cerbère (P.-O.).		Ech. 2. Marcasite de Tri-State Mine (U.S.A.).	
	%	en moléc.	%	en moléc.
SiO <sub>2</sub> . . . . .	5,4	—	0,3	—
Fe. . . . .	44	0,790	47,3	0,847
S. . . . .	50,5	1,581	51,8	1,617
Rapp. mol. S/Fe.	—	2,001	—	1,909

## I. — ÉTUDE DE LA PYRITE (échantillon 1).

**Description des courbes de grillage :**

Les courbes 1 et 2 (*planche I*), traduisent les variations de poids de la pyrite chauffée à l'air jusqu'à 1.000° suivant une loi d'élévation de température quasi linéaire en fonction du temps et dans les conditions normales d'oxydation définies au chapitre I.

Les courbes débutent par un palier allant jusqu'au point A (température de 400°); après une faible prise de poids, de 400 à 410°, a lieu une perte de poids importante jusqu'au point B (550°), suivie d'un bref palier et d'une nouvelle perte plus faible jusqu'en C (760°). Au-dessus de 760°, la variation de poids est très faible; elle est presque nulle au-dessus de 800 degrés.

**Interprétation :**

La courbe 2, par exemple, a été obtenue sur une prise d'essai de 588 mg. à laquelle correspondent des teneurs en fer et en soufre respectivement de 259 et 297 mg., soit, exprimé en 1/1.000° de molécule, 4,63 Fe et 9,28 S.\*

Jusqu'à 410°, la pyrite est stable; on note seulement, vers 400°, un faible accroissement de poids attribuable à la formation de sulfate.

De 410° (A) à 560° (B), se produit la décomposition du minerai : la plus grande partie du soufre est éliminée sous forme d'anhydride sulfureux et le fer passe de l'état de sulfure à celui d'oxyde.

La pente rapide de la courbe et l'importance de la perte de poids (160 mg.) indiquent une réaction très brutale.

Après un palier bien marqué entre 560° et 630°, la décomposition reprend avec une vitesse plus faible et la perte de poids enregistrée entre 630 et 900° atteint 23 mg. Le produit de grillage est alors constitué par de l'oligiste  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dont le poids ne varie plus et dont la présence est confirmée par l'analyse aux Rayons X.

**Formation de sulfate de fer :**

La discontinuité observée sur les courbes thermopondérales au voisinage du point B nous est apparue comme devant être liée à la formation de sulfate de fer au cours du grillage. La vérification de cette hypothèse nous a conduits à étudier systématiquement ce phénomène que nous désignerons, pour la commodité du langage, sous le terme de « sulfatation ».

De nombreux auteurs ont signalé la présence de sulfates de fer dans les produits intermédiaires de grillage de la pyrite. Nous avons cherché à préciser l'importance des réactions de « sulfatation » par dosage chimique du sulfate de fer.

Afin d'élaborer une méthode d'analyse simple et précise, nous avons été conduits à étudier en premier lieu la solubilité des sulfates de fer.

(\*) Le 1/1000<sup>me</sup> de molécule sera désigné dans la suite par l'abréviation m.mol.

Les sels ferreux, en solution, sont peu hydrolysés, mais ont une vive tendance à se transformer en sels ferriques. Par ailleurs, ils s'oxydent lentement en sels ferriques basiques.

Les sels ferriques sont très fortement hydrolysés en donnant une solution colloïdale d'hydroxyde ferrique et de nombreux sulfates basiques  $n \text{ SO}_3, n' \text{ Fe}_2\text{O}_3$ .

On ne peut donc effectuer la mise en solution des sulfates par simple digestion du produit de grillage dans l'eau pure et, pour éviter l'hydrolyse, nous avons utilisé de l'eau additionnée d'acide chlorhydrique. Des essais réalisés sur du proto et du sesquisulfate de fer nous ont permis de définir l'acidité convenable pour empêcher la formation de sels basiques et la précipitation de l'hydroxyde, tout en évitant d'attaquer les oxydes de fer; si l'on met à digérer séparément dans  $150 \text{ cm}^3$  d'eau distillée 2 prises d'essai de sulfates ferreux et ferriques de 500 mg. chacune, on constate qu'une partie importante des sels demeure insoluble sous forme de sels basiques ou d'hydroxydes. L'addition de  $2 \text{ cm}^3$  d'acide chlorhydrique concentré assure à chaud une dissolution totale.

Finalement, pour la détermination du taux de sulfates formés au cours des opérations de grillage, le mode opératoire suivant a été utilisé :

#### MODE OPÉRATOIRE.

Nous effectuons, sur une prise d'essai de 600 mg. de pyrite, un premier enregistrement photographique de la courbe thermique pondérale qui servira de courbe de référence. Une deuxième opération, réalisée dans les mêmes conditions avec une prise d'essai identique, permet de suivre la décomposition sur un verre dépoli substitué au châssis d'enregistrement.

Il est facile, à l'aide d'un calque transparent appliqué sur le verre, de surveiller le grillage en observant les déplacements du spot lumineux et de stopper la décomposition en temps voulu par arrêt de chauffe du four. Toutefois, il faut vérifier la stabilité des produits élaborés au cours du grillage partiel en enregistrant par pointés successifs ou sur un papier photographique la courbe de refroidissement.

Le produit de grillage, une fois refroidi, est pesé rapidement et mis à digérer pendant 2 heures à  $70^\circ \text{ C}$  dans un erlenmeyer contenant  $150 \text{ cm}^3$  d'eau additionnée de  $2 \text{ cm}^3$  d'acide chlorhydrique concentré. L'acide chlorhydrique, ainsi dilué, est pratiquement *sans action sur les oxydes de fer*.

Il est indispensable d'opérer le refroidissement de la substance et la mise en solution dans une atmosphère d'azote, qui est obtenue en établissant dans le four et dans l'erlenmeyer un faible courant de ce gaz. On évite ainsi une oxydation éventuelle des ions  $\text{Fe}^{++}$  en  $\text{Fe}^{+++}$ . La solution de lessivage est filtrée rapidement; on lave les oxydes de fer insolubles à l'eau chaude additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Le filtrat est recueilli dans un ballon jaugé de  $250 \text{ cm}^3$  et complété ensuite au trait.

Le dosage des ions  $\text{Fe}^{++}$  et  $\text{Fe}^{+++}$  est effectué par la méthode volumétrique classique au bichromate de potasse en milieu sulfurique et en présence de diphényl-amino-para-sulfonate de baryum qui sert d'indicateur d'oxydo-réduction.

Une première prise d'essai de  $50 \text{ cm}^3$  sert à déterminer la teneur en ions ferreux. On dose ensuite la totalité des ions  $\text{Fe}^{++}$  et  $\text{Fe}^{+++}$  en réduisant tout le fer par le chlorure stanneux sur une nouvelle prise d'essai de  $50 \text{ cm}^3$ . On obtient ainsi par différence la teneur en ions ferriques.

#### Résultats obtenus :

Deux essais ont été réalisés après arrêt du grillage aux stades correspondant aux points B et B' (courbe 2). Le dosage des ions  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{SO}_4^-$  dans les liqueurs de lixiviation et le dosage du soufre total dans les produits de grillage eux-mêmes, nous ont permis de calculer la composition chimique approximative de ces derniers :

Composition :	Premier essai (point B de la courbe)	Deuxième essai (point B' de la courbe)
$\text{SiO}_2$	31,7 mg.	31,8 mg.
$\text{SO}_4\text{Fe}$	46,2	11,2
$(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$	4,2	16,4
$\text{FeS}$	5,6	—
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	333,0	357,0
	<hr/> 420,7	<hr/> 416,4

Les poids des produits de grillage ainsi calculés à partir des données de l'analyse chimique, s'accordent sensiblement avec ceux déduits des courbes thermiques en utilisant l'échelle pondérale.

D'autre part, nous avons supposé, pour le calcul des compositions chimiques en B et en B', toute la pyrite dissociée et l'oxyde de fer à l'état d'oligiste; cette hypothèse est corroborée par l'examen aux rayons X par la méthode des poudres Debye-Scherrer qui permet d'identifier uniquement les raies de l'oligiste sur les produits de grillage. Sulfures, oxydes et sulfates ne sont pas décelables.

Bien que les raies des sulfates de fer n'apparaissent pas sur les diagrammes, on peut calculer que les échantillons de grillage partiel contiennent :

- Au point B, 1 %  $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$  et 11 %  $\text{SO}_4\text{Fe}$ .
- Au point B', 2,7 %  $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$  et 3,9 %  $\text{SO}_4\text{Fe}$ .

Il semble d'après ces résultats que le sulfate ferrique soit intermédiaire entre le sulfate ferreux et l'oxyde.

Comme l'ont déjà signalé LEFEBVRE, D'OR, DE RUDDER (*loc. cit.*), il se forme donc une notable proportion de sulfates au cours du grillage de la pyrite. Une simple comparaison des courbes 1 et 2 montre que l'importance



de la sulfatation varie beaucoup d'un essai à l'autre. Nous étudierons systématiquement par ailleurs l'influence des conditions d'oxydation.

#### Décomposition thermique des sulfates ferreux et ferriques :

L'étude des réactions de sulfatation nous a conduits à enregistrer sur la thermobalance les courbes de dissociation sous la pression atmosphérique de sulfates ferreux et ferriques hydratés et purs, préalablement desséchés à 105°.

On observe sur la courbe 6 que le sulfate ferreux perd son eau d'hydratation vers 280°; il se décompose au-dessus de 500° avec formation d'anhydride sulfureux et de sesquioxyde ferrique.

Le sulfate ferrique (*courbe 7*) perd son eau d'hydratation au-dessus de 110° et se décompose de la même façon que le sulfate ferreux à une température légèrement supérieure.

#### Interprétation du grillage de la pyrite :

Nous sommes désormais en mesure d'expliquer les particularités des courbes pondérales de grillage de la pyrite tout en les rattachant aux réactions de sulfatation dont nous avons souligné l'importance.

Le tronçon AB correspond à l'oxydation de la pyrite avec formation simultanée de sulfate de fer.

Au point B, la majeure partie de l'échantillon est décomposée et le terme essentiel de cette transformation est le sesquioxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Le sulfate de fer qui s'est formé parallèlement va, à partir du point B, intervenir seul par son comportement sur l'allure de la courbe.

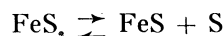
L'analyse chimique nous a montré que ce sulfate était surtout constitué de protosulfate  $\text{SO}_4\text{Fe}$ . Vers la température de 600° (point B), après passage au moins partiel par le stade de sesquisulfate ferrique  $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$ , s'effectue la dissociation en anhydride sulfureux et oxyde ferrique.

La comparaison des courbes 1, 2 et 7 révèle que ce phénomène se situe bien dans la zone de température où se décompose le sulfate ferrique (600° environ).

Le processus du grillage ainsi esquissé à grands traits, nous nous proposons d'en préciser le mécanisme chimique et d'aborder le problème controversé de la dissociation de la pyrite.

#### A. — Problème de la dissociation de la pyrite.

De nombreux auteurs ont étudié, le plus souvent par des méthodes thermodynamiques, la dissociation des pyrites sous différentes pressions et établi la réaction d'équilibre :



DE RUDDER, en particulier, tire des conclusions qu'il applique au grillage des pyrites : d'après lui, la première phase du grillage consisterait en une

distillation du soufre qui se combinerait immédiatement à l'oxygène de l'air et serait éliminé sous forme de  $\text{SO}_2$ . Il resterait du sulfure de fer  $\text{FeS}$  qui serait attaqué par l'oxygène de l'atmosphère du four avec formation de protoxyde  $\text{FeO}$  s'oxydant ensuite en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Une autre théorie, dont il fait mention, ne prévoit pas de distillation du soufre de la pyrite. Il y aurait attaque du soufre par l'oxygène avec formation immédiate de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sans passage par l'étape  $\text{FeS}$ .

Nos courbes pondérales de grillage ne mettent pas en évidence cette dissociation préalable en soufre et en sulfure de fer.

Cependant, dans une notice sur la thermobalance CHEVENARD que nous avons déjà citée, l'inflexion correspondant au tronçon BC de nos courbes est attribuée à l'oxydation du sulfure  $\text{FeS}$  :

« Dans la calcination de la pyrite martiale au contact de l'air, le départ de soufre conduit d'abord à la pyrrhotite  $\text{FeS}$  et s'accompagne de l'oxydation du fer en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Aucun point anguleux ne marque sur la courbe l'étape de la pyrrhotite mais seulement un point d'inflexion C. Cette absence de toute discontinuité et surtout la présence d'un coude entre  $500$  et  $600^\circ$  prouvent que l'oxydation du fer débute bien avant l'expulsion du premier atome de soufre. Bien entendu, l'oxydation est surtout active une fois franchi le point de la pyrrhotite, ce qui détermine la forme bombée du tronçon CD. » (Le tronçon CD équivaut sur nos courbes à l'inflexion BC).

A priori, on peut considérer que la perte de poids correspondant au tronçon CD (ou BC) résulte d'une transformation  $\text{FeS} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$  : l'accord entre la perte de poids enregistrée et la perte théorique due à cette réaction est satisfaisant. Or, nous avons établi de façon certaine que cette inflexion est provoquée non par l'oxydation de la pyrrhotite mais par une décomposition de sulfates. L'analyse chimique et l'examen aux rayons X ont montré que le produit correspondant au point B était composé essentiellement d'oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et de sulfates.

La dissociation de la pyrite, si elle constitue un stade distinct précédant l'oxydation du fer, ne peut être mise en évidence par les courbes pondérales, sauf peut-être par chauffage en atmosphère inerte.

Nous avons cherché à identifier le sulfure  $\text{FeS}$  dans les produits d'un grillage partiel arrêté bien avant le point B. La réaction de décomposition est tellement vive qu'il s'est avéré nécessaire, non seulement de couper l'alimentation du four, mais encore d'envoyer un courant d'azote exempt d'oxygène pour interrompre l'oxydation. Le produit ainsi obtenu se présente au point de vue chimique comme de la pyrite non attaquée et de l'oxyde ferrique  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Le diagramme de rayons X présente surtout les raies de l'oligiste  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et quelques raies faibles dues à la de la pyrite non attaquée. On n'observe ni magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ni sulfure de fer  $\text{FeS}$ . Quelques raies très faibles n'ont pu être identifiées.

Notons au passage que la poudre obtenue, bien qu'ayant la couleur brune du sesquioxyde de fer, manifeste un certain caractère ferromagnétique. Vu l'absence de pyrrhotite et d'oxyde salin  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , cette propriété pourrait résulter de la présence d'oxyde ferrique cubique de MALAGUTI.

On sait que cet oxyde a la même composition chimique que l'oligiste  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dont il se distingue par son réseau cubique et ses propriétés magnétiques qui sont voisines de celles de la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Il a été préparé par oxydation de la magnétite et par déshydratation de lépidocrocite (WELO et BAUDISCH [7], HUGGET et CHAUDRON [8]).

Au-dessus de  $500^\circ$ , l'oxyde cubique instable se décompose en sesquioxyde rhomboédrique.

Nous avons cherché à préparer de l'oxyde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  cubique par déshydratation de lépidocrocite à  $430^\circ$ , mais n'avons pu disposer pour cela que d'un échantillon de lépidocrocite très chargé en goethite; le diagramme des poudres du produit ainsi obtenu présente seulement les raies apparentes de l'oligiste. Nous n'avons donc pu vérifier si les quelques raies faibles visibles sur le diagramme du produit de grillage arrêté à  $450^\circ$  correspondaient à l'oxyde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  cubique. Il est d'ailleurs probable que ce dernier existe seulement en faibles quantités.

D'après les observations précédentes, il semble donc que la pyrrhotite ne se rencontre pas comme stade de décomposition intermédiaire au cours du grillage de la pyrite. Or, la dissociation de la pyrite a été étudiée par de nombreux auteurs et la réaction d'équilibre  $\text{FeS}_2 \rightleftharpoons \text{FeS} + \text{S}$  est connue depuis longtemps; on a déterminé la chaleur de dissociation de la pyrite et établi le diagramme d'équilibre  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{S}$ .

Sans nous engager dans ce domaine qui est bien connu, nous avons cherché à réaliser une oxydation très ménagée de la pyrite de manière à mieux saisir le stade de la dissociation, s'il se distingue plus facilement dans ces conditions.

Les courbes 4 et 5 représentent les pertes de poids d'un échantillon de pyrite chauffé dans une atmosphère de gaz carbonique ou d'azote contenant moins de 1 % d'oxygène.

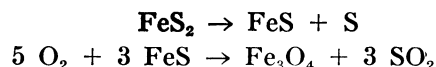
Nous remarquons que la pente de la courbe est moins rapide que dans le cas de la calcination à l'air, ce qui s'explique aisément par la faible teneur en oxygène de l'atmosphère. Enfin, le point B paraît correspondre, d'après l'allure même de la courbe, à l'établissement d'un régime de décomposition beaucoup plus lent que dans le stade initial.

Le produit final du grillage est, non plus le sesquioxyde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , mais la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dont nous retrouvons les raies sur le diagramme des poudres.

Nous avons d'autre part arrêté le grillage au point B de la courbe; le diagramme de rayons X obtenu sur le produit ainsi recueilli présente les

raies de la pyrite et un certain nombre de raies plus faibles attribuables à du sulfure de fer FeS.

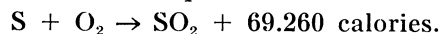
Ceci montrerait que le grillage s'effectue alors en deux temps :



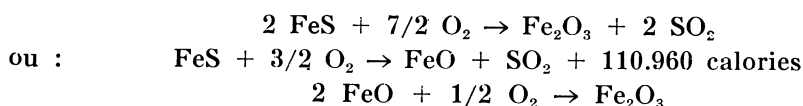
Les précisions apportées par ces derniers essais vont nous permettre de comprendre tous les détails du processus du grillage.

B. — *Mécanisme chimique du grillage.*

Il est probable que le réseau de la pyrite subit vers 400° une véritable démolition tendant à libérer des atomes de soufre et à former du sulfure de fer FeS; sous l'action de l'oxygène de l'air, les atomes de soufre s'oxydent aussitôt suivant la réaction classique :



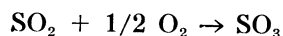
Cette réaction fortement exothermique doit provoquer une élévation locale de température de la masse et déclencher presque simultanément l'oxydation du sulfure de fer suivant la réaction :



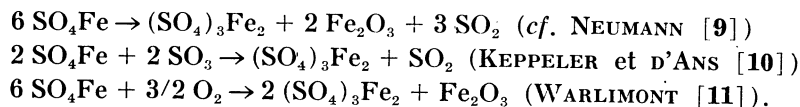
L'oxydation du sulfure de fer est également très exothermique et l'on s'explique le caractère brutal de sa décomposition. Dès qu'un cristallite de pyrite est dissocié, l'oxydation du sulfure de fer est immédiate et provoque l'entrée en réaction de toute la masse.

Le protoxyde de fer FeO est peut-être le premier terme d'oxydation qui se forme à partir du sulfure, mais il doit être immédiatement transformé en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, puisqu'il est impossible de le déceler dans les produits de grillage.

La formation de sulfate de fer est due à l'action de l'anhydride sulfurique SO<sub>3</sub> sur le protoxyde de fer FeO avant l'oxydation de ce dernier en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En effet, l'anhydride sulfureux SO<sub>2</sub> peut s'oxyder en SO<sub>3</sub> suivant la réaction :



d'autant plus facilement que les oxydes de fer jouent un rôle catalytique favorable à cette transformation. Il est probable que la formation de sulfate ferrique s'effectue à partir du sulfate ferreux suivant une ou plusieurs des réactions :



La sulfatation, qui a lieu dans le même temps que l'oxydation de la pyrite, est terminée à 560° et le produit du grillage est alors essentiellement constitué par de l'oxyde de fer Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rhomboédrique et du sulfate ferreux.

Au-delà de cette température, le sulfate ferreux se décompose en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{SO}_2$  avec passage intermédiaire à l'état de sesquisulfate  $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$ .

La transformation en oxyde de fer est complète vers  $900^\circ$ .

#### **Influence des conditions d'oxydation sur la décomposition :**

Nous avons vu qu'une oxydation très ménagée de la pyrite provoquait sa dissociation en 2 éléments distincts  $\text{FeS}$  et  $\text{S}$ , puis la transformation du sulfure  $\text{FeS}$  en oxydes inférieurs  $\text{FeO}$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . On n'observe en ce cas aucune trace de sulfate.

Quel sera le comportement de la pyrite chauffée au contraire dans un lent courant d'oxygène ? On remarque sur la courbe 3, enregistrée dans de telles conditions, que la branche ascendante  $\text{AB}'$  traduit une oxydation particulièrement brutale; par contre, l'inflexion  $\text{BC}$  est beaucoup moins accusée que dans le cas d'une décomposition à l'air.

On peut imaginer que l'anhydride sulfurique qui devrait logiquement se former en quantités particulièrement abondantes est entraîné rapidement par le courant gazeux et ne demeure pas suffisamment au contact de l'oxyde de fer pour se combiner dans des proportions importantes.

Il est également plausible de penser que les conditions d'oxydation plus brutales conduisent à la formation totale immédiate de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , moins sensible que  $\text{FeO}$  à l'action de  $\text{SO}_3$ .

## II. — ETUDE DE LA MARCASITE (Echantillon 2).

De même composition chimique que la pyrite qui est cubique, la marcasite s'en distingue par sa structure orthorhombique.

De nombreux auteurs ont signalé que la marcasite se décomposait plus facilement que la pyrite et se transformait en cette dernière à haute température : RINNE [12] d'une part, ALLEN, CRENSHAW, JOHNSTON et LARSEN [13] de l'autre, indiquent  $450^\circ$  comme température de transformation.

ANDERSON et CHESLEY [14] ont étudié aux rayons X la transformation de la marcasite en pyrite. Selon eux, la marcasite est dans tous les cas la forme métastable; à  $405^\circ$  sa transformation en pyrite est très lente, très rapide à  $415^\circ$  (au moins 50 % en 5 heures).

LUPIN, USKOV et KLOCKMAN [15] font remarquer que la stabilité plus grande de la pyrite par rapport à la marcasite peut être rapprochée de la plus haute chaleur de formation de la pyrite. Ils indiquent comme chaleur de formation pour ces deux minerais 42,5 calories/molécule pour la pyrite et 36,9 calories/molécule pour la marcasite. La transformation pyrite-marcasite serait donc caractérisée par l'intervention de 5,6 calories-molécule.

La courbe n° 8 correspond à la décomposition de l'échantillon-type de marcasite (dont nous avons défini la composition chimique page 8), dans les mêmes conditions d'oxydation que la pyrite.

La perte de poids enregistrée au-dessus de 100° peut s'expliquer par le départ de l'eau d'hydratation d'une petite quantité de sulfate ferrique formé par oxydation de la marcasite au contact de l'air humide.

La température de décomposition est inférieure à celle de la pyrite : 380° au lieu de 410°. On ne note auparavant aucun accroissement de poids comme dans le cas de la pyrite.

Hormis ces quelques différences, les deux sulfures ont des courbes pondérales très voisines : la formation de sulfate paraît s'effectuer dans les mêmes conditions.

Bien entendu la méthode que nous avons utilisée ne saurait permettre la mise en évidence d'une transformation de la pyrite en marcasite puisque celle-ci a lieu sans variation de poids.

**Récapitulation :**

Le processus de grillage de la pyrite et de la marcasite dans les conditions opératoires où nous avons opéré se résume ainsi :

1° de 20° à 410° (380° pour la marcasite) : stabilité des 2 sulfures; amorce de sulfatation dans le cas de la pyrite vers 400°;

2° de 410° à 560° (380° à 560° pour la marcasite) : dissociation et oxydation immédiate des éléments libérés;

3° au-delà de 560°, transformation au moins partielle du sulfate ferreux en sulfate ferrique et décomposition aboutissant à la transformation complète en oxyde ferrique.

---

## CHAPITRE III

### ÉTUDE DU GRILLAGE DE LA PYRRHOTITE

Les deux échantillons que nous avons étudiés ont donné à l'analyse chimique la composition suivante :

Désignation	Ech. 1, Pierrefitte		Ech. 2, ss. proven.	
	%	en moléc.	%	en moléc.
SiO <sub>2</sub> . . . . .	1,6	0,042	1,5	0,037
Fe. . . . .	56,3	1,008	58,1	1,038
S. . . . .	41,9	1,306	40,1	1,250
Rapport mol. S/Fe. . . . .	—	1,295	—	1,204

La pyrrhotite, ou monosulfure de fer naturel, contient toujours un excès de soufre par rapport à la composition théorique FeS, par lacune d'atomes de fer dans le réseau; d'après l'analyse chimique, le coefficient n de la formule globale Fe<sub>n</sub>S<sub>n+1</sub> serait de 3,3 pour l'échantillon 1 et de 4,7 pour l'échantillon 2, alors qu'il est généralement voisin de 7 dans la pyrrhotite pure.

Compte tenu de l'examen aux rayons X des deux échantillons, nous admettrons qu'ils sont constitués d'un mélange de pyrrhotite et de pyrite. Si nous supposons que la pyrrhotite peut être représentée par la formule Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>, on peut calculer que les deux minerais renferment une quantité de pyrite inférieure à 21,6 % pour l'échantillon 1 et à 8,9 % pour l'échantillon 2.

#### **Description des courbes de grillage :**

Les courbes 9 et 10 (*planche II*) traduisent respectivement la décomposition dans des conditions normales de grillage (deux ouvertures dans le four) des deux échantillons étudiés.

Dans les deux cas, la décomposition débute au point A, vers 440°, et se poursuit jusqu'à 750°-800°, c'est-à-dire au point C, avec un ralentissement marqué vers 580-620° (inflexion avoisinant le point B).

Alors que l'échantillon 1 accuse une légère perte de poids entre 100° et 260°, on notera que l'échantillon 2 (courbe 9) reprend faiblement du poids (quelques milligrammes) jusqu'au point A.

Signalons enfin que les pertes de poids enregistrées par la thermobalance sont de 14,2 % du poids de l'échantillon mis en œuvre pour le premier minéral et de 13,4 % pour le second, ce qui correspond approximativement à l'élimination de la totalité du soufre de la pyrrhotite et au passage du fer sous forme d'oxyde Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Formation de sulfates de fer :**

Les compositions chimiques très voisines de la pyrite et de la pyrrhotite, de même que les analogies des courbes thermiques (inflexion avoisinant le point B), laissent prévoir la formation de sulfates de fer au cours du grillage de ce dernier minéral.

Nous avons donc procédé à un grillage partiel de l'échantillon 2 en employant la même technique que celle utilisée pour la pyrite : la chauffe du four a été arrêtée immédiatement après qu'on ait observé l'inflexion B de la courbe de grillage sur le verre dépoli.

Après refroidissement dans un courant d'azote, une partie du produit de grillage a été repris par l'eau acidifiée ( $2 \text{ cm}^3$  HCl concentré pour  $100 \text{ cm}^3$  d'eau) et mis à digérer 2 heures à  $70^\circ$ . Une fois l'insoluble filtré, nous avons dosé sur cette liqueur les ions  $\text{SO}_4^{--}$ ; le soufre total a été déterminé par ailleurs sur une autre portion du produit de grillage.

Les teneurs en ions  $\text{Fe}^{++}$  et  $\text{Fe}^{+++}$  de la solution de lessivage n'ont pas été déterminées; en effet, selon la température à laquelle on arrête l'opération, pour un écart de quelques degrés on observe prépondérance de l'un ou l'autre ion, l'ion ferrique prédominant lorsque la température s'élève. Comme dans le cas de la pyrite, il existe donc une réaction de transformation du sulfate ferreux en sulfate ferrique avec passage du fer de la forme  $\text{Fe}^{++}$  à la forme  $\text{Fe}^{+++}$ .

Dans l'essai que nous relatons, la solution présentait tous les caractères analytiques de l'ion ferrique et nous admettrons que la totalité du sulfate était à l'état ferrique.

Les déterminations chimiques quantitatives que nous avons effectuées permettent de fixer la composition approximative du produit de grillage partiel au point B : l'échantillon renferme essentiellement de l'oxyde de fer sous forme d'oligiste  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; il contient en outre 12,8 % de sulfate ferrique  $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$  et environ 10 % de sulfure de fer  $\text{FeS}$  encore non grillé.

Il est à noter que sur les diagrammes de rayons X n'apparaissent ni les raies du sulfate de fer, ni celles du sulfure de fer, probablement par suite de la teneur trop faible du produit en ces éléments. On observe uniquement les raies de l'oligiste  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

**Interprétation du grillage de la pyrrhotite :**

Les deux minerais étudiés renfermant un peu de pyrite, l'interprétation des données expérimentales fournies par les analyses thermiques et chimiques sera plus délicate et imprécise que dans l'étude des échantillons de pyrite.

Les transformations chimiques affectant le minéral au cours du chauffage se situent dans la zone de température allant de  $440$  à  $500^\circ$ . En effet, les courbes thermiques n'indiquent aucune transformation perceptible pondéralement jusqu'à  $440^\circ$ , si ce n'est une très légère reprise de poids entre  $300$  et  $440^\circ$ , particulièrement nette sur la courbe 10 (échantillon 2). Cette



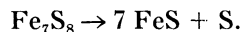
faible augmentation de poids peut être attribuée à la formation de petites quantités de sulfate.

Comme dans le cas de la pyrite, le phénomène du grillage consiste pour la pyrrhotite en une transformation du sulfure de fer en oxyde ferrique qui est pratiquement terminée à 600°. Si cette transformation résulte d'une suite de réactions chimiques essentiellement simples, nous aurons cependant à préciser plusieurs points importants qui paraissent assez confus et que nous discuterons en détail :

A. — *Dissociation et décomposition* :

La décomposition des échantillons commence aux environs de 440°. Il est probable que la pyrite contenue dans les minerais est décomposée en premier lieu, suivant une réaction exothermique qui élève la température de l'ensemble et déclenche la décomposition de la pyrrhotite. Il convient de noter toutefois que la température du début de décomposition est nettement plus élevée que celle observée dans le cas de la pyrite pure : 440° contre 430°.

PROST [16] admet que la pyrrhotite soumise au grillage se dissocie suivant la réaction



Cette hypothèse est à rapprocher des observations de CHEVENARD [17] qui a noté aux environs de 320° une anomalie de la courbe dilatométrique différentielle correspondant probablement à une transformation allotropique de la pyrrhotite.

Il n'est pas possible de vérifier la valeur de la théorie formulée par PROST au sujet des réactions de dissociation par le seul examen des courbes pondérales réalisées par décomposition dans l'air. Aussi, comme pour la pyrite, avons-nous effectué la décomposition de la pyrrhotite en opérant dans un courant d'azote ou de gaz carbonique pour ralentir le grillage, réalisant de la sorte une oxydation très ménagée. C'est ainsi que nous avons obtenu les courbes 11 et 12 (*planche II*) correspondant à la décomposition dans un courant d'azote des échantillons 1 et 2; la courbe 13 a été réalisée par chauffage dans un courant de gaz carbonique de l'échantillon 2.

Les trois courbes ont sensiblement la même allure : la décomposition débute vers 480° (point A) et se poursuit régulièrement jusqu'à une température supérieure à 1.000° (point C).

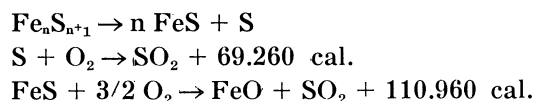
Toutefois, on remarque aux environs de 580° (point B) une inflexion très nette qui correspond à une variation du régime de décomposition avec ralentissement de la perte de poids. La décomposition de la pyrrhotite paraît donc subir en B un freinage sensible pour reprendre ensuite de manière régulière.

Cette observation peut s'interpréter en reprenant l'hypothèse de PROST (*loc. cit.*).

On peut supposer que le réseau d'atomes de la pyrrhotite subit un remaniement correspondant à une dissociation et visant à conférer à une partie des atomes de soufre une mobilité particulière par rapport à ceux demeurant liés au fer sous la forme de sulfure simple FeS.

Le soufre libéré par cette transformation s'oxyderait suivant une réaction fortement exothermique qui, dans les deux cas nous intéressant, serait probablement amorcée par l'oxydation même de la pyrite existant, à titre accessoire, mêlée à la pyrrhotite.

L'oxydation du soufre déclencherait l'oxydation du sulfure FeS :



Le caractère fortement exothermique des deux dernières réactions expliquerait la pente rapide des courbes; la perte de poids est toutefois moins brusque que dans le cas de la pyrite.

L'oxyde ferreux FeO, instable en milieu oxydant, doit être immédiatement transformé en oxyde ferrique Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rhomboédrique qui est le seul oxyde décelé par l'examen aux rayons X dans les produits de grillage.

#### B. — *Elaboration et décomposition des sulfates de fer.*

Nous avons souligné dans un précédent paragraphe l'importance des réactions de sulfatation qui prennent place au cours du grillage de la pyrrhotite. L'analogie de ce phénomène avec celui observé dans le cas de la pyrite et l'analyse chimique du produit obtenu par grillage partiel permettent de penser que l'inflexion B des courbes pondérales peut se rattacher à la formation de sulfates.

L'accroissement de poids correspondant à l'élaboration des molécules de sulfate compenserait au moins partiellement la perte due à l'élimination de soufre sous forme de SO<sub>2</sub>. Contrairement à ce que nous avons remarqué pour la pyrite, on n'observe jamais sur les courbes thermiques de pyrrhotite un véritable palier au voisinage du point B. Cette observation est à rapprocher du fait que l'échantillon contient en B une quantité appréciable de sulfure de fer non dissocié (environ 10 % d'après l'interprétation de l'analyse), dont la décomposition doit se poursuivre simultanément avec la sulfatation.

Notons enfin que la portion de courbe BC qui traduit une accentuation de la perte de poids correspond au départ observé vers 600° sur les courbes de dissociation des sulfates ferreux ou ferriques. (Cf. courbes 6 et 7, *planche I*).

Nous avons vu que le sulfate formé au point B de la courbe où nous avons arrêté le grillage est constitué essentiellement de sulfate ferrique, ce qui n'exclut pas la possibilité d'existence de SO<sub>4</sub>Fe, simultanément ou antérieurement à (SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>.

Comme dans le cas de la pyrite, on peut expliquer la formation de sulfate ferrique par décomposition de sulfate ferreux, lui-même obtenu par réaction de l'anhydride sulfurique,  $\text{SO}_3$ , sur le protoxyde ferreux naissant. Enfin, il n'est pas impossible que le sulfate ferrique se forme directement, au moins en partie, par action de l'anhydride sulfurique sur l'oxyde de fer.

Les réactions chimiques qui peuvent prendre place au cours de la formation et de la décomposition des sulfates sont les mêmes que celles qui interviennent dans le grillage de la pyrite.

Notons qu'ALLEN et JOHNSTON [24] signalent avoir obtenu  $\text{SO}_4\text{Fe}$  à partir de la pyrrhotite.

#### **Décomposition de la pyrrhotite dans un courant d'oxygène :**

Comme dans le cas de la pyrite, nous avons soumis l'échantillon 1 à un grillage dans un lent courant d'oxygène. On peut voir sur la courbe 14 (*planche II*) que la décomposition débute aux environs de  $460^\circ$  et présente un caractère très brutal. On observe vers  $550^\circ$  un véritable palier (B) rappelant tout à fait celui des courbes de pyrite.

A  $600^\circ$ , la décomposition reprend beaucoup plus lente et se poursuit jusqu'à  $900^\circ$ .

Etant donné le caractère quasi explosif du début de réaction, on peut supposer que la sulfatation ne s'exerce de façon sensible qu'à partir du point B où l'accroissement de poids vient compenser la perte due aux réactions de décomposition.

#### **Récapitulation :**

Le processus de grillage de la pyrrhotite peut donc se résumer ainsi :  
1° De  $20^\circ$  à  $450^\circ$  : Zone de stabilité avec amorce de sulfatation provoquant une légère reprise de poids.

2° De  $450^\circ$  à  $800^\circ$  : Décomposition du sulfure, oxydation de l'oxyde ferreux, formation et décomposition successive de sulfates.

On remarquera que, dans les conditions essentiellement favorables à l'oxydation où nous avons opéré, la température du début de décomposition est sensiblement plus élevée que pour la pyrite :  $440^\circ$  contre  $420^\circ$ ; de même, à température égale ( $580^\circ$ ), la proportion de sulfate ferrique formé paraît supérieure.

Dans l'ensemble, on constate que le mécanisme de décomposition est extrêmement voisin de celui de la pyrite ou de la marcasite.

---

## CHAPITRE IV

### ÉTUDE DU GRILLAGE DU MISPICKEL, DE LA STIBINE, DE LA GALENE ET DE LA BLENDE

Avant d'aborder l'étude des minerais sulfurés du cuivre qui ont retenu tout particulièrement notre attention, nous exposerons plus succinctement les résultats obtenus par analyse thermopondérale sur 4 minerais qui sont des matières premières importantes pour la métallurgie : le MISPICKEL (Fe As S), la STIBINE (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), la GALENE (PbS) et la BLENDE (ZnS).

Ces minerais ont été soumis au grillage dans des conditions « normales d'oxydation » (2 ouvertures aux extrémités du four).

#### Composition chimique des échantillons étudiés :

Le tableau ci-dessous indique la composition chimique des 5 échantillons que nous avons pu analyser :

Désignation de l'échantillon	MISPICKEL collection Labo Minéralogie		GALENE de MONCOUSTAN (Ariège)		BLENDE, Ech. n° 1, type miellé de SANTANDER		BLENDE, Ech. n° 2, de PIERREFITTE (Htes-Pyr.)	
	%	mol.	%	mol.	%	mol.	%	mol.
SiO <sub>2</sub> . . . . .	0,8	—	0,5	—	0,2	—	0,6	—
As. . . . .	40,9	0,545	—	—	—	—	—	—
S. . . . .	21,9	0,679	13,4	0,418	32,9	1,026	33,0	1,031
Fe. . . . .	36,4	0,651	0,3	0,005	0,5	0,009	8,6	0,155
Pb. . . . .	—	—	86,0	0,415	—	—	—	—
Zn. . . . .	—	—	—	—	66,1	1,012	57,1	0,874

#### A. — MISPICKEL :

Le mispickel répondant à la formule de constitution FeAsS, il ressort de l'examen de la composition analytique que le minerai choisi pour nos essais renferme une certaine proportion de sulfure de fer libre (environ 10 %), vraisemblablement sous forme de pyrrhotite.

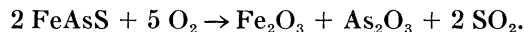
En effet, le diagramme de rayons X obtenu sur cet échantillon présente, outre le spectre du mispickel, quelques raies faibles qui correspondent à des raies fortes de la pyrrhotite.

#### Résultats obtenus :

La courbe thermopondérale (courbe 15, planche III), présente, vers 200°, une inflexion due à une légère perte de poids. La décomposition du mispickel se produit de façon brutale et complète vers 460°; la présence de sulfure de fer ne se traduit par aucune singularité de la courbe.

La perte de poids est très faible au-delà de 510°; on relève une dernière inflexion vers 900°. Au-dessus de 1.000°, le résidu est essentiellement constitué d'oligiste et d'un peu de magnétite décelée à l'aimant. Seules les raies de l'oligiste apparaissent sur le diagramme de rayons X.

L'oxydation du mispickel peut schématiquement se représenter par la réaction ci-dessous, particulièrement exothermique :



L'élimination du soufre sous forme d'anhydride sulfureux et d'arsenic à l'état d'anhydride arsénieux explique le brusque départ observé sur la courbe pondérale.

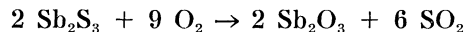
Selon H. SAITO (*loc. cit.*) il se formerait au cours de cette oxydation un peu d'arséniate de fer dont la décomposition pourrait être responsable du crochet que nous avons signalé vers 900°.

#### B. — STIBINE.

Nous avons utilisé un minerai provenant de la Sierra Morrena et paraissant très pur; nous n'avons pu en effectuer l'analyse chimique, faute d'une quantité suffisante de matière, mais la pureté a été contrôlée par examen aux rayons X.

#### Résultats obtenus :

La courbe thermopondérale (courbe 16) indique, entre 300 et 600°, une perte de poids à peu près continue qui traduit le passage de l'antimoine de la forme sulfure à l'état d'oxyde. Cette transformation peut s'exprimer par la relation :



JELLINECK et ZAKOWSKY [18] ont signalé que la stibine chauffée à l'air brûlait avec une flamme bleue en donnant  $\text{SO}_2$  et un mélange d'oxydes d'antimoine; le produit que nous avons recueilli sur la coupelle se présentait sous forme d'une masse compacte fondue, correspondant vraisemblablement à un mélange d'oxydes.

#### C. — GALÈNE.

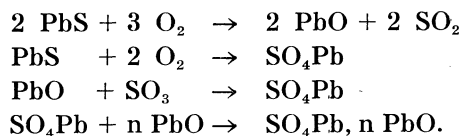
L'échantillon étudié se présente, d'après l'analyse chimique, comme une galène assez pure contenant près de 99 % de sulfure de plomb  $\text{PbS}$ .

#### Résultats obtenus :

La courbe 17, obtenue dans des conditions normales d'oxydation, indique une reprise de poids continue à partir de 340° (point A) jusqu'à 810° (point C), où l'accroissement de poids est maximum et correspond à 5,9 % du poids de l'échantillon.

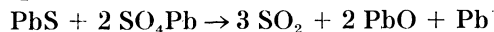
Au-delà, nous enregistrons une rapide décomposition; à 950°, température d'arrêt de l'analyse, l'échantillon accuse une perte de poids de 8,1 %.

La portion AC de la courbe correspond à l'oxydation de la galène avec formation de sulfates neutres et basiques, ce qui peut s'exprimer par les réactions :



Le produit d'oxydation de la galène doit renfermer, au point C, une quantité importante d'oxyde car l'augmentation de poids correspondant à la transformation théorique de tout le sulfure de plomb en sulfate  $\text{SO}_4\text{Pb}$  serait de 26 %.

Le crochet que l'on remarque sur la courbe au point B, entre 700 et 740°, peut s'interpréter comme la conséquence de réactions de double décomposition entre le sulfate de plomb et la galène encore non attaquée; on aurait par exemple :



La branche BC de la courbe pondérale correspond à la dissociation des sulfates avec formation d'oxydes de plomb; à haute température, au-delà de 950°, on tend à obtenir la totalité de l'oxyde sous la forme  $\text{PbO}$ .

#### D. — BLENDE.

Parallèlement aux 2 minerais dont nous avons donné l'analyse, nous examinerons comparativement un échantillon de sulfure de zinc artificiel Rhône-Poulenc (éch. 2).

L'échantillon 1, soigneusement trié, est d'une pureté remarquable en sulfure de zinc.

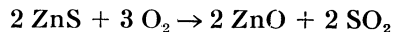
L'échantillon 3 contient environ 13,6 % de sulfure de fer  $\text{FeS}$  et 85 % de sulfure de zinc  $\text{ZnS}$ . Le sulfure de fer peut donc se trouver soit à l'état de pyrrhotite, soit combiné au sulfure de zinc sous forme de marmatite  $(\text{Fe}, \text{Zn})\text{S}$ ; ce dernier minéral est un sulfure double de fer et de zinc dont la composition n'est pas définie.

Les diagrammes de rayons X enregistrés sur les 3 échantillons présentent les raies de diffraction du sulfure de zinc et sont strictement identiques. Les raies de la pyrrhotite n'apparaissant pas sur le diagramme de l'échantillon 3, nous admettrons que ce dernier renferme une certaine proportion de marmatite.

#### Résultats obtenus :

1° Les courbes 18 et 19 correspondent respectivement au grillage des échantillons 1 et 2.

En dehors d'une légère perte de poids à partir de 300°, on observe sur les 2 courbes la décomposition brutale du sulfure de zinc entre 600 et 800°. Cette décomposition, qui correspond à une oxydation suivant la réaction :



aboutit à la formation d'oxyde de zinc ZnO qui se présente à l'état fondu et se volatilise lentement à haute température.

Aucun phénomène de sulfatation n'apparaît sur les courbes que nous venons de décrire.

2° La courbe 20 a été obtenue à partir de l'échantillon 3. Nous observons, vers 750°, un nouveau crochet CD qui traduit une légère reprise de poids au cours de la décomposition.

Ce crochet est fortement accentué si on opère dans un courant très lent d'oxygène (courbe 21). Nous avons effectué, dans de telles conditions, un grillage partiel arrêté au point D suivant la technique déjà exposée aux chapitres précédents.

Le produit de grillage a été repris par de l'eau acidifiée (2 cm<sup>3</sup> HCl pour 100 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O) et mis à digérer 2 heures à 70°. Après séparation de l'insoluble, nous avons dosé les ions SO<sub>4</sub><sup>-</sup> dans le filtrat; comme l'analyse qualitative de la solution indique, à part des traces de fer, exclusivement la présence de zinc, nous avons pu déduire de ce dosage des sulfates que le produit de grillage renfermait au point D 16 % SO<sub>4</sub>Zn soluble dans l'eau acidifiée.

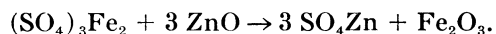
Aux rayons X, le produit de grillage partiel se révèle principalement constitué d'oxyde de zinc ZnO. Nous avons préparé par déshydratation de sulfate de zinc heptahydraté à 450° du sulfate anhydre SO<sub>4</sub>Zn; les raies de diffraction de ce produit, qui sont très faibles, n'apparaissent pas sur le diagramme précédent.

Notons enfin que la branche DB de la courbe 21 se place bien dans le domaine de température où se dissocie le sulfate de zinc, soit environ 750° d'après la courbe 22, obtenue à partir de sulfate de zinc pur Rhône-Poulenc.

#### Discussion.

Il est extrêmement intéressant de noter les particularités de la courbe pondérale obtenue avec l'échantillon 3; alors que les échantillons de sulfure de zinc purs 1 et 2 se transforment directement en oxyde entre 600 et 800°, on observe avec l'échantillon 3 un nouveau crochet, d'autant plus accentué que les conditions d'oxydation sont plus favorables, et qui est dû à l'élaboration puis à la décomposition de sulfate de zinc.

La formation de sulfate au cours du grillage de la blende de Pierrefitte est liée sans aucun doute à la présence de fer dans cet échantillon. On peut penser que les oxydes de fer qui en résultent jouent un rôle catalytique au cours de la décomposition; il est également possible et plus probable que du sulfate de fer se forme en premier lieu et réagit ensuite sur l'oxyde de zinc suivant la réaction :



Nous établirons ultérieurement, dans une étude générale des réactions de double décomposition se rencontrant au cours du grillage des minerais

sulfurés, que cette réaction s'effectue très facilement et de façon totale dès 650°.

Nous avons procédé à quelques essais complémentaires pour préciser de quelle façon agit le sulfure de fer sur la sulfatation au cours du grillage.

En premier lieu, nous avons effectué l'analyse thermique d'un mélange de blende pure (éch. 1) et d'oligiste  $Fe_2O_3$  finement broyés, la proportion d'oxyde de fer introduit (15 %) correspondant approximativement à la quantité de fer existant dans l'échantillon de blende n° 3. La courbe thermique obtenue dans ces conditions est absolument identique aux courbes 18 et 19 (blende ou sulfure de zinc purs).

Un deuxième essai a porté sur un mélange de blende pure (éch. 1) et de pyrrhotite (environ 15 %).

La courbe thermopondérale présente alors vers 450° un premier crochet correspondant à l'oxydation du sulfure de fer. Après un palier et une légère reprise de poids, la décomposition du sulfure de zinc se produit, au delà de 600°, sans qu'on observe de crochet CD.

Nous n'avons donc pu reproduire à partir d'un mélange artificiel la courbe obtenue sur l'échantillon 3; les résultats du deuxième essai tendent à confirmer que le sulfure de fer décelé par l'analyse chimique n'existe pas dans l'échantillon 3 sous forme libre (pyrrhotite) mais bien dans un réseau de marmatite puisqu'on n'observe pas vers 450°, le départ caractéristique de la pyrrhotite. Ainsi peut s'expliquer que l'oxydation simultanée des sulfures de fer et de zinc conduise à la formation de sulfate : sulfate de fer d'abord, sulfate de zinc ensuite par réaction sur l'oxyde.

#### Récapitulation :

Le mispickel, la stibine et la blende pure se décomposent en produisant des oxydes, sans que la formation de sulfates constitue un stade distinct du grillage. Les domaines de températures dans lesquels s'effectue l'oxydation sont de 460 à 510° pour le mispickel, 300 à 600° pour la stibine, et 600 à 800° pour la blende pure.

Nous avons noté des particularités lors de l'étude du grillage d'un échantillon de blende contenant une certaine proportion de sulfure de fer en solution solide.

La galène se différencie nettement des 3 autres minerais : le premier résultat de l'oxydation consiste en la production de sulfates de plomb (de 340 à 810°). Au-delà de cette température les sulfates se dissocient et on tend vers l'oxyde  $PbO$ .



## CHAPITRE V

### ÉTUDE DU GRILLAGE DE LA CHALCOSINE

Nos études ont porté sur 3 échantillons : 2 chalcosines naturelles provenant de la collection du Laboratoire de Minéralogie et un sulfure cuivreux artificiel.

Les échantillons 1 et 2 présentent la composition suivante, que nous avons déterminée par analyse chimique :

Désignation	Éch. 1 - Chalcosine d'Ûto Mer Baltique		Éch. 2 - Sulfure de Cuivre artificiel R. P.	
	%	moléc.	%	moléc.
SiO <sub>2</sub> . . . . .	12,9	0,322	0,3	0,008
Cu. . . . .	65,8	1,035	74,8	1,177
S. . . . .	18,1	0,563	22,2	0,695
Fe. . . . .	2,2	0,040	2,8	0,050
Pb. . . . .	0,4	0,002	—	—

L'échantillon 3, de provenance inconnue, n'a pu être analysé faute d'une quantité suffisante de matière. Soigneusement séparée de sa gangue siliceuse, la chalcosine y paraît mêlée à de petites quantités de sulfures complexes, probablement de l'érubescite.

Examinés aux rayons X avec anticathode de fer, les 3 minerais présentent les raies du sulfure de cuivre Cu<sub>2</sub>S; l'échantillon 1 a donné en outre quelques raies faibles dues au quartz.

#### **Description des courbes de grillage :**

Les courbes reproduites sur la Planche IV correspondent à des conditions de grillage dites « oxydantes » lorsque le four présentait 2 orifices de tirage ou qu'on opérait dans un faible courant d'oxygène; les conditions sont dites « ménagées » quand le four ne comportait qu'un seul orifice de diamètre réduit.

#### a) *Échantillon 1 :*

Sur la courbe 23 obtenue par *grillage ménagé*, on observe au point A, vers 340°, une forte augmentation de poids qui se poursuit jusqu'en B, à la température de 500°. Cette première phase est immédiatement suivie d'une réaction de décomposition concrétisée par la branche ascendante BC. Au point C, qui se place à une température de 525°, l'augmentation de poids reprend et se poursuit de façon continue jusqu'en D (730°).

Le dernier tronçon DE traduit une décomposition brutale et en E (900°), le poids de l'échantillon est légèrement inférieur à celui de la prise d'essai

initiale. Les points B et D correspondent respectivement à des augmentations de 18,9 et 21,4 %.

Sur la courbe 26 de *grillage oxydant*, l'augmentation de poids se manifeste brusquement vers 350° (A) et ne se ralentit qu'au point B (430°). Elle continue jusqu'en D (700°), la pente alors plus douce indiquant une réaction moins active.

Le crochet BCD, bien net sur la courbe précédente, se réduit ici à une simple inflexion de la branche BD. Au point D, l'accroissement de poids est de 35,3 %; au delà, la décomposition s'effectue de la même façon que précédemment.

b) *Échantillon 2* :

La courbe 24 de *grillage ménagé* rappelle par son allure la courbe 23. L'augmentation de poids commence vers 420°; les crochets B et D sont beaucoup plus accusés et nettement séparés par un crochet C très marqué qui apparaît comme un maximum placé entre 2 minima. B correspond à un accroissement de poids de 10,6 %, C à 1,2 % et D à 6,8 %.

La courbe 27 obtenue par *grillage oxydant* est très voisine de la courbe 26 obtenue avec l'échantillon précédent. Le crochet C a disparu, remplacé par une simple inflexion. La reprise de poids débute ici vers 350°; le point D correspond à un accroissement de poids de 23,8 %.

c) *Échantillon 3* :

Les courbes 25 et 28 de *grillage ménagé* et *oxydant* sont à peu près identiques aux courbes 24 et 27. Sur la courbe 25, les crochets B et D sont bien séparés et D est plus développé que B; les points B, C, D correspondent à des accroissements de poids respectifs de 6 %, 1,2 %, 13 %. Sur la courbe 28, l'accroissement de poids est de 29,6 % au point D.

**Observations :**

1° Suivant que le grillage est oxydant ou ménagé, nous observons sur les branches descendantes AD soit une simple inflexion, soit un véritable crochet traduisant une décomposition intermédiaire. Puisque l'un ou l'autre de ces 2 accidents se produit suivant les conditions d'expérience, on peut se demander dès maintenant si tous 2 ne résultent pas d'une même réaction chimique dont la vitesse ou l'importance serait variable par rapport à des réactions secondaires.

Sur la courbe 23 obtenue par grillage oxydant de l'échantillon 1, le crochet C est moins développé que sur les courbes 27 et 28 correspondantes, obtenues avec les échantillons 2 et 3. Cette observation peut être rapprochée du fait que la prise d'essai est alors moins importante : 0,490 g. au lieu de 1 g. pour les échantillons 2 et 3. On peut donc imaginer qu'une épaisseur relativement grande de la couche de minerai favorise la réaction de décomposition de la branche BC.

**Etude des produits intermédiaires obtenus au cours du grillage :**

(échantillon 2 — grillage ménagé)

La complexité des courbes pondérales nous a conduits pour leur interprétation à définir la nature et la composition des produits intermédiaires de grillage.

Parmi les échantillons dont nous disposons, nous avons pris l'échantillon 2, qui est le plus riche en sulfure cuivreux  $\text{Cu}_2\text{S}$ , pour effectuer sur la thermobalance une série de grillages « ménagés » partiels, arrêtés à des températures correspondant aux points BCDE de la courbe 24 prise comme terme de référence.

La technique utilisée est celle que nous avons décrite aux chapitres précédents; nous avons choisi d'opérer dans des conditions d'oxydation « ménagée » car les courbes gravimétriques se décomposent alors en tronçons parfaitement délimités qui correspondent à autant de stades bien distincts du grillage.

Chacun des produits de grillage partiel a été soumis à un examen aux rayons X avec anticathode de fer; nous y avons dosé d'autre part le soufre total et les ions  $\text{SO}_4^{--}$  solubles dans l'eau chaude.

Les résultats de ces déterminations sont présentés sur le tableau ci-dessous :

Caractéristiques des divers essais	Point et température d'arrêt du grillage					
	B — (560°)		C — (600°)		D — (700°)	
Poids de la prise d'essai (mg.). . . . .	1001,0		1000,0		1000,0	
Poids après arrêt du grillage (mg.).	1167,3		1073,0		1088,5	
Composition aux Rayons X. . . . .	Cuprite $\text{Cu}_2\text{O}$ + Sulfure de Cuivre $\text{Cu}_2\text{S}$		Cuprite $\text{Cu}_2\text{O}$ —		Ténorite $\text{CuO}$ —	
Dosage de :	mg.	mmol.	mg.	mmol.	mg.	mmol.
S total. . . . .	201,9	6,310	83,6	2,61	63,9	1,99
$\text{SO}_4^{--}$ soluble.	238,5	2,485	183,9	1,91	86,9	0,90

Essayons, à partir de ces données, de définir la composition minéralogique de chacun des produits de grillage.

**1° Composition du produit de grillage en B (560°) :**

La solution de reprise par l'eau de la chalcosine partiellement grillée ne contient pratiquement pas de fer; elle est essentiellement constituée de sulfate de cuivre dont il est facile de déterminer la teneur à partir du dosage des ions  $\text{SO}_4^{--}$ .

D'autre part, sur la base des renseignements apportés par l'examen aux rayons X, on déduira les teneurs en  $\text{Cu}_2\text{S}$  et  $\text{Cu}_2\text{O}$  des taux de soufre et de cuivre présents dans l'échantillon sous une forme autre que  $\text{SO}_4\text{Cu}$ .

Enfin, compte tenu des études antérieures sur la décomposition des sulfures de fer, nous supposerons qu'à 560° le fer est à l'état d'oxyde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; la présence de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  est peu probable car aucun caractère ferromagnétique n'a été observé.

Tout calcul fait, la composition au point B est la suivante :

$\text{SiO}_2$ . . . . .	3,1 mg.
$\text{Cu}_2\text{S}$ . . . . .	609,7 »
$\text{SO}_4\text{Cu}$ . . . . .	396,7 »
$\text{Cu}_2\text{O}$ . . . . .	115,8 »
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	39,9 »

On notera que le poids global de ces éléments, soit 1165,3 mg, se rapproche sensiblement du poids de l'échantillon au point B : 1167,3 mg.

2° *Composition du produit de grillage en C (600°) :*

Alors que le résidu de grillage en C devrait avoir, d'après l'échelle gravimétrique de la courbe 24 un poids voisin de 1010 mg, nous avons en fait enregistré à la pesée 1073 mg. Cette reprise de poids spontanée après l'arrêt du grillage rend impossible toute interprétation précise de l'analyse.

De la même façon que pour l'échantillon B, on peut calculer que le produit de grillage contient en C :

$\text{SO}_4\text{Cu}$ :	304,9 mg.
$\text{Cu}_2\text{O}$ :	706,1 mg.

Il reste en outre 22,4 mg de soufre qui peut se trouver combiné soit sous forme de  $\text{Cu}_2\text{S}$  encore non dissocié, soit à l'état de sulfate basique, lequel est difficilement solubilisable au cours de la digestion dans l'eau tiède. Comme il est d'autre part possible qu'une petite partie du cuivre soit à l'état de  $\text{CuO}$ , on ne saurait définir la composition exacte de la substance recueillie.

Le fait important est la présence d'une forte proportion d'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$  et de sulfate soluble, ce dernier étant cependant moins abondant qu'au point B.

3° *Composition du produit de grillage en D :*

Le produit de grillage obtenu en D est à demi fondu et coloré en noir. Il n'a pas repris de poids après l'arrêt du chauffage.

La composition approximative établie à partir des données analytiques est la suivante :

$\text{SiO}_2$ . . . . .	3,1 mg.
$\text{SO}_4\text{Cu}$ . . . . .	143,6 »
$\text{CuO}$ . . . . .	868,0 »
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	38,5 »
S restant. . . . .	34,9 »

On ne peut admettre que le soufre « restant » soit combiné sous forme de chalcosine encore non oxydée, car le produit de grillage en D contiendrait alors davantage de  $\text{Cu}_2\text{S}$  (173,5 mg) que celui de grillage en C (111,4 mg). On voit mal comment le taux de sulfure de cuivre pourrait augmenter de C en D alors que la température s'élève de 530 à 600°.

Aussi supposons-nous que ce soufre « restant » est combiné au  $\text{CuO}$  à l'état de sulfates basiques qui n'auraient pas été décomposés lors du traitement par l'eau bouillante.

**Remarque à propos des sulfates basiques de cuivre :**

Les sulfates basiques de cuivre ont été préparés et étudiés par ROUCHER [19], KLOBB [20], RECOURA [21], WÖHLER [22 et 23] et divers chimistes. On connaît en particulier le sulfate bibasique  $\text{SO}_3, 2 \text{CuO}$ , coloré en jaune brun et le sulfate tribasique  $\text{SO}_3, 3 \text{CuO}, 2,5 \text{H}_2\text{O}$ , bleu vert.

Le sulfate bibasique se forme, selon ROUCHER et KLOBB, lorsqu'on chauffe au rouge sombre du sulfate neutre de cuivre.

Il semble certain qu'une partie du sulfate de cuivre formé au cours du grillage de la chalcosine existe sous forme de sulfate bi ou tribasique. Cependant, il est difficile d'apprécier la proportion de sels basiques ainsi élaborés : l'examen aux rayons X ne donne aucune indication et au cours de la reprise par l'eau bouillante une forte proportion de sulfate basique doit se trouver dissocié, le sulfate neutre étant solubilisé.

Ainsi, lors de l'essai de grillage partiel arrêté au point D, il est probable qu'une partie du sulfate  $\text{SO}_4\text{Cu}$  solubilisable dans l'eau déterminé par l'analyse (13,1 %), correspond à une dissociation de sulfate bibasique.

En certains cas, nous avons remarqué à la surface du produit fondu recueilli sur la coupelle après les expériences C et D, des traînées jaune orangé qui pourraient correspondre au sulfate bibasique  $\text{SO}_4\text{Cu}, 2 \text{CuO}$ . Nous n'avons pu détacher de l'enduit adhérant fortement à la coupelle suffisamment de produit pur pour faire une étude au microscope ou aux rayons X. Cependant nous avons nettement remarqué que les traînées jaune orangé prenaient une teinte verdâtre si on les abandonnait à l'air libre. Cette observation est à rapprocher de celle faite par ROUCHER dans son mémoire sur les sulfates basiques, selon laquelle les sulfates bibasiques se transformeraient spontanément en une masse verte correspondant à un mélange de sulfate neutre  $\text{SO}_4\text{Cu}$  et de sulfate tribasique hydraté.

**Interprétation du grillage de la chalcosine :**

(échantillon 2, grillage ménagé).

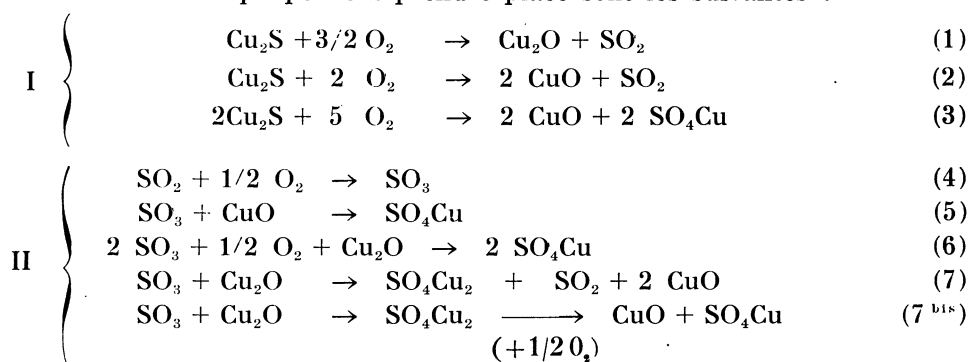
Les renseignements fournis par l'étude des produits de grillage partiel, de l'échantillon 2 dans des conditions ménagées, vont nous permettre d'interpréter tout d'abord la courbe 24, prise comme terme de référence et de préciser ensuite de façon plus générale le mécanisme de décomposition de la chalcosine dans des conditions variées d'oxydation.

Les tronçons AB, BC, CD et DE de la courbe 24 correspondent à autant de stades bien déterminés du grillage :

1° *Phase AB* :

D'après la composition de l'échantillon recueilli au point B, l'accroissement de poids observé entre 420 et 560° peut être attribué à une oxydation du sulfure de cuivre, conduisant à la formation de sulfate de cuivre  $\text{SO}_4\text{Cu}$  et d'oxyde de cuivre essentiellement à l'état cuprite  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Les réactions qui peuvent prendre place sont les suivantes :



C'est la réaction [1] qui joue le rôle prépondérant dans les conditions où nous avons opéré puisque l'oxyde de cuivre obtenu est sous forme  $\text{Cu}_2\text{O}$ . L'anhydride sulfureux, oxydé en  $\text{SO}_3$  [4], doit se combiner à la cuprite pour donner du sulfate cuivrique suivant la réaction [6]. Il est probable que plusieurs des réactions ci-dessus se produisent simultanément.

L'allure de la courbe, qui indique un accroissement de poids brutal et continu à partir du point B, montre bien que la formation de sulfate se fait parallèlement à l'oxydation du sulfure sans que celle-ci constitue un premier temps distinct. Il serait donc possible que le sulfate se forme directement à partir du sulfure.

A la température de 560° environ qui correspond au point B, l'échantillon contient :

$$\begin{array}{l}
 34 \% \text{SO}_4\text{Cu} \\
 52 \% \text{Cu}_2\text{S} \\
 9 \% \text{Cu}_2\text{O}.
 \end{array}$$

Nous n'avons pas fait intervenir dans ces considérations sur la première phase du grillage, le sulfure de fer qui existe dans l'échantillon en proportion non négligeable. Nous avons vu précédemment que le sulfure de fer se décomposait et s'oxydait ordinairement à une température un peu inférieure à 450° et voisine par conséquent de la température d'oxydation du sulfure de cuivre.

Comme dans le cas de la pyrite, de la marcasite et de la pyrrhotite, il est probable que ce sulfure se transforme en oxyde ferreux  $\text{FeO}$  puis en oxyde ferrique  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  avec possibilité de former des sulfates de fer.

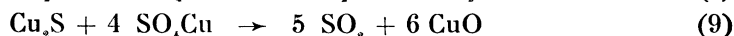
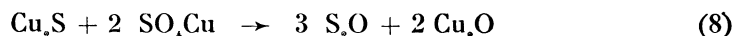
Ces sulfates de fer, par réaction de double décomposition sur la cuprite  $\text{Cu}_2\text{O}$ , conduiraient au sulfate de cuivre  $\text{SO}_4\text{Cu}$ .

En même temps, l'anhydride sulfurique  $\text{SO}_3$  provenant de l'oxydation du sulfure de fer, contribuerait à augmenter la proportion de sulfate de cuivre en réagissant sur l'oxyde de cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

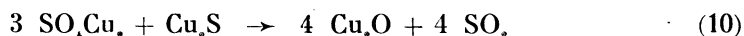
### 2° Phase BC :

De 560 à 600° intervient une réaction brutale de décomposition qui vient annuler les effets de l'oxydation et de la sulfatation.

Nous pensons que la perte de poids observée sur la courbe résulte d'une double décomposition entre le sulfure  $\text{Cu}_2\text{S}$  encore non attaqué et le sulfate de cuivre formé; les réactions chimiques envisagées peuvent s'écrire :



Si une partie du sulfate de cuivre existait à l'état cuivreux, une réaction analogue pourrait concourir à la formation de  $\text{Cu}_2\text{O}$  :



Les résultats de l'étude analytique et de l'examen aux rayons X ayant révélé l'existence d'une forte proportion de ténorite au point C, c'est vraisemblablement la réaction [8] qui prédomine pendant la phase BC.

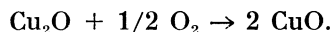
Cette réaction de double décomposition, qui fait intervenir 1 molécule  $\text{Cu}_2\text{S}$  pour 2 molécules  $\text{SO}_4\text{Cu}$ , s'accompagne d'une perte de poids théorique de 174,1 mg. Or, en B, le produit de grillage contient 396,6 mg de sulfate  $\text{SO}_4\text{Cu}$  qui seront susceptibles de réagir sur 198 mg de sulfure  $\text{Cu}_2\text{S}$ . En pratique, la perte de poids enregistrée entre B et C, qui devrait être de 238 mg, n'est que de 155 mg.

Il y a donc lieu d'envisager de B à C l'existence de plusieurs réactions simultanées à effets opposés et dont la résultante sur le plan pondéral est négative : d'une part se poursuit l'oxydation du sulfure de cuivre avec formation de sulfate, de l'autre le sulfate ainsi élaboré réagit sur le sulfure encore non attaqué pour former essentiellement de l'oxyde cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

### 3° Phase CD :

L'augmentation de poids qui se produit de 600 à 700° peut s'expliquer par l'intervention de plusieurs réactions .

- Oxydation et sulfatation du sulfure encore intact.
- Formation de sulfates basiques aux dépens de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .
- Oxydation de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en  $\text{CuO}$  suivant la réaction :



Comme l'oxyde de cuivre contenu dans le produit de grillage est au point C entièrement sous la forme  $\text{Cu}_2\text{O}$  et en D sous forme  $\text{CuO}$ , il est normal d'interpréter la phase CD comme traduisant l'oxydation de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en  $\text{CuO}$ .

La courbe 29, enregistrée sur de l'oxyde cuivreux pur R. P., montre que l'oxydation en CuO s'effectue progressivement entre 300 et 700°; le bioxyde obtenu fond vers 1.000°, en accord avec les observations de WOHLER et FOSS [23].

D'après cet essai témoin, on ne saurait s'étonner de constater qu'à 700°, la totalité de l'oxyde cuivreux élaboré au cours des stades AB et BC du grillage soit transformé en CuO.

Il ressort des résultats analytiques que le produit de grillage en D contient 13,1 % de sulfate  $\text{SO}_4\text{Cu}$  et une certaine proportion de sulfates basiques. Ces derniers se forment principalement durant la phase CD par réaction de  $\text{SO}_3$  sur CuO.

#### 4° Phase DE :

La dernière portion de la courbe DE traduit la décomposition des sulfates existant au point D. En E, à 950°, la plus grande partie du sulfate de cuivre est dissocié; la perte de poids, jusque-là très rapide, devient beaucoup plus lente. Le produit final du grillage est fondu, de couleur noire; il est formé de ténorite CuO mêlée d'une très petite quantité de  $\text{Cu}^2\text{O}$ . Le fer présent dans l'échantillon se retrouve à l'état de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

La courbe 30, enregistrée sur du sulfate de cuivre pur séché à 105°, montre que sa décomposition s'effectue vers 700° en bioxyde CuO, après passage possible par le stade de sulfates basiques, comme l'a indiqué BAER [24]; l'inflexion observée à 230° traduit le départ des 2 molécules d'eau d'hydratation.

On constate que la branche DE de la courbe 24 coïncide avec l'inflexion de décomposition du sulfate de cuivre pur.

#### Etude du grillage dans le cas général. — Influence des conditions d'oxydation :

Les courbes 23 et 25, obtenues sur les échantillons 1 et 3 dans les mêmes conditions d'aération du four que la courbe 24 sur l'échantillon 2, ont sensiblement, comme nous l'avons signalé, la même allure générale que cette dernière. Les seules différences consistent en ce que les crochets B, C, ou D sont plus ou moins accentués et décalés en température.

On peut donc admettre que le mécanisme du grillage est le même pour les trois échantillons étudiés; seules varient la vitesse et l'importance des diverses réactions chimiques suivant la composition des minerais ou l'épaisseur de la couche placée sur la coupelle.

Les courbes 26, 27 et 28 obtenues sur les échantillons 1, 2 et 3 dans des conditions de grillage « oxydantes » sont très voisines les unes des autres et diffèrent des courbes de grillage ménagé en ce que le crochet C, très net sur ces dernières, est remplacé alors par une simple inflexion à peine marquée.

Nous avons vu que la branche BC des courbes de grillage ménagé pouvait s'interpréter comme la résultante de 2 réactions d'effets pondéraux



opposés : oxydation du sulfure de cuivre et formation de sulfate d'une part, double décomposition entre le sulfate et le sulfure aboutissant à la formation de cuprite  $\text{Cu}_2\text{O}$ , d'autre part. Selon les vitesses propres de ces deux réactions, l'allure de la courbe entre B et C sera différente. On conçoit qu'une oxydation très ménagée ou une répartition de la substance en couche épaisse favoriseront la double décomposition; au contraire, ainsi que nous l'avons observé, une atmosphère très oxydante favorisera l'oxydation du sulfure de cuivre et le crochet BC se réduira alors à une simple inflexion.

Les conditions d'oxydation ont-elles une influence déterminée sur la formation de sulfate ?

Nous avons montré, dans le cas du grillage ménagé de l'échantillon 2, qu'à  $750^\circ$  le produit calciné contient 13,2 % de sulfate neutre  $\text{SO}_4\text{Cu}$ ; il existe vraisemblablement d'autre part une quantité appréciable de sulfates basiques que nous n'avons pu déterminer.

Bien que nous n'ayons fait aucune détermination chimique sur les produits de grillage oxydant, une évaluation approximative du taux de sulfate peut être tirée de l'examen des courbes pondérales.

Au point D de la courbe 27, obtenue par grillage oxydant sur l'échantillon 2, à  $600^\circ$ , l'accroissement de poids observé est maximum. Sachant que le produit est alors essentiellement constitué de sulfate de cuivre et d'oxydes  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , on peut calculer qu'il renferme 49 %  $\text{SO}_4\text{Cu}$  dont une partie vraisemblablement combinée à l'état de sulfates basiques  $\text{SO}_3$ , 2  $\text{CuO}$ .

Rappelons qu'au point D de la courbe 24, obtenue par grillage ménagé, correspondait une teneur de 13,1 %  $\text{SO}_4\text{Cu}$ .

A la même température de  $600^\circ$ , le taux de sulfate formé est donc beaucoup plus fort lorsque le grillage est effectué dans des conditions nettement oxydantes, ce qui s'explique par l'importance moindre alors présentée par les réactions de double décomposition durant la phase BC.

#### Récapitulation :

D'une façon générale, le processus du grillage de la chalcosine peut se résumer de la façon suivante :

1° De  $350-390^\circ$  à  $430-560^\circ$  : Oxydation de la chalcosine, formation de sulfate de cuivre et d'oxyde cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

2° De  $430-520^\circ$  à  $530-600^\circ$  : Les réactions ci-dessus se poursuivent, mais il se produit une réaction de décomposition entre  $\text{SO}_4\text{Cu}$  et  $\text{Cu}_2\text{S}$ , dont les effets compensent pondéralement ceux de la sulfatation.

Cette réaction de double décomposition est d'autant plus nette que les conditions d'oxydation sont plus ménagées. Il se forme  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

3° De  $530-560^\circ$  à  $700^\circ$  : Interviennent alors l'oxydation de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en  $\text{CuO}$ , la formation des sulfates basiques  $\text{SO}_3$ , 2  $\text{CuO}$  et  $\text{SO}_3$ , 3  $\text{CuO}$ , l'oxydation et la sulfatation du sulfure de cuivre encore intact.

4° Au-delà de  $700^\circ$  : Décomposition des sulfates avec formation de  $\text{CuO}$ .

## CHAPITRE VI

### ÉTUDE DU GRILLAGE DE LA CHALCOPYRITE

**Echantillons étudiés :**

Nous avons choisi, dans la collection du Laboratoire de Minéralogie, 2 échantillons de chalcopryrite dont l'analyse chimique nous a fourni la composition :

Élément dosé	Éch. 1 — Chalcopryrite d'Oms (Pyrénées-Orient.)		Éch. 2 — Chalcopryrite sans provenance	
	%	moléc.	%	moléc.
SiO <sub>2</sub> . . . . .	2,7	0,044	0,4	0,005
Cu. . . . .	33,0	0,518	33,5	0,527
Fe. . . . .	30,5	0,566	31,1	0,556
S. . . . .	33,6	1,048	34,7	1,082

Si on suppose la totalité du cuivre combinée au soufre et au fer sous forme la chalcopryrite CuFeS<sub>2</sub>, le premier échantillon contiendrait 95,0 % de ce minéral, et le second 96,7 %.

Toutefois, la présence d'atomes de fer et de soufre en excédent par rapport à ceux qui entrent dans la formule FeCuS<sub>2</sub>, laisse à penser que les deux minerais peuvent renfermer une quantité de sulfure de fer (pyrite ou pyrrhotite) et peut-être d'érubescite (3 Cu<sub>2</sub>S, Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) provenant de l'altération de la chalcopryrite.

Seules les raies de diffraction de la chalcopryrite apparaissent aux rayons X.

**Description des courbes de grillage : (Planche V)**

*1° Echantillon 1 :*

Les courbes 31 et 32 ont été obtenues dans des conditions d'oxydation différentes : la première correspond au grillage dit « oxydant », la seconde au grillage « ménagé ».

On peut constater que l'allure générale est sensiblement la même dans les deux cas :

Nous observons tout d'abord, vers 330-350°, une perte de poids qui, au point A (400° environ), correspond à 2 % du poids de l'échantillon soumis au grillage. Cette perte est alors compensée par une vive réaction d'oxydation qui se traduit par une augmentation de poids, atteignant son maximum au point C des deux courbes (600 à 650°) où elle correspond à 25 % environ du poids initial dans le cas du grillage dit « oxydant » (courbe 31) et à 22 % environ pour le grillage « ménagé » (courbe 32).

Entre les points A et C, nous notons aux environs de  $500^{\circ}$  une inflexion très nette (B) qui traduit un ralentissement de la réaction en cours.

A partir du point C et après un palier bien marqué dans le cas de la courbe 31, nous observons une réaction de décomposition brutale qui se poursuit jusqu'à la température de  $800^{\circ}$  (D).

Au-delà, la perte de poids devient pratiquement nulle (grillage oxydant) ou très faible (grillage ménagé). Dans les deux cas on relève encore, au-delà de  $1.100^{\circ}$ , une dernière inflexion de la courbe correspondant à une faible décomposition (E).

Les produits de grillage accusent finalement une perte de poids d'environ 15 % par rapport à l'échantillon de départ.

## 2° Echantillon 2 :

La courbe thermopondérale 33, qui a été obtenue par grillage « oxydant » de l'échantillon 2, ne présente aucune différence essentielle avec les courbes que nous venons de décrire.

On note que le crochet A est moins accentué. Le point C correspond à une température de  $680^{\circ}$  et à une augmentation de poids maxima de 22,2 %. L'analyse a été arrêtée vers  $1.000^{\circ}$ , aussi l'inflexion E n'apparaît pas sur la courbe.

## Formation de sulfate de cuivre :

L'ampleur du crochet d'oxydation des courbes pondérales paraît indiquer la formation d'une quantité abondante de sulfate; nous avons donc procédé, sur les 2 échantillons étudiés, à des grillages partiels arrêtés au point C, pour déterminer par voie chimique les teneurs en sulfates solubles.

La technique utilisée pour ces essais est la même que celle employée lors de l'étude de la pyrite, de la blende et de la chalcosine; nous nous sommes assurés qu'aucune réaction ne venait modifier la composition et le poids des échantillons après l'arrêt de la chauffe du four.

Les produits de grillage ainsi obtenus ont été repris par  $150 \text{ cm}^3$  d'eau distillée additionnée de  $2 \text{ cm}^3$  d'acide chlorhydrique concentré, pendant 2 heures à  $70^{\circ}$ . Après filtration de l'insoluble, nous avons effectué sur la solution le dosage gravimétrique des ions  $\text{SO}_4^{--}$ , le dosage électrolytique du cuivre, et le dosage volumétrique du fer total.

Nous n'avons pas dosé séparément les ions  $\text{Fe}^{++}$  et  $\text{Fe}^{+++}$ , étant donné la faible teneur en fer des solutions de lessivage; d'ailleurs, la prépondérance de l'un ou l'autre de ces cations semble très variable suivant les conditions d'expérience et d'un essai à l'autre.

Le tableau ci-dessous résume l'ensemble des résultats obtenus :

Caractéristiques des divers essais	Essai 1 Éch. 1, grillage oxydant (630°)		Essai 2 Éch. 1, grillage ménagé (650°)		Essai 3 Éch. 2, grillage oxydant (680°)	
	mg.	mmol.	mg.	mmol.	mg.	mmol.
Poids de la prise d'essai (mg.) . . . .	600,2		806,3		799,0	
Poids après l'arrêt du grillage en C (630° à 680°). . . . .	754,2		986,2		993,0	
<i>Dosage des éléments solubles</i>	mg.	mmol.	mg.	mmol.	mg.	mmol.
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> . . . . .	264,0	2,75	378,6	3,94	343,7	3,57
Cu <sup>++</sup> . . . . .	158,6	2,49	221,5	3,48	225,2	3,54
Fe. . . . .	18,2	0,33	14,0	0,25	2,8	0,05

**Observations :**

1° *Essai 1 :*

D'après les données ci-dessus, le produit de grillage au point C renferme 397,4 mg. de sulfate SO<sub>4</sub>Cu soit 52,7 % ; 79 % du cuivre contenu dans la prise d'essai se trouvent donc transformés en sulfates.

La teneur en sulfate de fer, calculée d'après la quantité de fer contenue dans la solution de lessivage, varie de 6,6 à 8,7 % suivant que l'on considère le fer sous la valence 2 (Fe<sup>++</sup>), ou 3 (Fe<sup>+++</sup>).

Dans l'une ou l'autre hypothèse, on remarque d'ailleurs un déficit d'ions SO<sub>4</sub><sup>-</sup> par rapport aux atomes de fer, ce qui est peut-être à rattacher à l'existence d'une certaine proportion de sulfates basiques de fer ou de cuivre.

2° *Essai 2 :*

Le produit de grillage contient ici 556 mg. de sulfate soluble SO<sub>4</sub>Cu, soit 56,2 % : 84 % du cuivre présent au départ ont été transformés en sulfate.

Calculé d'après la teneur en fer, le taux de sulfate de fer est compris entre 3,8 et 5 % suivant la valence attribuée au cation. Nous relevons un excès d'ions SO<sub>4</sub><sup>-</sup> par rapport aux atomes de fer.

3° *Essai 3 :*

Le produit de grillage renferme 569 mg. de sulfate de cuivre soluble, soit 57,2 % ; 84 % du cuivre de la chalcopryrite se retrouvent à l'état de sulfate de cuivre.

La teneur en sulfates de fer est très faible : de 0,7 à 1 % suivant la valence attribuée au fer.

Examiné aux rayons X, le produit de grillage partiel obtenu au cours de l'essai 3 présente essentiellement les raies de l'oxyde ferrique Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et du sulfate de cuivre SO<sub>4</sub>Cu.

**Interprétation du grillage de la chalcopirite :****A. — Dissociation du minerai :**

Les divers échantillons étudiés sont stables jusqu'à une température de 330-350° à laquelle commence la décomposition.

Au point de vue minéralogique, la chalcopirite est un sulfate mixte de fer et de cuivre dont la composition chimique est traduite par les formules  $\text{FeCuS}_2$  ou  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  ou encore  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{FeS}$ .

Selon PROST (*loc. cit.*) la chalcopirite soumise au chauffage abandonne d'abord du soufre qui se transforme immédiatement en anhydride sulfureux avec dégagement de chaleur.

Dans le but de préciser la valeur de cette hypothèse, nous avons effectué les deux expériences ci-dessous :

1° Nous avons en premier lieu réalisé l'oxydation très ménagée de la chalcopirite, échantillon 1, en effectuant l'analyse thermopondérale dans un courant d'azote contenant des traces d'oxygène.

La courbe 34 ainsi obtenue correspond donc à une oxydation très lente du minerai. On y observe une perte de poids continue entre 320 et 1.000° avec, au voisinage de 500°, une inflexion bien accentuée qui paraît indiquer une vitesse de décomposition particulièrement rapide dans ce domaine de température.

Les transformations chimiques correspondantes peuvent se résumer en une élimination progressive du soufre combiné au cuivre et au fer, avec formation d'oxydes métalliques sous une valence inférieure ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ), par suite de la faible teneur en oxygène de l'atmosphère du four.

Aux rayons X, le produit de grillage donne les raies de la magnétite; on observe en outre des raies plus faibles non identifiées. Peut-être s'agit-il d'un ferrite de cuivre  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  qui résulterait de la réaction d'oxyde de fer acide sur  $\text{CuO}$  basique. Selon KIRK OTHMER [25], le ferrite de cuivre se formerait très facilement au-dessus de 550°.

L'inflexion que nous avons signalée vers 500° peut s'interpréter comme étant liée au départ d'atomes de soufre libérés par un remaniement du réseau cristallin; l'élimination de ces atomes se ferait avec plus de facilité que celle des atomes restant combinés au fer et au cuivre.

2° En second lieu, nous avons effectué l'analyse thermique pondérale d'un mélange de 261 mg. de sulfure ferreux, 236 mg. de sulfure cuivreux et 47,5 mg. de soufre; ces proportions correspondent à la formule de la chalcopirite  $\text{Cu}_2\text{S}$ , 2  $\text{FeS}$ , S. Les 3 constituants, intimement mélangés, présentaient une finesse telle que la totalité du produit passait au tamis de 65  $\mu$ .

La courbe 35, obtenue dans ces conditions, a même allure que les courbes pondérales obtenues avec la chalcopirite.

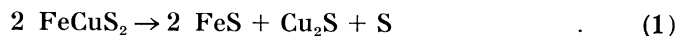
Le crochet initial A est toutefois plus important et les températures de réaction sont décalées vers les hautes températures d'environ 50°.

On peut en déduire que la chalcopirite se comporte au grillage comme si elle était formée d'un mélange convenable de sulfure de fer, de sulfure de cuivre et de soufre.

Le diagramme de rayons X obtenu sur le produit de grillage présente les raies de la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et de la ténorite  $\text{CuO}$ .

Nous noterons que H. SAITO (*loc. cit.*) a observé de son côté qu'un mélange en poids équivalent de chalcosine, de pyrite et pyrrhotite avait des propriétés très semblables à celles de la chalcopirite, les propriétés individuelles des constituants étant cachées.

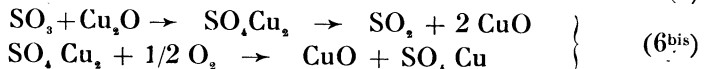
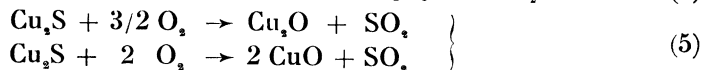
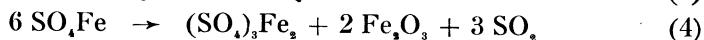
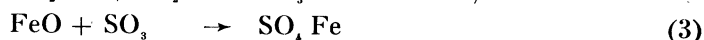
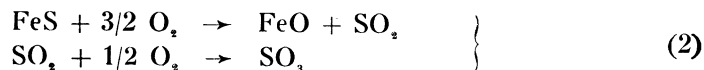
Les deux expériences que nous venons de relater conduisent donc à admettre que la décomposition de la chalcopirite est précédée d'un remaniement du réseau cristallin de ce minerai, tendant à libérer ses éléments qui peuvent se regrouper dans des réseaux différents. Cette dissociation peut se représenter par la réaction :



#### B. — Réactions d'oxydation :

Le soufre libéré par la dissociation du réseau de la chalcopirite doit s'oxyder en premier lieu et le crochet A observé vers  $350^\circ$  sur les courbes thermopondérales peut s'interpréter comme correspondant à sa combustion avec formation d'anhydride sulfureux.

Cette réaction, par son caractère exothermique, déclencherait l'oxydation des sulfures de fer et de cuivre. L'oxydation doit s'effectuer suivant un ensemble de réactions dont il est difficile de pénétrer la complexité par suite de l'impossibilité d'arrêter le grillage avant le point C et que l'on peut rapprocher de celles qui interviennent dans le grillage de la pyrrhotite et de la chalcosine :



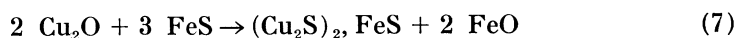
L'oxydation des sulfures suit-elle immédiatement la dissociation du minerai ? Celle-ci est-elle instantanée ou progressive ? Pour répondre à ces problèmes, nous avons effectué sur l'échantillon 1 un essai de grillage partiel que nous avons arrêté au début de la réaction de sulfatation (point B de la courbe 31). Le grillage a été stoppé par arrêt du chauffage et envoi d'un courant d'azote dans l'atmosphère du four.

Seules les raies de la chalcopirite apparaissent sur le diagramme de diffraction aux rayons X que nous avons enregistré.

Cette expérience tendrait donc soit à infirmer l'hypothèse d'une dissociation de la chalcopirite avant l'oxydation, soit à montrer que la dissociation est progressive et suivie immédiatement de l'oxydation. A la lumière des résultats obtenus précédemment, nous penchons pour cette dernière alternative.

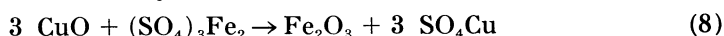
Etant donné la grande affinité du cuivre pour le soufre et celle du fer pour l'oxygène, il est possible que le fer ait tendance à s'oxyder le premier; mais il semble probable que les réactions (2) et (5) se déclenchent presque simultanément par suite de l'élévation de température spontanée de la masse de l'échantillon.

Les réactions secondaires dont on peut envisager le développement durant cette phase du grillage sont nombreuses; *YOUKH* [26] a indiqué que si on chauffait un mélange de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{FeS}$ , la plus grande partie du soufre passait du fer au cuivre. Il ne se formerait pas de  $\text{SO}_2$  et on aurait la réaction :



Une partie de l'oxyde de cuivre serait retransformée en sulfure et le sulfure de cuivre se décomposerait donc moins vite que le sulfure de fer.

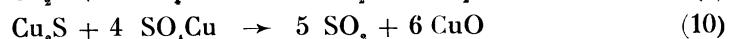
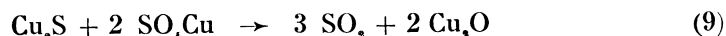
Par ailleurs, il est probable que le sulfate de fer formé au cours du grillage est susceptible de se transformer au moins partiellement en sulfate de cuivre par réaction sur l'oxyde de cuivre :



Des essais complémentaires dont nous exposerons le détail ultérieurement ont montré avec quelle facilité se produisait cette réaction de double décomposition que nous étudierons d'un point de vue général au chap. VIII.

De même que pour la chalcosine, l'inflexion BC des courbes pondérales peut s'interpréter comme la conséquence d'une réaction de double décomposition entre le sulfate de cuivre et les sulfures de fer ou de cuivre non dissociés.

On aurait par exemple :



Au contraire de ce que nous avons observé pour la chalcosine, l'inflexion BC ne paraît pas dépendre des conditions de grillage (grillage oxydant ou ménagé).

Au point C, qui correspond à une température de 600 à 650°, nous sommes en présence d'un mélange d'oxydes et de sulfates résultant des réactions complexes étudiées ci-dessus.

Le produit de grillage renferme alors plus de 50 % de son poids de sulfate de cuivre  $\text{SO}_4\text{Cu}$ ; la proportion de sulfate de fer, dont la plus grande

partie doit se trouver à l'état ferrique, est faible par rapport à celle du sulfate de cuivre : moins de 8 % ; cela peut tenir à ce que le sulfate ferrique est capable de réagir sur l'oxyde de cuivre ; enfin, il existe un écart notable entre les températures de dissociation des sulfates de fer et de cuivre : 600° pour  $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$  et 680° pour  $\text{SO}_4\text{Cu}$ .

Notons pour appuyer la première remarque que la proportion de sulfate de cuivre croît quand celle de sulfate de fer diminue.

Ainsi que l'a confirmé l'analyse aux rayons X, les oxydes de fer et de cuivre qui coexistent avec les sulfates au point C sont essentiellement sous forme de ténorite  $\text{CuO}$  et d'oligiste  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

#### C. — *Décomposition des sulfates.*

A une température variant de 650 à 750° suivant les expériences, commence la dissociation des sulfates. La réaction de décomposition est rapide et s'effectue sans qu'on puisse observer de discontinuité sur les courbes pondérales.

Le passage par la forme de sulfates basiques tels que  $\text{SO}_3, 2 \text{CuO}$  n'a pu être mis en évidence, bien que signalé par de nombreux auteurs.

A partir de 800°, la perte de poids devient très lente ; tout le cuivre et le fer sont sous forme d'oxydes :  $\text{CuO}, \text{Fe}_3\text{O}_4, \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

On observe aux rayons X les raies de diffraction de  $\text{CuO}$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sur le produit final de grillage des échantillons 1 et 2 ; comme on avait obtenu au point C le spectre de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , il y a lieu d'admettre qu'il s'est produit une réduction de cet oxyde entre 680 et 1.000°.

Au-delà de 1.000°, une partie de l'oxyde cuivrique  $\text{CuO}$  se transforme en cuprite  $\text{Cu}_2\text{O}$  par suite de la réaction d'équilibre :



La masse recueillie sur la coupelle se présente à l'état fondu.

#### Récapitulation :

Le comportement de la chalcopirite soumise au grillage peut se résumer ainsi :

1° De 330 à 350°, démolition du réseau cristallin du minerai, formation de  $\text{FeS}$  et  $\text{Cu}_2\text{S}$ , combustion du soufre libéré avec départ de  $\text{SO}_2$ .

2° Oxydation immédiate des sulfures simples  $\text{Cu}_2\text{S}$  et  $\text{FeS}_2$  avec formation de sulfates.

Indépendamment de ces réactions d'oxydation simples, on est conduit à envisager l'existence de réactions secondaires, telles que double décomposition entre sulfate de cuivre et sulfures, formation de sulfate de cuivre au détriment du sulfate de fer, etc...

3° Au-delà de 600-650° où la proportion de sulfate de cuivre dépasse 50 %, décomposition des sulfates de cuivre et de fer avec production de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{CuO}$ .

4° Au-delà de 1.000°, retransformation de la cuprite en ténorite avec fusion de la masse.



## CHAPITRE VII

### ÉTUDE DU GRILLAGE DE L'ÉRUBESCITE, DE DIVERSES MATTES CUIVREUSES ET DU CUIVRE GRIS

Nous avons appliqué l'analyse thermogravimétrique à des sulfures mixtes de fer et de cuivre soit naturels : érubescite, soit artificiels : mattes cuivreuses. Nous présenterons ensuite les résultats obtenus sur un échantillon de panabase, sulfure double de cuivre et d'antimoine.

#### A. — ERUBESCITE.

##### Echantillon étudié :

L'érubescite, appelée aussi bornite ou phillipsite, répond à la formule  $\text{Fe}_2\text{S}_3, 3 \text{Cu}_2\text{S}$  ou  $\text{FeCu}_3\text{S}_3$ .

Nous avons utilisé pour nos essais un échantillon provenant de Gormans-ton (Tasmanie). L'analyse chimique n'a pu être effectuée faute d'une quantité suffisante de matière; cependant, la pureté de l'échantillon a été contrôlée aux rayons X.

##### Résultats obtenus :

La courbe 36 (Planche VI) correspond au grillage dans des conditions normales d'oxydation (2 ouvertures dans le four).

Le minerai reprend du poids régulièrement à partir de  $400^\circ$  jusqu'à  $680^\circ$ , température où l'augmentation de poids atteint 41,3 %.

Ce premier stade du grillage peut s'interpréter simplement : il est probable que le minerai, tout comme la chalcoppyrite, subit vers  $400^\circ$  une dissociation libérant des éléments simples qui s'oxydent avec formation de sulfates de fer et de cuivre.

A partir de  $680^\circ$ , on observe une vive réaction de décomposition traduisant la dissociation des sulfates; au-delà de  $800^\circ$ , la perte de poids devient faible et tout l'échantillon est sous forme d'oxydes : ténorite  $\text{CuO}$  et oligiste  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

On notera vers  $1000^\circ$  une dernière perte de poids correspondant à une réduction de l'oxyde de cuivre qui passe au moins partiellement à l'état de cuprite  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Examiné aux rayons X, le produit de grillage présente en effet les raies caractéristiques de la cuprite.

La courbe pondérale de l'érubescite rappelle donc beaucoup par son allure celle obtenue avec la chalcoppyrite dans les mêmes conditions de grillage; la seule différence importante est l'absence de réaction de décomposition entre  $350$  et  $400^\circ$ ; d'autre part, on n'y observe pas d'inflexion comparable à celle que nous avons signalée vers  $500^\circ$  sur la branche AC des courbes de chalcoppyrite.

L'interprétation du grillage est simple : formation de sulfates et d'oxydes dans le 1<sup>er</sup> temps, de  $460$  à  $680^\circ$ , puis décomposition des sulfates aboutissant

à la formation d'oxydes;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  puis  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; une partie de l'oxyde de fer se trouve sous forme de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ce qui confère au produit final des propriétés faiblement magnétiques.

#### B. — MATTES CUIVREUSES.

##### Echantillons étudiés :

Nous avons soumis à l'analyse thermique 4 échantillons de mattes cuivreuses concentrées provenant de l'usine de Viviez (Société de la Vieille Montagne).

Leur composition chimique, déterminée par le Laboratoire de la Vieille Montagne, est indiquée sur le tableau ci-dessous où nous avons porté d'autre part les résultats de l'analyse aux rayons X :

Échantillon N°	1	2	3	4
Cu. . . . . %	69,8	38,3	17,1	3,1
S. . . . . %	20,34	22,7	25,7	26,6
Fe. . . . . %	3,8	30,0	51,2	60,4
Composition		$\text{FeS}$	$\text{FeS}$	$\text{FeS}$
aux	$\text{Cu}_2\text{S}$	+	+	abondant +
Rayons X	abondant	$\text{Cu}_2\text{S}$	$\text{Cu}_2\text{S}$	$\text{Cu}_2\text{S}$ , traces

Les 4 échantillons sont caractérisés, dans l'ordre de numérotage, par des teneurs croissantes en fer et décroissantes en cuivre. En dehors des sulfures  $\text{Cu}_2\text{S}$  et  $\text{FeS}$ , ils contiennent vraisemblablement des eutectiques, du ferrite de cuivre, des sulfates.

##### Résultats obtenus :

Les courbes 37, 38, 39 et 40 ont été obtenues respectivement sur les échantillons 1, 2, 3 et 4 dans des conditions normales d'oxydation.

Les 3 premières courbes sont très voisines d'allure et rappellent la courbe 36 (érubescite). On y observe un accroissement de poids déjà sensible à partir de  $250^\circ$  et très rapide au-dessus de  $400^\circ$ .

A une température variant de  $650$  à  $725^\circ$  (Point D), les sulfates élaborés pendant la phase d'oxydation (AD) se dissocient et conduisent à un mélange d'oxydes de fer et de cuivre; le produit de grillage est en général formé d'oxyde cuivrique  $\text{CuO}$ , d'oxyde magnétique  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou de sesquioxyde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

La composition aux rayons X des produits de grillage est la suivante :

Éch. 1	Éch. 2	Éch. 3	Éch. 4
$\text{CuO}$ + $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (traces)	$\text{CuO}$ + $\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ abondant	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ rhomboédr. + raies faibles non identifiées

La perte de poids enregistrée au delà de  $1000^\circ$  doit correspondre à une transformation partielle de l'oxyde  $\text{CuO}$  en  $\text{Cu}_2\text{O}$  bien que celui-ci ne soit pas identifiable sur les spectres X.

La courbe 40 (échantillon 4) se distingue des précédentes par la faible reprise de poids dont s'accompagne l'oxydation et la présence d'un double crochet BCD rappelant celui observé sur les courbes de chalcosine. La portion BC correspond vraisemblablement à une réaction de double décomposition entre sulfure et sulfate.

#### Discussion.

On peut tout d'abord remarquer que l'oxydation des mattes cuivreuses débute beaucoup plus tôt que celle des sulfures naturels : une faible reprise de poids se manifeste dès 250-300° pour s'accroître ensuite vers 450-500°.

En aucun cas, nous n'avons observé, durant la première phase du grillage, un crochet de décomposition analogue à celui rencontré dans le cas de la chalcopyrite.

Il nous paraît intéressant, par ailleurs, de rapprocher des teneurs en fer et en cuivre des divers échantillons, l'accroissement de poids maximum observé au cours du grillage, cet accroissement étant lié aux taux de sulfate élaboré :

Teneur en :	Éch. 1	Éch. 2	Éch. 3	Éch. 4
Cu. . . . . %	69,8	38,3	17,1	3,1
Fe. . . . . %	3,8	30,0	51,2	60,4
Acroissement de poids maximum. . . . . %	19,4	23,3	15,8	3,3

L'accroissement de poids est le plus important pour l'échantillon 2 où les teneurs en cuivre et en fer sont sensiblement les mêmes. Il est d'autant plus faible que la teneur en fer des mattes s'élève.

D'après ce que nous avons observé lors du grillage de la chalcopyrite, il est probable que la plus grande partie du sulfate formé au point D est du sulfate de cuivre; le point D se situe d'ailleurs au-delà de 600°, température de dissociation des sulfates de fer (rappelons que le sulfate de cuivre se décompose vers 680-700°).

#### C. — CUIVRE GRIS.

##### Echantillon étudié :

Nous avons choisi un cuivre gris du Saint-Gironnais que nous n'avons pu analyser faute de matière suffisante. L'examen aux rayons X en a confirmé la pureté; il s'agit d'un type panabase dont la formule peut s'écrire  $4 \text{Cu}_2\text{S}, \text{Sb}_2\text{S}_3$ .

##### Résultats obtenus :

La courbe 41 correspond à la décomposition de l'échantillon dans des conditions de grillage oxydantes.

Vers 400°, on observe un faible accroissement de poids, suivi, de 430 à 480°, par une brusque décomposition que nous supposons due à l'oxydation de trisulfure d'antimoine en oxyde antimonieux  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . En effet, le sulfure

d'antimoine naturel, la stibine, se décompose dès 300°. (Cf. courbe 16, Planche III.)

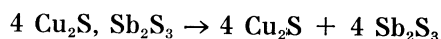
Ce premier temps du grillage serait suivi d'une oxydation du sulfure de cuivre en sulfate avec formation d'oxyde de cuivre. Ainsi s'explique la forte reprise de poids du tronçon BC.

Au delà de C (600°), où l'augmentation de poids est de 8,6 % du poids de la prise d'essai, le sulfate de cuivre se dissocie en oxyde suivant la branche CD de la courbe.

A partir de 800°, on obtient un mélange fondu de CuO et Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui distille lentement.

#### Discussion.

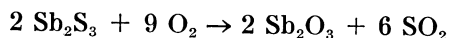
L'interprétation du grillage que nous venons d'exposer suppose que la panabase subit, vers 400°, un remaniement structural équivalent à une dissociation suivant la réaction :



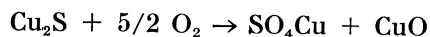
L'hypothèse est parfaitement plausible étant donné, d'une manière générale, l'instabilité des sulfures complexes.

Le grillage se fait ensuite en 3 temps :

1° 400-480° : Oxydation du sulfure d'antimoine Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.



2° 480-600° : Oxydation de Cu<sub>2</sub>S et formation de sulfate.



3° 650-750° : Dissociation du sulfate.

#### Récapitulation :

*L'érubescite et les mattes cuivreuses* s'oxydent en formant directement SO<sub>4</sub>Cu, qui se décompose à partir de 680-700°. La proportion de sulfate formé est la plus forte pour un échantillon de matte renfermant du fer et du cuivre en quantités sensiblement équivalentes; elle diminue lorsque la teneur en fer s'élève et, pour une matte contenant 3 % de cuivre, nous avons observé au cours de la sulfatation une réaction de double décomposition analogue à celle signalée dans le cas de la Chalcosine.

La *panabase*, soumise au grillage, se dissocie en sulfure d'antimoine et sulfure de cuivre. Le premier se décompose de 400 à 480° avec formation de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; le second s'oxyde dès 480° avec formation de sulfate qui se dissocie au-dessus de 650°.

## CHAPITRE VIII

### CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR L'ENSEMBLE DES RÉSULTATS OBTENUS

Nous venons d'exposer en détail les résultats obtenus par analyse thermopondérale de divers minerais sulfurés. Ce travail appelle un certain nombre de remarques générales.

#### I. — Possibilités offertes par la méthode thermopondérale en tant que méthode d'analyse minéralogique des minerais sulfurés :

a) La plupart des courbes d'analyse pondérale que nous avons obtenues sur une vingtaine de minerais sulfurés relativement purs sont sensiblement caractéristiques des espèces minéralogiques examinées.

Nous classerons, d'après leurs courbes thermopondérales de grillage oxydant, les minerais sulfurés que nous avons étudiés en 2 catégories : ceux qui se décomposent à l'air en perdant du poids et ceux qui au contraire s'oxydent avec augmentation de poids.

1° Dans le premier groupe se placent des sulfures simples qui se différencient par la température de début d'oxydation :

Stibine. . . . .	300°	Pyrrhotite. . . . .	450°
Marcasite. . . . .	380°	Mispickel. . . . .	460°
Pyrite. . . . .	410°	Blende. . . . .	600°

2° Le deuxième groupe, caractérisé par une oxydation avec augmentation de poids, correspond essentiellement aux minerais sulfurés du cuivre et du plomb. Les températures de début d'oxydation (grillage oxydant) sont les suivantes :

Chalcopyrite. . . . .	330°	Chalcosine. . . . .	350°
Galène. . . . .	340°	Érubescite . . . . .	400°

La chalcopyrite se distingue de la chalcosine par un crochet traduisant une perte de poids de 2 % environ, qui précède l'augmentation de poids due à la formation de sulfates.

Soumise au grillage ménagé, la chalcosine subit vers 500° une réaction de double décomposition qui se traduit par une allure en S caractéristique de la courbe de grillage; dans les mêmes conditions, la chalcopyrite présente seulement une légère inflexion.

Signalons d'autre part, pour la galène, un petit crochet caractéristique entre 700° et 740°, qui doit correspondre à une double décomposition.

Les mattes cuivreuses que nous avons étudiées en plus de ces minerais naturels, s'oxydent avec augmentation de poids vers 400°; l'augmentation de poids est maximum pour des teneurs sensiblement égales en fer et en cuivre (échantillon 2); l'inflexion caractérisant la réaction de double décomposition

entre sulfure et sulfate apparaît pour des teneurs en cuivre inférieures à 15 %.

L'échantillon de cuivre gris (panabase) sur lequel nous avons expérimenté se place à la fois dans les 2 catégories que nous venons d'énumérer : sa courbe pondérale présente une réaction de décomposition avec perte de poids vers 430° et une réaction d'oxydation avec augmentation de poids vers 480°.

b) La méthode thermopondérale peut donc constituer une aide précieuse pour le minéralogiste en l'aidant à caractériser un minerai sulfuré à l'état pur.

Nous nous sommes demandés s'il était possible de l'appliquer à des mélanges complexes de diverses espèces sulfurées : nous avons donc effectué l'analyse pondérale de 5 échantillons constitués par des mélanges à poids égaux de minerais sulfurés simples.

Les diagrammes thermiques, reproduits sur la planche VII, ont été enregistrés sur une thermobalance Chevenard dans des conditions de grillage oxydant identiques à celles déjà utilisées. L'échelle des températures est sensiblement plus étalée que sur l'installation employée en premier lieu : 25 cm pour 900°; d'autre part, la prise d'essai peut être plus importante, la sensibilité de la thermobalance correspondant à 1 cm d'ordonnée sur la courbe pour une variation de poids de 20 mg.

#### 1° *Mélange Pyrite Galène* (Courbe 42).

On observe, après une faible reprise de poids, la décomposition de la pyrite à la température habituelle soit 410° (A). Au-delà de 470° (B), la courbe se maintient sensiblement en palier jusqu'à 600° environ (C); on note alors une reprise de la décomposition jusqu'en D (680°) où la perte de poids totale atteint 140 mg.

Cette portion de la courbe correspond vraisemblablement à la décomposition de sulfates de fer formés au cours du grillage de  $\text{FeS}_2$ .

En D, l'échantillon reprend lentement du poids jusqu'à 800°, où le phénomène s'accroît.

En F, à 870°, la courbe accuse un maximum puis s'infléchit en indiquant une rapide décomposition due à la dissociation des sulfates de plomb.

On remarquera que la perte de poids de 140 mg. au point D (680°) est inférieure à celle que donnerait le grillage séparé des 600 mg. de pyrite inclus dans le mélange soit 190-200 mg. environ.

Il est probable que la formation de sulfate de plomb par grillage de  $\text{PbS}$  commence dès 350° comme l'indique la courbe de grillage obtenue sur le minerai pur, et que ses effets atténuent jusqu'en D la perte de poids due à la décomposition de la pyrite.

En résumé, il est facile d'identifier les 2 constituants du mélange d'après l'allure de la courbe thermopondérale : la pyrite se reconnaissant à son

début de décomposition vers 410°, la galène à la dissociation de sulfate de plomb vers 870°.

2° *Mélange Pyrite Blende* : (courbe 43).

Comme pour le mélange précédent, on reconnaît la pyrite à sa réaction de décomposition brutale précédée d'une légère reprise de poids, vers 410° (A).

A partir de 470° (B), la courbe se maintient sensiblement en palier jusqu'au point C (750°) avec une très faible perte de poids entre 580 et 650°.

Le tronçon C E de la courbe, de 750 à 850° indique une décomposition rapide marquée au point D (810°) par une brève inflexion.

A l'état pur, la blende commence à s'oxyder en ZnO vers 600°, température qui se place dans le domaine de dissociation des sulfates de fer. Une partie du SO<sub>3</sub> libéré par cette dernière réaction va donc se combiner au ZnO pour former du sulfate de zinc SO<sub>4</sub>Zn, l'augmentation de poids due à la formation de ce composé compensant la perte de poids due à l'oxydation du sulfure de zinc.

A 750° la plus grande partie du sulfure de zinc s'oxyde brusquement et le sulfate de zinc se dissocie. L'inflexion D paraît correspondre à celle déjà signalée sur l'échantillon de blende n° 3 (courbe 20, planche III).

— La pyrite se reconnaît donc à son début de décomposition vers 410°, la blende à la dissociation de sulfate de zinc vers 750°.

3° *Mélange Pyrite Blende Galène* : (Courbe 44).

La pyrite est toujours décomposée en premier, à 410° (A). De 460° (B) à 670° (C), la perte de poids est relativement faible, mais au-delà de cette température on observe une nette augmentation de poids; à partir de 750° ont lieu des réactions de décomposition que par comparaison avec les courbes précédentes nous interpréterons comme suit :

De 760 à 870° (tronçon C E), oxydation du sulfure de zinc et, accessoirement, décomposition du sulfate formé précédemment. On retrouve, vers 820°, l'inflexion D déjà signalée sur la blende pure (Ech. 3) et sur le mélange pyrite blende.

Au-delà de 870° (point E), décomposition du sulfate de plomb résultant de l'oxydation de la galène.

En résumé, dans le mélange ternaire étudié, la pyrite s'identifie par la réaction de décomposition bien marquée qui débute à 410°, la blende à la réaction de dissociation du sulfate de zinc qui se produit entre 760 et 870°, la galène à la décomposition de sulfate de plomb au-delà de 870°.

4° *Mélange Pyrite-Chalcosine* (courbe 45).

La courbe pondérale indique, à partir de 330°, une lente reprise de poids qui doit correspondre à l'oxydation de la chalcosine avec formation de sulfate de cuivre; à 410°, cette réaction est interrompue par la décomposition de la pyrite qui se traduit sur la courbe par un crochet équivalent à une perte de poids d'environ 20 mg. L'augmentation de poids reprend

aussitôt plus rapide pour atteindre son maximum à 630° où elle correspond à 180 mg.

Au-delà de cette température se produit la décomposition du sulfate de cuivre formé dans le premier stade du grillage; cette réaction est terminée à 875° (perte de poids : 214 mg.).

— La présence de pyrite se reconnaît seulement au crochet de décomposition signalé entre 410 et 420°. Ce crochet mis à part, la reprise de poids qui est continue entre 330 et 630° caractérise la formation de sulfates de cuivre; de l'étude directe de la chalcosine, de la chalcopyrite et des mattes cuivreuses, on peut déduire que l'importance de l'augmentation de poids (18 %) observée à 630° traduit l'existence de quantités sensiblement égales de  $\text{Cu}_2\text{S}$  et  $\text{FeS}_2$  dans le mélange. La réaction de décomposition qui se produit entre 630 et 875° confirme la formation de sulfate de cuivre au cours du grillage. Remarquons que la courbe du mélange  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  se distingue de celle de la chalcopyrite par l'absence de réaction d'oxydation avant le crochet de décomposition observé vers 380-400°.

5° *Mélange Pyrite-Chalcopyrite* (courbe 46).

Le premier stade du grillage discernable sur la courbe est la décomposition de la pyrite à 410°. La réaction, qui démarre de façon relativement brutale, est compensée dans ses effets à partir de 440°, par l'oxydation de la chalcopyrite qui aboutit à la formation de sulfate de cuivre.

La courbe accuse un maximum en C (650°) où le poids de l'échantillon est cependant inférieur à celui de la prise d'essai dont nous sommes partis. De 650 à 850° s'effectue la décomposition du sulfate de cuivre formé au cours du stade précédent.

— Comme dans les 4 mélanges que nous venons d'étudier, la pyrite se reconnaît à sa réaction décomposition vers 410°.

La reprise de poids observée entre 440° et 650° est très faible; la décomposition qui lui succède au-delà de 650° caractérisant la décomposition de sulfate de cuivre, on peut déduire de la courbe que le mélange étudié renfermait un fort excès de sulfure de fer par rapport au sulfure cuivre. L'absence de reprise de poids avant 410° infirmant la présence de chalcosine, on en conclura que le sulfure de cuivre doit se trouver à l'état de chalcopyrite.

#### Conclusion.

L'étude des 5 mélanges ci-dessus montre qu'il est possible, au moins dans de nombreux mélanges binaires, d'identifier les constituants minéralogiques de minerais sulfurés complexes grâce à l'analyse thermique pondérale.

L'analyse thermique préliminaire d'un certain nombre de mélanges de référence devrait fournir les éléments nécessaires à l'interprétation qualitative de nombreuses courbes de grillage.

Nous conviendrons cependant du champ d'application relativement limité de la méthode et des difficultés d'interprétation pouvant résulter de la



complexité des réactions chimiques susceptibles d'intervenir dès que plusieurs constituants coexistent.

## II. — Principaux types de réactions chimiques prenant place au cours du grillage :

Les réactions chimiques que nous avons mises en évidence dans les phénomènes de grillage, peuvent être groupées dans les catégories ci-dessous :

### 1° Réactions de dissociation des sulfures :

Il s'agit, pour les sulfures simples, de réactions équilibrées dans le sens qui nous intéresse et d'autant plus faciles que les chaleurs de formation des composés sont plus faibles.

Exemple :  $\text{Fe}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{FeS} + \text{S} - Q$  calories.

Nous y rattacherons les réactions de dissociation des sulfures complexes en éléments simples :

Exemple :  $3 \text{Cu}_2\text{S}, \text{Fe}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons 3 \text{Cu}_2\text{S} + 2 \text{FeS} + \text{S}$ .

### 2° Réactions d'oxydation :

Ces réactions, irréversibles et fortement exothermiques, constituent la phase principale du grillage.

Exemple :  $2 \text{FeS} + 7/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{SO}_2 + 285.000 \text{ cal.}$

$\text{Cu}_2\text{S} + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 93.000 \text{ cal.}$

Nous placerons dans cette catégorie la réaction primordiale d'oxydation de  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$  à partir de l'oxygène de l'air, pour laquelle les oxydes de fer et de cuivre jouent le rôle d'agents catalytiques.

Nous trouvons dans un brevet de WETHERBEE [27] les pourcentages de conversion de  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$  aux différentes températures : le maximum, 46 %, est atteint aux environs de  $568^\circ$ .

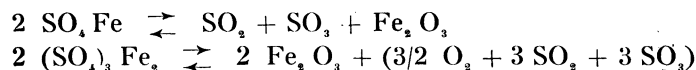
### 3° Réactions de « sulfatation » :

Elles consistent en des équilibres entre gaz acides et oxydes métalliques. La réaction type peut s'écrire :



M étant un métal bivalent tel que Fe, Pb, Zn, Cu. Etant réversibles, les réactions de formation et de décomposition des sulfates seront sous la dépendance des pressions partielles des produits gazeux de décomposition pour une température donnée.

Les courbes 47 et 48 (planche VIII), tracée d'après les données de GREULICH (*loc. cit.*) et PASCAL, indiquent aux différentes températures les pressions partielles de formation et dissociation des sulfates ferreux et ferriques, les réactions correspondantes étant écrites sous la forme :



En ce qui concerne la formation du sulfate de cuivre, nous trouvons dans ASHCROFT [28] l'indication des tensions d'équilibre aux différentes

températures de l'anhydride sulfurique et du sulfate :

Température ° C	Pression en m/m Hg
546	43
615	70
665	130
714	324
731	647

Bien entendu, les indications ci-dessus n'ont qu'une valeur toute théorique puisque les réactions secondaires entre sulfates, sulfures et oxydes ont été négligées pour ne considérer que les réactions réversibles entre sulfate, oxyde,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ .

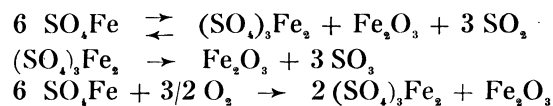
#### 4° Réactions de décomposition des sulfates :

Les réactions de dissociation des sulfates en oxydes et gaz acides sont les mêmes que les réactions de formation, l'équilibre étant seulement inversé au profit des oxydes.

Rappelons les températures auxquelles nous avons enregistré la décomposition des sulfates purs sous la pression atmosphérique :

$\text{SO}_4\text{Fe}$ . . . . .	500°	$\text{SO}_4\text{Zn}$ . . . . .	750°
$(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$ . . . . .	550°	$\text{SO}_4\text{Cu}$ . . . . .	700°

Aux réactions de dissociation de sulfates simples, nous rattacherons l'ensemble des réactions correspondant à la transformation par dissociation ou oxydation du sulfate ferreux en sulfate ferrique :

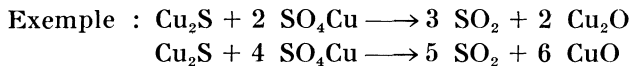


La première de ces réactions a été étudiée par MARCHAL [29], NEUMAN [30] et GREULICH [31] qui a indiqué les pressions partielles de  $\text{SO}_2$  aux différentes températures.

#### 5° Réactions de double décomposition :

Ces réactions assez complexes jouent un rôle important dans le grillage où elles sont à la fois génératrices et destructrices de sulfates.

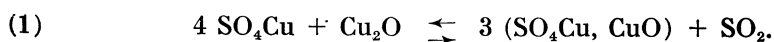
Les sulfates sont tout d'abord susceptibles de réagir sur les sulfures métalliques encore non oxydés :



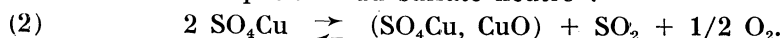
ASHCROFT rend ces réactions responsables de l'échec des essais industriels de grillage sulfatant à partir des minerais sulfurés de cuivre.

Autre fait important mis en évidence par nos essais, les sulfates sont susceptibles de réagir soit sur un oxyde de même métal (formation de sulfates basiques), soit un oxyde d'un autre métal pour lequel le radical acide a plus d'affinité.

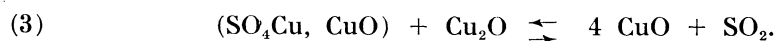
a) La formation de sulfates basiques serait particulièrement importante dans le cas du grillage des minerais de cuivre. Selon LANDOLT, le sulfate neutre réagirait sur l'oxyde cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$  suivant la réaction :



Ce sulfate monobasique de couleur ocre pourrait aussi résulter directement d'une décomposition du sulfate neutre :

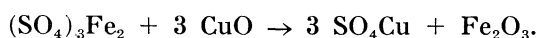


Il serait à son tour susceptible de réagir sur l'oxyde cuivreux suivant la réaction :



Toutes ces réactions sont des réactions d'équilibre et dépendent de la pression partielle des gaz aux différentes températures. La courbe 49, planche VIII, donne les pressions partielles de  $\text{SO}_2$  en % de la pression atmosphérique pour les températures comprises entre 500 et 700° (réactions 1 et 3).

b) La réaction oxyde de cuivre + sulfate ferrique est un exemple du deuxième type de réaction qui prend une place prépondérante au cours du grillage des minerais sulfurés de cuivre :



Après avoir établi l'importance de cette réaction dans le grillage de la chalcopyrrite, de l'érubescite et des mattes cuivreuses, nous avons procédé à une expérience complémentaire sur notre thermobalance :

Un mélange à 50 % de sulfate ferrique  $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$  préalablement déshydraté à 300° et d'oxyde cuivrique  $\text{CuO}$  a été soumis à l'analyse thermique pondérale avec une aération du four correspondant au grillage oxydant.

La courbe obtenue (courbe 51, planche IX), n'indique aucune variation de poids sensible de la masse de l'échantillon avant 700°, température à laquelle se déclenche une réaction de décomposition qui se poursuit sans discontinuité jusqu'à 950°.

On n'observe aucune perte de poids entre 500 et 600°, domaine de température où le sulfate de fer devrait se dissocier; par contre, la réaction de décomposition se situe vers 700°, température de dissociation du sulfate de cuivre.

Nous en concluons que la totalité du sulfate ferrique réagit sur l'oxyde  $\text{CuO}$  suivant la réaction indiquée ci-dessus; cette double décomposition est facilitée par la présence d'un excès de sulfate par rapport à la quantité théoriquement nécessaire pour réagir sur l'oxyde  $\text{CuO}$  contenu dans le mélange.

La même expérience, effectuée sur un mélange de sulfate ferreux et d'oxyde cuivrique conduit sensiblement au même résultat (courbe 50, planche IX); on note cependant vers 500° un crochet de décomposition correspondant à une perte de poids de 20 mg. environ pour une prise d'essai

de 500 mg.  $\text{SO}_4\text{Fe}$  + 500 mg.  $\text{CuO}$ , ce qui tendrait à montrer que le sulfate ferreux se transforme au moins partiellement en sulfate ferrique avant de réagir sur l'oxyde.

La courbe 52 correspond à l'analyse thermique d'un mélange  $\text{SO}_4\text{Fe}$ ,  $\text{ZnO}$  en poids égal. La majeure partie du sulfate ferreux se transforme, après passage au moins partiel à l'état de sulfate ferrique, en  $\text{SO}_4\text{Zn}$  qui se décompose entre 750 et 950°.

Ces expériences montrent donc la vive aptitude des sulfates de fer à réagir sur les oxydes de cuivre et de zinc.

### III. — Possibilités d'application industrielle du grillage sulfatant :

Si l'étude thermopondérale des minerais sulfurés présente une valeur certaine en tant que méthode d'analyse minéralogique, elle nous a permis d'autre part d'approfondir la chimie du grillage dont nous venons, au paragraphe précédent, d'évoquer les principaux aspects. Les indications recueillies apportent des éclaircissements sur les réactions complexes intervenant au cours du grillage des minerais sulfurés de cuivre, de zinc et de plomb, toutes questions intéressant directement la métallurgie de ces métaux.

Aborder le problème de la chimie du grillage sur le plan industriel nous entraînerait beaucoup trop loin du cadre de cette étude, limitée volontairement à l'échelle du Laboratoire.

Cependant, il nous a paru particulièrement intéressant de faire une exception en examinant les possibilités d'application industrielle du grillage sulfatant.

Nos essais de grillage sur la chalcosine, la chalcopyrite, la galène ont mis en évidence la formation au cours du grillage d'une quantité de sulfate métallique atteignant pour la chalcopyrite une proportion correspondant à la transformation de 85 % du cuivre.

Ce rendement a été atteint dans les conditions d'oxydation favorables que nous avons définies comme « oxydantes » en portant lentement la chalcopyrite finement broyée et répartie en couche mince sur la coupelle d'essai, à la température de 650-680° (durée de l'échauffement : 1 heure 50). Il nous a suffi de reprendre par l'eau le produit de ce grillage partiel pour obtenir une solution de sulfate de cuivre contenant moins de 8 % en poids de sulfates de fer.

L'opération est-elle réalisable industriellement ? Sa simplicité a tenté bien des chercheurs. Examinons rapidement les solutions qui ont été proposées ou mises en œuvre.

Le grillage sulfatant a été étudié par de nombreux auteurs; citons en particulier l'ouvrage de NEWTON et WILSON [33] sur la métallurgie du cuivre, où l'on trouve une étude théorique du mécanisme de cette forme de grillage.

Des renseignements détaillés sur le grillage sulfatant figurent également dans l'Encyclopédie d'ULHMANN [34].

Au point de vue pratique, la solution généralement préconisée est un chauffage lent de la masse de minerai jusqu'à une température déterminée.

RICHARD [35] aurait obtenu des rendements de l'ordre de 66 % sur des minerais pauvres par chauffage modéré et prolongé.

WALRIMONT [36] parle de 92 % de rendement sur un mélange de sulfures naturels correspondant à la formule  $\text{Cu Fe S } 1/5$ ; il procède par chauffage de 3 heures à 450° puis montée à 540°.

TAFFEL et GREULICH [37], au lieu d'opérer par grillage progressif, portent rapidement le minerai à la température voulue; ils signalent un rendement de 60 % à 550° à partir de concentrés de chalcopirite.

Un des premiers brevets concernant le grillage sulfatant a été déposé par WETHERBEE (*loc. cit.*) en 1926. L'inventeur propose pour le traitement des sulfures métalliques un programme de chauffe rigoureusement déterminé : les concentrés de chalcopirite sont d'abord portés pendant deux heures à 350°, puis la température est élevée rapidement jusqu'à 530° afin d'éviter la formation de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Cette température est maintenue pendant une heure environ pour assurer une décomposition totale des sulfures, après quoi on porte trois heures à 580° en présence d'un excès d'air.

Les rendements ainsi obtenus atteindraient 76 %.

Le brevet WETHERBEE aurait été essayé à la Bagdad Property; une des principales difficultés rencontrées paraît être de maintenir la température choisie pour les premiers stades par suite du caractère fortement exothermique des réactions d'oxydation des sulfures.

ASHCROFT (*loc. cit.*), de son côté, a proposé une méthode de grillage sulfatant des minerais de cuivre avec récupération économique du cuivre électrolytique à partir des solutions de chlorure.

Il utilise comme matière première un mélange soigneusement dosé contenant une préparation de soufre susceptible de réagir sur la totalité du cuivre, plus un léger excès de 5 % environ.

Tout au moins dans la première phase, la charge ne doit sous aucun prétexte être agitée, ce qui favoriserait les réactions de double décomposition entre sulfures et sulfates avec destruction de ces derniers. Ceci prohibe par conséquent l'utilisation éventuelle d'un four à râble; l'auteur préconise une répartition du minerai en couche mince sur des soles ou des wagonnets mobiles, la température étant réglée entre 550 et 650° en utilisant au maximum les propriétés autochauffantes des matériaux. L'emploi d'oxygène est préconisé de préférence à l'air malgré le prix de revient.

Par des mélanges judicieux de minerais oxydés pauvres et de concentrés de chalcopirite, l'auteur affirme atteindre des rendements en cuivre soluble atteignant 95 à 98 % du cuivre total.

Il est regrettable que les résultats d'ASHCROFT, obtenus au laboratoire, n'aient pas reçu la confirmation d'une expérience industrielle.

Citons enfin une récente communication aux Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de R. FOUQUET [38] qui propose également une méthode de traitement des minerais sulfurés complexes.

Le minerai pulvérisé est grillé dans un four cylindrique tournant horizontal, dont le chauffage est assuré par des résistances électriques; l'auteur arriverait par réglage de la chauffe et de la vitesse de l'air alimentant le four à maintenir à quelques degrés près la température voulue.

La proportion de  $\text{SO}_2$  dans l'atmosphère est ainsi ajustée avec éventuellement apport de pyrite au minerai.

En traitant de la chalcoppyrite à  $520^\circ$ , avec une teneur en  $\text{SO}_2$  de 6 %, le rendement en cuivre solubilisable serait de l'ordre de 95 à 96 % du cuivre total.

Appliqué à un minerai complexe P.B.G.C. titrant 25 % Cu, 6 % Zn, 25 % Pb, 34,6 % Fe, 32 % S, la méthode permet de faire passer tout le cuivre et le zinc sous forme de sulfates; la proportion de métaux solubilisés atteint 90 à 92 % pour Cu, 92 à 95 % pour Zn, 80 à 85 % pour Pb.

L'auteur signale que ces procédés ont été appliqués à l'usine d'Angera (Italie) où l'on traitait 150 kg. par jour de concentré de chalcoppyrite et de Libiola (Italie) qui traitait 15.000 kg. par jour.

Ce bref aperçu bibliographique montre que les procédés proposés pour le grillage sulfatisant ont pour la plupart gardé un caractère purement spéculatif ou n'ont pas dépassé le stade du laboratoire.

Exception faite pour l'usine de Libiola, aucune réalisation industrielle d'importance n'est citée par la littérature. Beaucoup des méthodes proposées, expérimentées avec succès au laboratoire échouent dès qu'on passe au stade industriel. Il faut en chercher la raison dans la difficulté de maîtriser des réactions fortement exothermiques dès que l'on opère sur des quantités importantes; de plus, les réactions complexes de formation et destruction des sulfates, posent le problème du contrôle de l'atmosphère des fours; il est en effet nécessaire d'opérer avec une teneur en gaz acide bien définie puisque ces réactions sont des réactions équilibrées et sous la dépendance des pressions partielles de  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  et  $\text{O}_2$ .

Une des meilleures solutions que l'on puisse envisager pour contrôler les effets thermiques de la masse et conduire les réactions serait d'utiliser les propriétés des mélanges fluosolides en effectuant le grillage en système fluide. Cette méthode toute récente a été appliquée par DORR [39] au grillage des minerais flottés et à la calcination de la pierre à chaux. SAKAE YAGI et KOZUMI TAKAGI [40] l'ont utilisée de leur côté pour réaliser le grillage fluide de la pyrite et de la pyrrhotite.

## CONCLUSION

Les considérations développées au chapitre précédent constituent à la fois le résumé et la conclusion de notre travail.

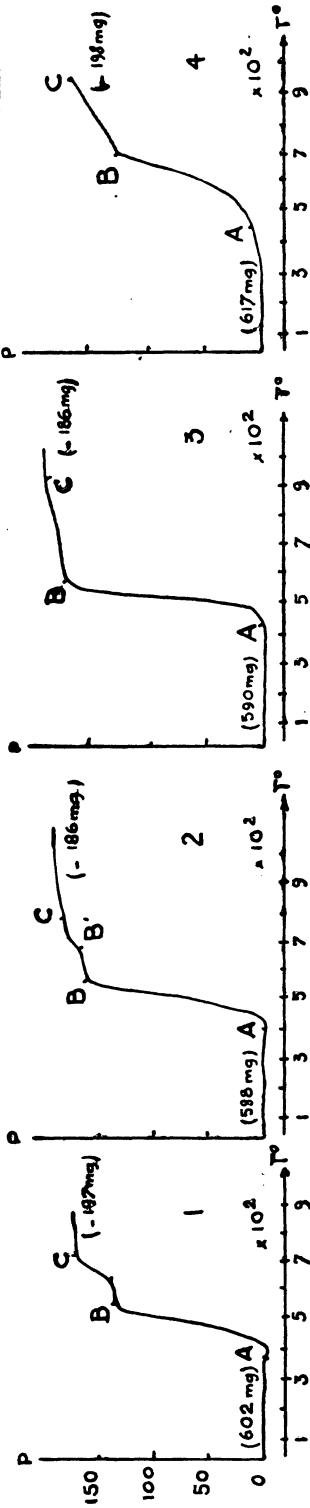
Nous nous sommes attachés à déterminer les possibilités offertes par l'analyse thermique pondérale dans l'air en vue de la diagnose et éventuellement du dosage d'une dizaine de sulfures métalliques.

Ce travail nous a amenés à analyser les caractères de la dissociation thermique de ces minerais dans l'air. L'étude minéralogique des produits de réaction nous a permis d'interpréter les courbes de grillage et de mieux comprendre la chimie de cette opération. Elle nous a conduits, en particulier, à mettre en évidence l'importance de la formation des sulfates au cours du grillage des minerais sulfurés de cuivre et à examiner les possibilités industrielles qui en découlent.

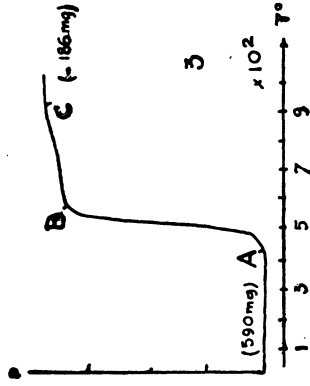
Nous espérons que cette étude ne contribuera pas seulement à une meilleure connaissance des espèces minéralogiques étudiées, mais qu'elle orientera vers les procédés d'analyse thermique les Ingénieurs qui désirent acquérir une bonne compréhension des traitements auxquels ils soumettent les minerais.

---

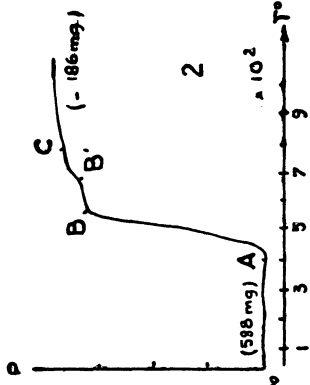
PYRITE



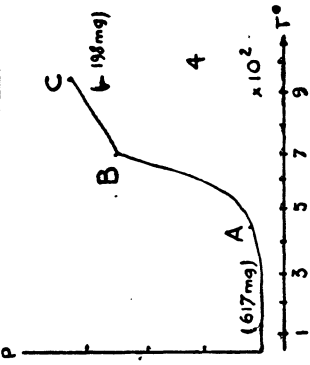
PYRITE dans O<sub>2</sub>



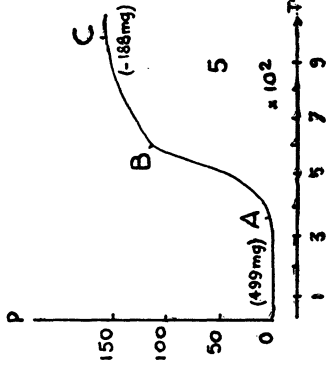
PYRITE



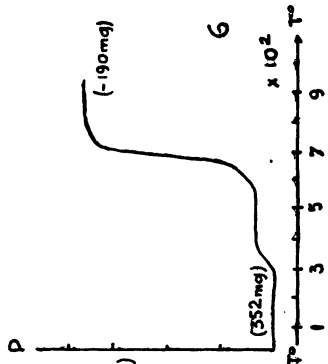
PYRITE dans CO<sub>2</sub>



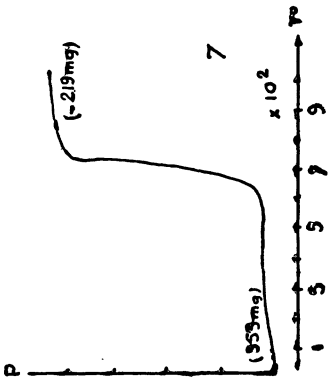
PYRITE dans N<sub>2</sub>



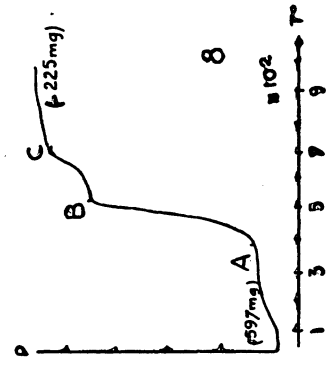
SULFATE FERREUX



SULF. FERRIQUE

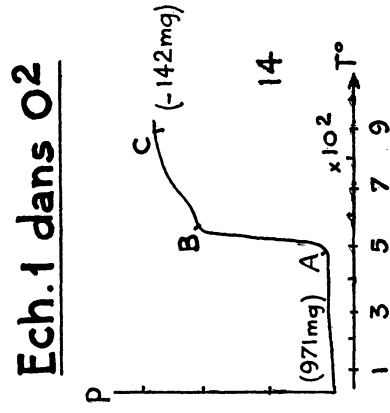
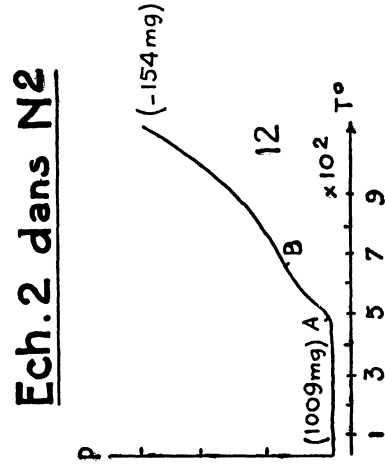
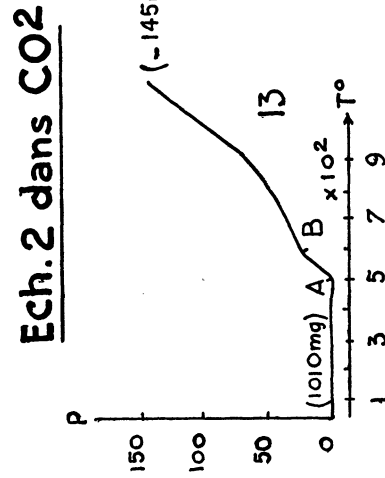
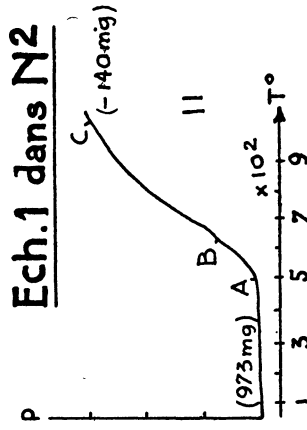
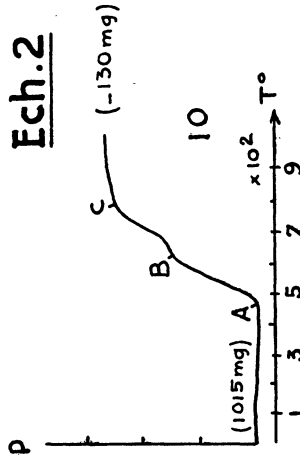
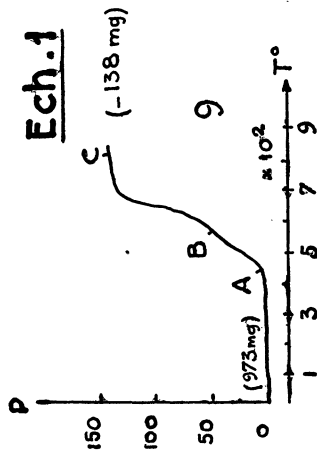


MARCASITE

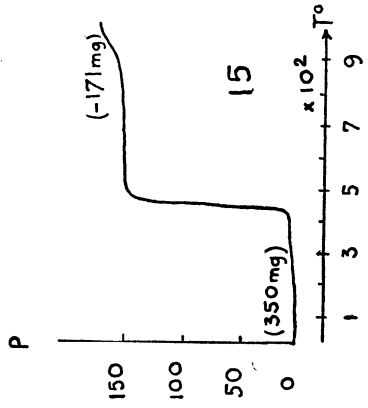




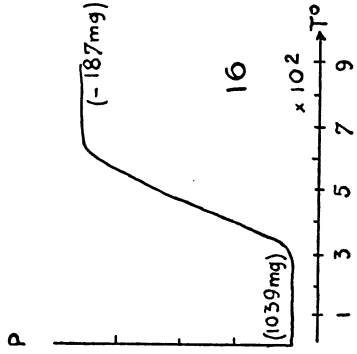
PYRRHOTITE



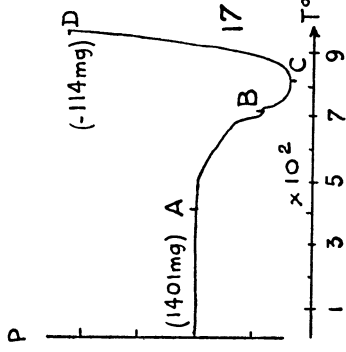
MISPICKEL



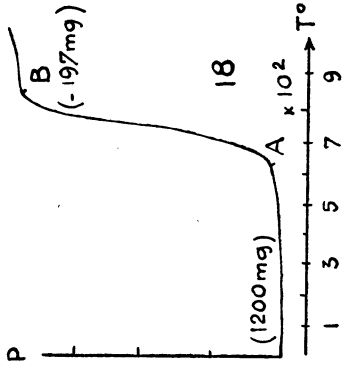
STIBINE



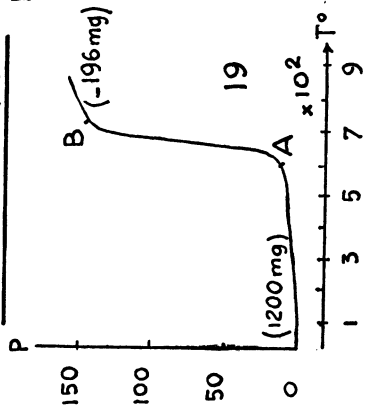
GALÈNE



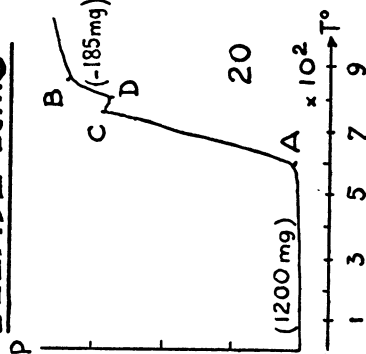
BLENDE Ech.1



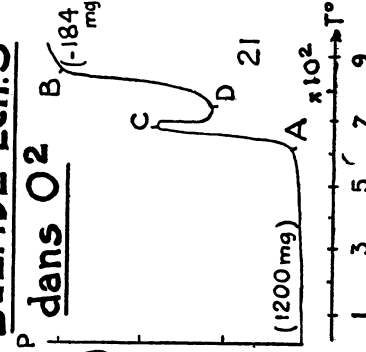
BLENDE Ech.2



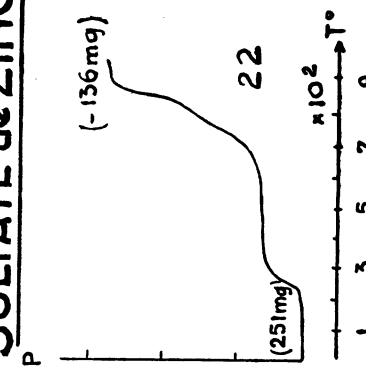
BLENDE Ech.3



BLENDE Ech.3

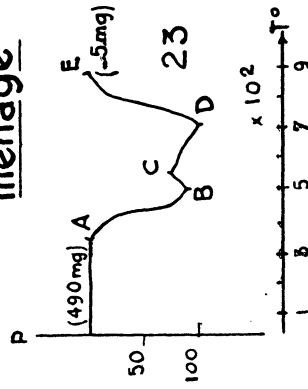


SULFATE de ZINC

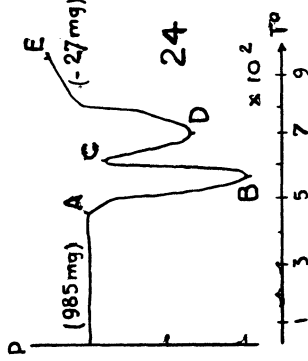


CHALCOSINE

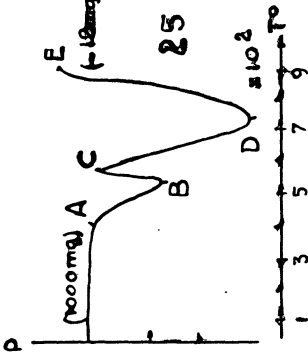
Ech.1 Grillage ménage



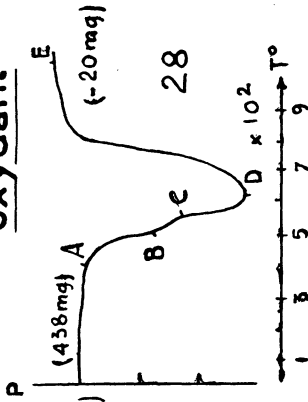
Ech.2 (id.)



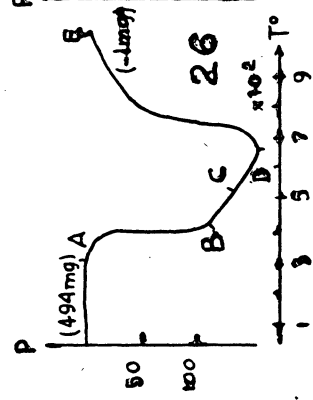
Ech.3 (id.)



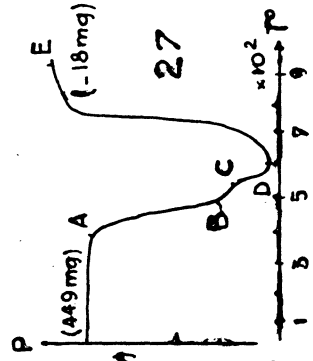
Ech.3 Grillage oxydant



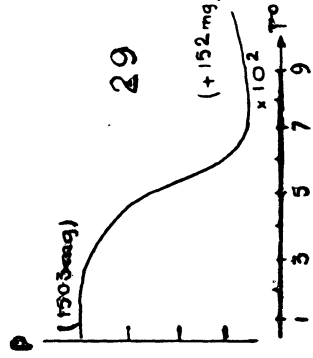
Ech.1 (id.)



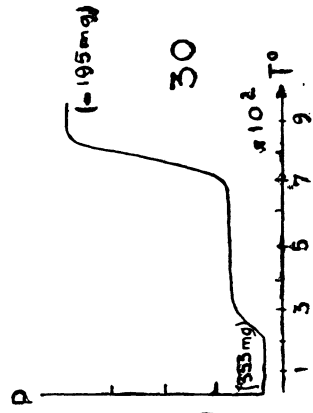
Ech.2 (id.)



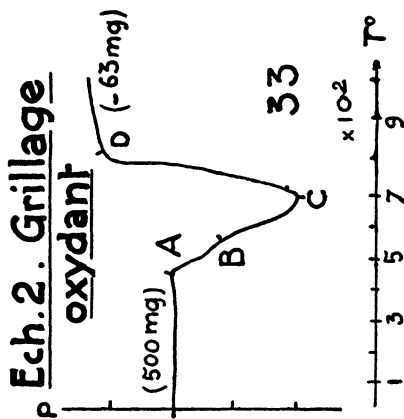
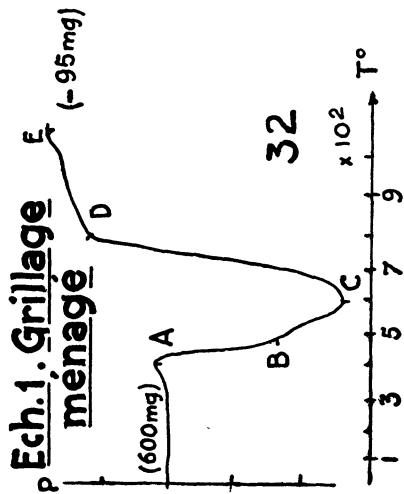
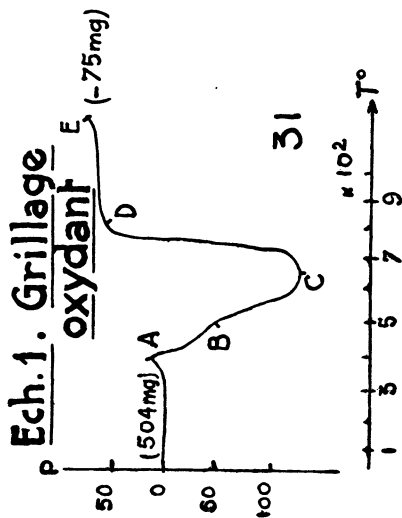
Oxyde cuivreux



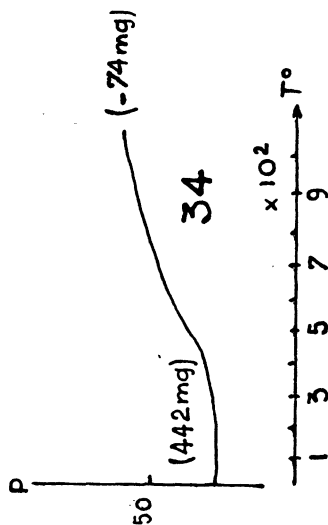
Sulfate de cuivre



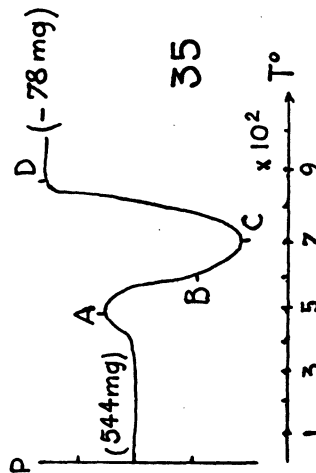
## CHALCOPYRITE



## Ech.1 dans N<sup>2</sup>

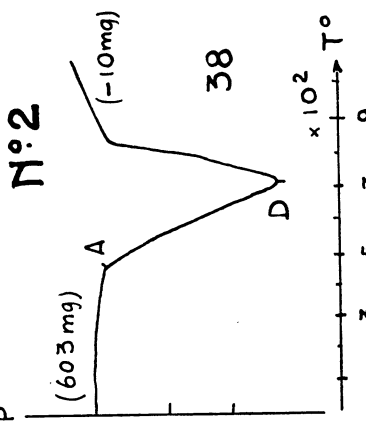
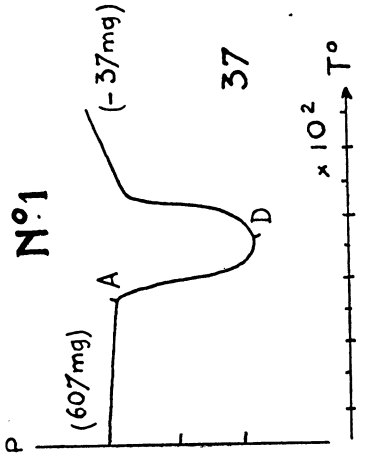
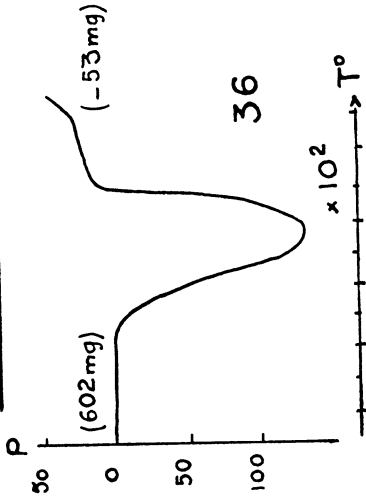


## Cu<sub>2</sub>S, FeS, S

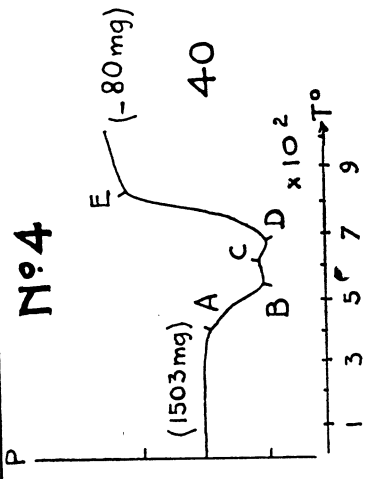
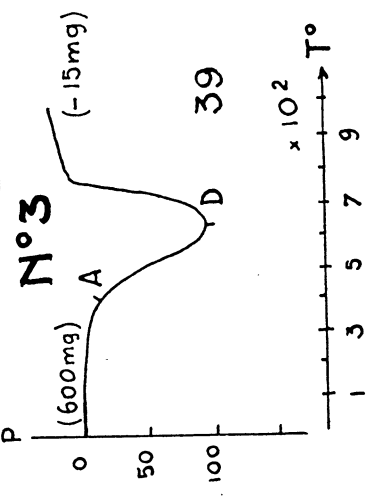


# MATTES CUIVREUSES

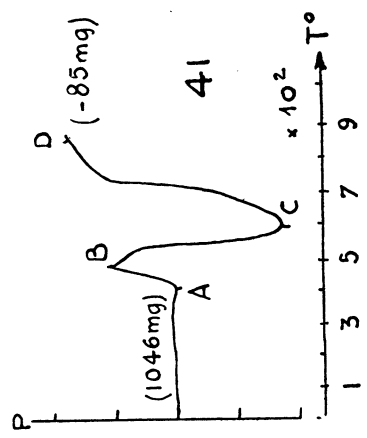
## ERUBESCITE

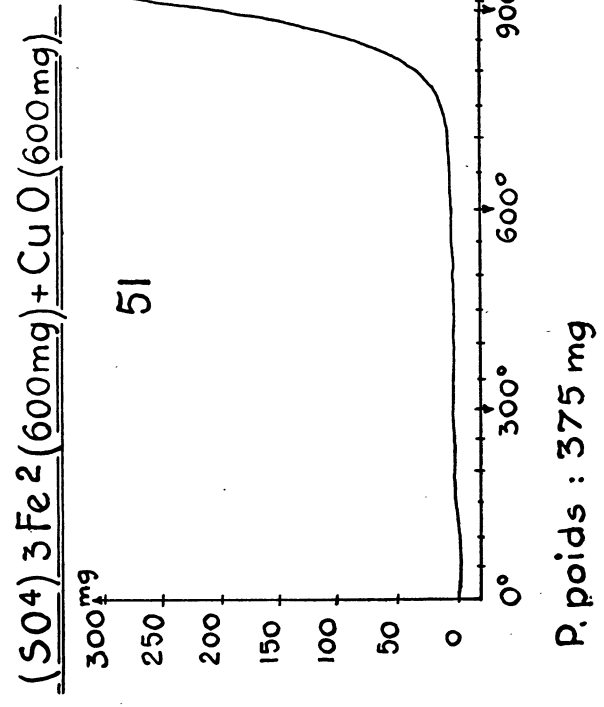
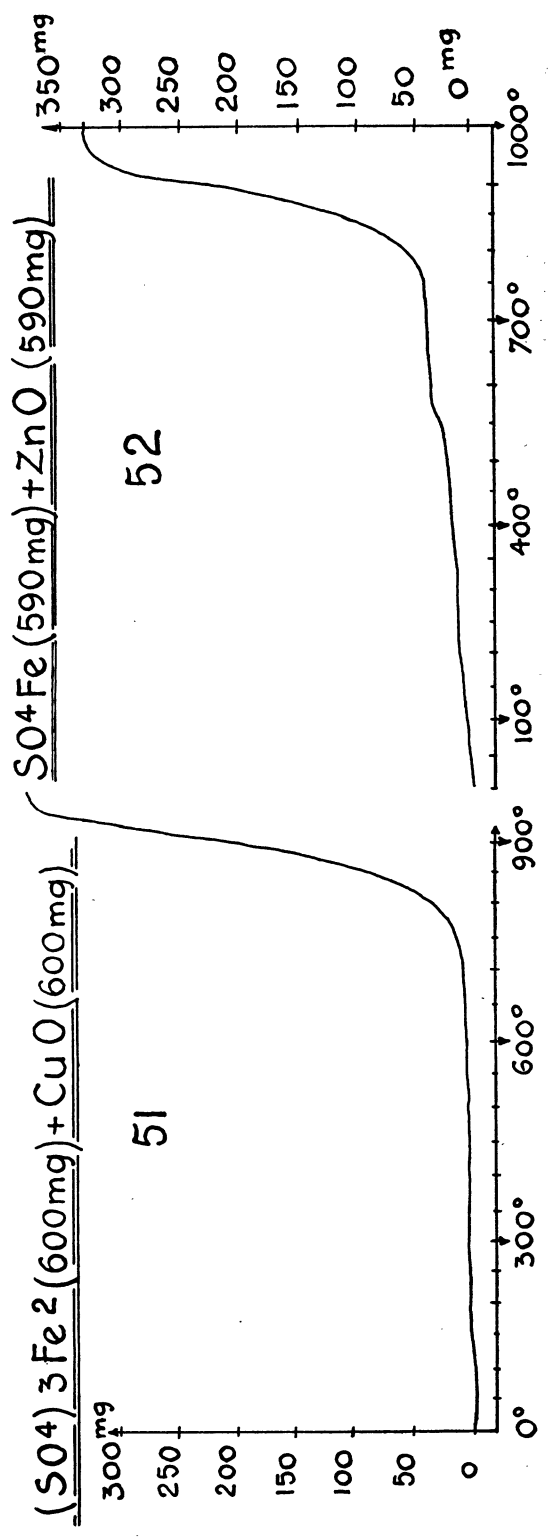
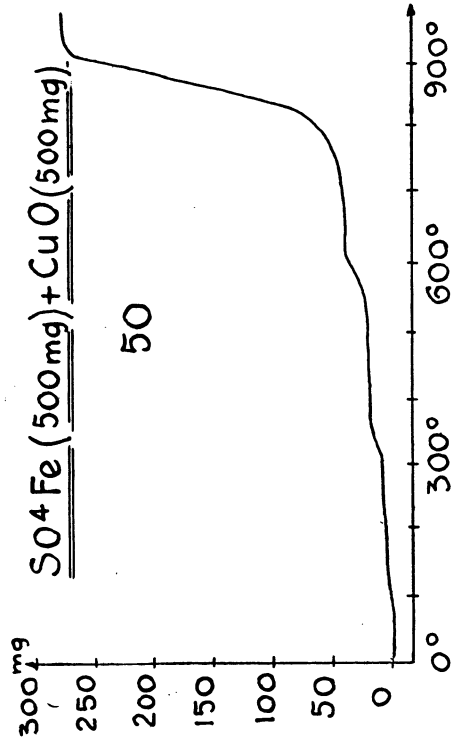


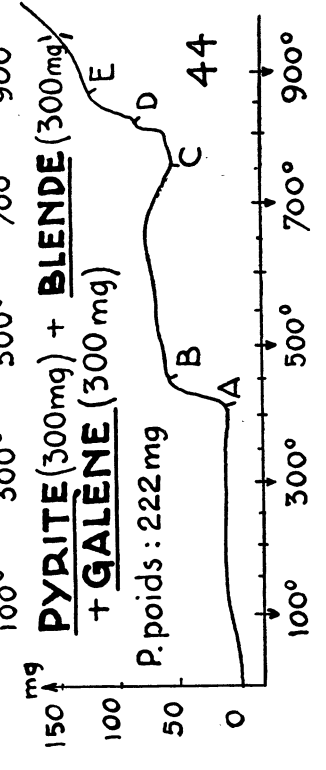
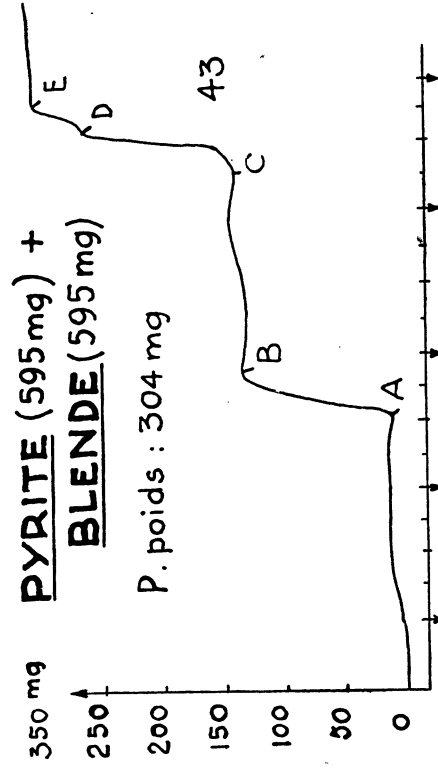
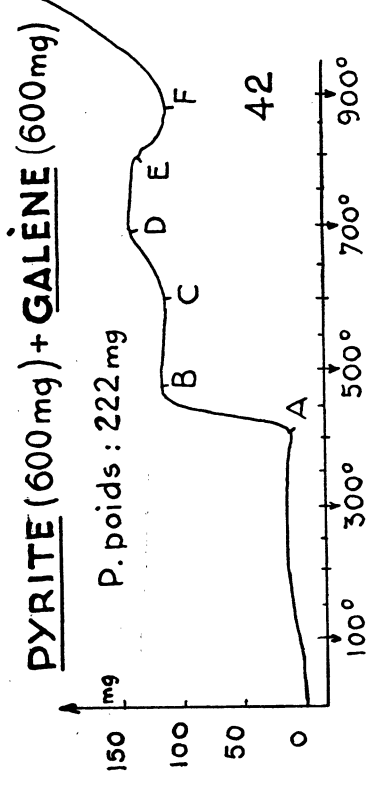
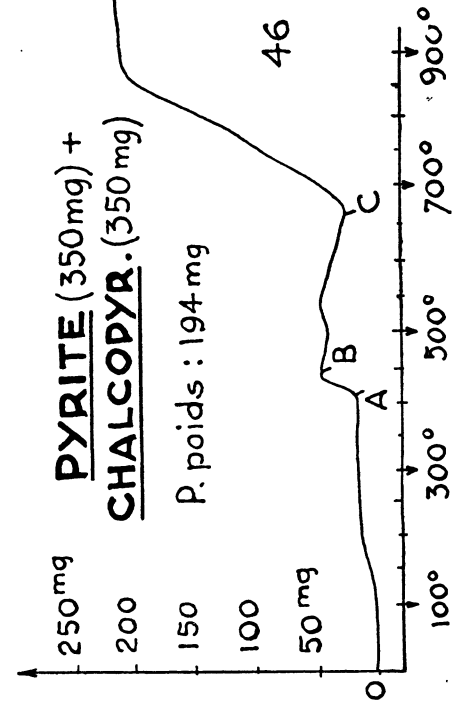
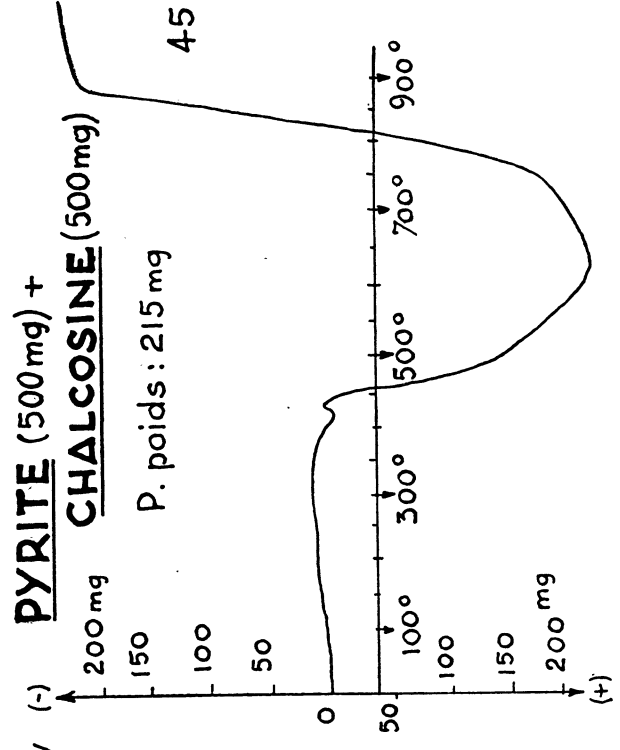
# MATTES CUIVREUSES



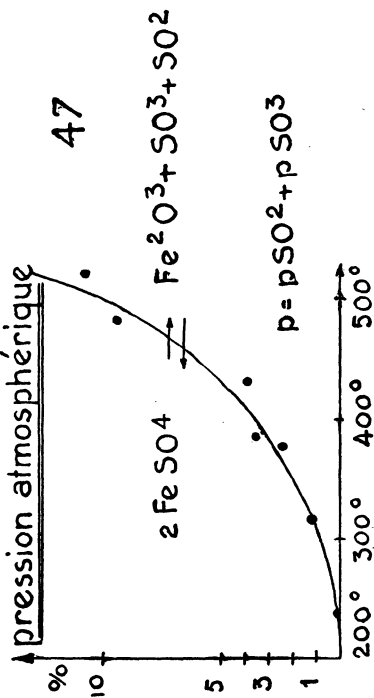
# PANABASE



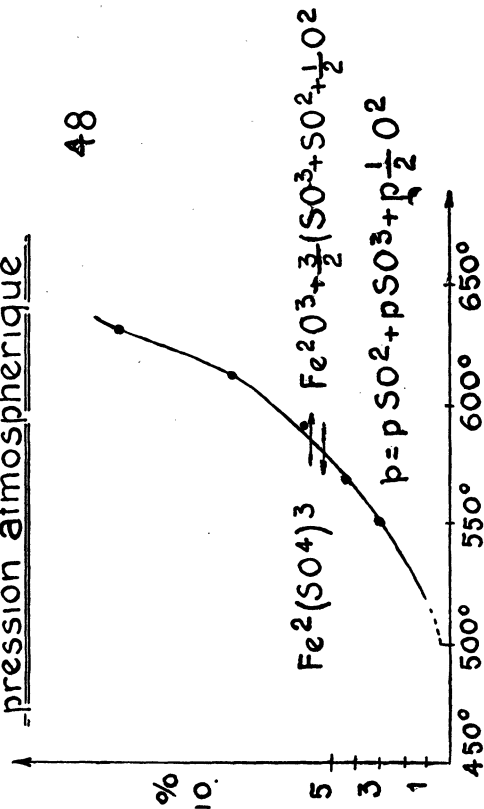




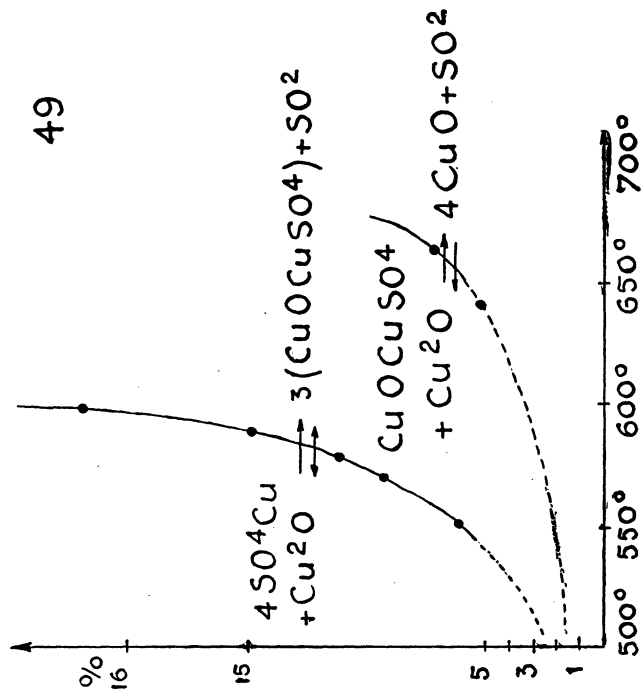
Pressions partielles en % de la pression atmosphérique



Tension SO<sub>2</sub> + SO<sub>3</sub> + 1/2 O<sub>2</sub> en % de la pression atmosphérique



Pressions partielles en % de la pression atmosphérique





## BIBLIOGRAPHIE

- [1] SAITO (H.) : *Science Reports Tohoku Imper. Univ.*, (1927), XVI, 37-300.
- [2] GUICHARD (M.) : *Bull. Soc. Fr. Minér.*, (1946), 59-145.
- [3] D'OR (L.) : *J. Chim. Phys.*, (1931), 28-377.
- [4] DE RUDDER (F.) : *Bull. Soc. Ch. Fr.*, (1930), 47-1225.
- [5] LEFEBVRE (H.) : *Bull. Soc. Ch. Fr.*, (1940), 7-365.
- [6] ALLEN, CRENSHAW, JOHNSTON, LARSEN : *Amer. J. Scient.*, (1912), IV, 33-205.
- [7] BAUDISCH, WELO : *Naturwiss*, (1925), 13-749; *Phil. Mag.*, (1925), VI, 50-399; *Chem. Ztg.*, (1925), 49-661.
- [8] HUGGET, CHAUDRON : *C. R. Ac. Sc.*, (1928), 186-1617; *Ann. Chem.*, (1929), X, 11-447.
- [9] NEUMANN : *Z. Electroch.*, (1929), 35-44.
- [10] KEPPELER, D'ANS : *Z. Phys. Chem.*, (1908), 62-106.
- [11] WARLIMONT : *Met.*, (1909), 6-131.
- [12] RINNE (F.) : *Science des Roches*, 3<sup>e</sup> éd., Lamarre.
- [13] ALLEN, CRENSHAW, JOHNSON, LARSEN : *Am. J. Scient.*, (1912), IV, 33-187.
- [14] ANDERSON, CHESLEY : *Amer. J. Scient.*, (1933), 25-315.
- [15] LUPIN, USKOV, KLOCKMAN : *J. Appl. Chem.*, (1939), 14-710.
- [16] PROST : *Métallurgie des métaux autres que le fer*, (1924).
- [17] CHEVENARD (P.) : *C. R. Ac. Sc.*, (1921), 172-320.
- [18] JELLINECK, ZAKOWSKY : *Z. Anorg. Chem.*, (1925), 142-1.
- [19] ROUCHER : *J. Pharm. Chim.*, (1860), 37-249.
- [20] KLOBB : *C. R. Ac. Sc.*, (1892), 115-232.
- [21] RECOURA : *C. R. Ac. Sc.*, (1909), 148-1103.
- [22] WOHLER, PLUDDERMAN : *Ber. der Dents. Chem. Ges.*, (1908), 41-710.
- [23] WOHLER, FOS : *Z. Electrochem.*, (1906), 12-781.
- [24] BAER : *Rev. Métall.*, (1926), 24-658.
- [25] KIRK OTHMER : *Encycl. Cuivre*, 402.
- [26] YOUKH : d'après PROST, *Métallurgie des métaux autres que le fer*, (1924).
- [27] WETHERBEE : *Brevet U.S.A.*, 1674491, 9 juin 1928.
- [28] ASHCROFT : *Trans. Electr. Ch. Soc. Vol.*, (1933), 63-23.
- [29] MARCHAL : *J. Ch. Phys.*, (1931), 22-325.
- [30] NEUMANN : *Z. Eleck.*, (1929), 35-44.
- [31] GREULICH : *Z. Anorg. Chem.*, (1927), 168-202.
- [32] LANDOLT : *Börnstein. Physikalisch-Chemische Tabellen*.
- [33] NEWTON, WILSON : *Métallurgie du cuivre*.
- [34] ULLMANN : *Grillage Sulfat*, tome 7, 181.
- [35] RICHARD : *Chem. Ztg.*, (1908), 5; *Hesse Metallurg.*, (1909), 6-581.
- [36] WALRIMONT : *Métallurgie*, (1909), 6-131.
- [37] TAFFEL, GREULICH : *Metall. und Erz.*, (1924), 2/11-517.
- [38] FOUQUET (R.) : *C. R. Ac. Sc.*, (1947), 20, Séance du 19 mai.
- [39] DORR : *Ch. Met. Engin.*, (déc. 1947).
- [40] SAKAE YAGI, KAZUMI TAKAGI : *Chem. Eng. Jap.*, (1951), 15-212.