



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **91400697.8**

⑤① Int. Cl.⁵ : **C22B 13/06**

㉑ Date de dépôt : **14.03.91**

③⑩ Priorité : **15.03.90 FR 9003329**

④③ Date de publication de la demande :
13.11.91 Bulletin 91/46

⑧④ Etats contractants désignés :
DE GB IT

⑦① Demandeur : **METALEUROP S.A.**
Le Péripole 118, 58, rue Roger Salengro
F-94126 Fontenay-sous-Bois Cédex (FR)

⑦② Inventeur : **Lepain, Etienne**
368 avenue du 4 Septembre
F-59500 Douai (FR)
Inventeur : **Sanchez, Gérald**
4 rue Lino Ventura
F-78180 Montigny Le Bretonneux (FR)
Inventeur : **Chabry, Pierre**
2 Impasse Raoul Briquet
F-62970 Courcelles-Les-Lens (FR)
Inventeur : **Kollar, Richard**
302 boulevard Paul Hayez
F-59500 Douai (FR)

⑦④ Mandataire : **Martin, Jean-Jacques et al**
Cabinet REGIMBEAU 26, Avenue Kléber
F-75116 Paris (FR)

⑤④ **Procédé d'affinage, notamment de décuivrage, du plomb.**

⑤⑦ L'invention concerne un procédé d'affinage de plomb d'oeuvre en fusion, du type produit par le traitement pyrométallurgique d'un minerai mixte plomb/zinc, et contenant comme impuretés du cuivre et au moins l'un des éléments choisis dans le groupe comprenant l'étain, l'antimoine et l'arsenic, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

utiliser un plomb d'oeuvre dans lequel le rapport entre la quantité de cuivre et les quantités cumulées d'étain, d'antimoine et d'arsenic, est connu et compris entre environ 10 et 1 ;

faire refroidir rapidement le plomb d'oeuvre jusqu'à une température déterminée comprise entre environ 900°C et 600°C et choisie de manière à provoquer une démixtion entre une phase s'enrichissant en plomb et une phase s'enrichissant en impuretés, au cours laquelle ledit rapport précité reste essentiellement constant dans la phase s'enrichissant en impuretés,

maintenir le plomb d'oeuvre à cette température ou au voisinage de celle-ci pendant une durée comprise entre environ 3 à 60 minutes et choisie de manière à compléter la démixtion et obtenir une phase de plomb débarrassé d'une partie substantielle des impuretés d'une phase surnageante riche en impuretés ; et éliminer la phase riche en impuretés.

Application au décuivrage du plomb d'oeuvre en poche ou en continu.

EP 0 456 528 A1

PROCEDE D'AFFINAGE, NOTAMMENT DE DECUIVRAGE, DU PLOMB

La présente invention a trait d'une façon générale à l'affinage du plomb.

La demande de brevet FR-A-2 559 161 au nom de la Société Minière et Métallurgique de Penarroya enseigne un procédé de purification, en particulier du décuivrage, de plomb d'oeuvre issu d'un four à plomb.

La présente invention concerne quant à elle un nouveau procédé de décuivrage de plomb d'oeuvre du type produit par le procédé pyrométallurgique de minerais mixtes plomb-zinc.

Un tel procédé de traitement bien connu, et couramment appelé procédé "Imperial Smelting", produit du plomb d'oeuvre liquide à une température de l'ordre de 1200°C, qui est caractérisé pour l'essentiel par le fait qu'il contient très peu de soufre et des quantités assez importantes de cuivre, d'étain d'antimoine et d'arsenic.

Dans la technique antérieure, l'affinage, en particulier le décuivrage, de ce type de plomb est effectué au cours du refroidissement du plomb d'oeuvre liquide, pendant lequel il se produit une séparation par différence de densité des produits riches en cuivre et autres impuretés par rapport au plomb, les premiers formant des crasses surnageantes qui sont récupérées par écumage ou analogue.

Concrètement, on brasse vigoureusement le plomb à l'aide d'un agitateur et l'on écume les crasses à mesure qu'elles se forment.

Dans la technique antérieure, cette opération a lieu à des températures voisines de 400 à 500°C, ce qui s'explique notamment par le fait que le plomb d'oeuvre liquide à de telles températures est capable d'être véhiculé, agité, etc... avec des matériels (pompes, canalisations, agitateurs, ...) qui ne nécessitent pas de conception spéciale.

Cette technique connue, si elle donne une relative satisfaction quant à la qualité de la séparation effectuée, présente en revanche un inconvénient majeur, suivant lequel elle nécessite des durées de traitement extrêmement longues, typiquement d'une dizaine d'heures par un chaudron de capacité supérieure à 70 tonnes et une teneur en cuivre supérieure à 2%.

La Demanderesse a découvert qu'il était possible de réduire considérablement la durée du traitement de décuivrage, et ceci sensiblement sans nullement compromettre l'efficacité de la démixtion du cuivre et du plomb.

La demanderesse a découvert également qu'en respectant certaines conditions de température en relation avec la composition du plomb d'oeuvre à affiner, l'on pouvait également séparer de manière extrêmement satisfaisante des éléments tels que l'étain, l'antimoine et l'arsenic.

Ainsi la présente invention concerne un procédé

d'affinage de plomb d'oeuvre en fusion, du type produit par le traitement pyrométallurgique d'un minerai mixte plomb/zinc, et contenant comme impuretés du cuivre et au moins l'un des éléments choisis dans le groupe comprenant l'étain, l'antimoine et l'arsenic, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à:

utiliser un plomb d'oeuvre dans lequel le rapport entre la quantité de cuivre et les quantités cumulées d'étain, d'antimoine et d'arsenic, est connu et compris entre environ 10 et 1;

faire refroidir rapidement le plomb d'oeuvre jusqu'à une température déterminée comprise entre environ 900°C et 600°C et choisie de manière à provoquer une démixtion entre une phase s'enrichissant en plomb et une phase s'enrichissant en impuretés, au cours laquelle ledit rapport précité reste essentiellement constant dans la phase s'enrichissant en impuretés,

maintenir le plomb d'oeuvre à cette température ou au voisinage de celle-ci pendant une durée comprise entre environ 3 à 60 minutes et choisie de manière à compléter la démixtion et obtenir une phase de plomb débarassé d'une partie substantielle des impuretés une phase surnageante riche en impuretés; et

éliminer la phase riche en impuretés.

De façon préférée, ledit rapport est égal à environ 3, la température de démixtion est de l'ordre de 800°C et la durée de maintien à cette température ou à son voisinage est de l'ordre de 5 à 10 minutes.

Avantageusement, on effectue un refroidissement rapide du plomb d'oeuvre de sa température à la sortie du traitement pyrométallurgique à environ 800°C, puis un refroidissement très ralenti d'environ 800°C à environ 700°C.

Enfin le procédé ci-dessus est préférentiellement complété par une étape de trempe à une température de l'ordre de 400°C et de séchage de la phase surnageante riche en impuretés aux fins d'élimination de celle-ci.

D'autres aspects, buts et avantages de la présente invention apparaîtront mieux à la lecture de la description détaillée suivante, donnée à titre d'exemple non limitatif et faite en référence au dessin annexé, sur lequel la figure unique représente une estimation du diagramme ternaire plomb-cuivre-(étain + antimoine + arsenic), déduit des diagrammes ternaires connus plomb-cuivre-étain, plomb-cuivre-antimoine et plomb-cuivre-arsenic.

Comme indiqué plus haut, la présente invention est basée sur la découverte selon laquelle, en travaillant à haute température, typiquement comprise entre 900 et 600°C, et choisie en fonction du rapport qui existe dans le plomb à affiner entre la quantité de cui-

vre et les quantités cumulées d'étain, d'arsenic et d'antimoine, on peut obtenir par agitation une démixtion considérablement accélérée non seulement du cuivre, mais également d'une partie substantielle des autres impuretés précitées, par rapport au plomb.

Pour qu'un tel traitement à température élevée puisse se faire de façon efficace, la température doit être choisie en fonction de la composition du plomb d'oeuvre de départ, de telle sorte que cette composition se trouve à l'intérieur de la lacune de miscibilité Pb-Cu-(As + Sn + Sb) à la température considérée.

Plus précisément, la présente invention utilise comme point de départ un diagramme ternaire théorique, illustré sur la figure, qui est déduit des diagrammes ternaires connus Pb-Cu-Sn, Pb-Cu-As et Pb-Cu-Sb et qui, étant donné la forte ressemblance entre ces diagrammes ternaires connus, peut être considéré raisonnablement comme une bonne illustration du comportement réel du produit.

Ainsi à chaque température de traitement, comprise entre environ 600 et 900°C, correspond une répartition idéale entre l'impureté Cu d'une part et les impuretés Sn, Sb et As d'autre part, pour laquelle la constitution du plomb d'oeuvre traité va évoluer selon une droite partant approximativement du coin Pb, au cours d'une démixtion entre une phase s'enrichissant en plomb et une phase s'enrichissant en impuretés; cette phase riche en impuretés est caractérisée en outre par le fait que le rapport entre la quantité de cuivre et la quantité des autres impuretés reste constante entre le début et la fin de la démixtion; cela signifie que la démixtion permet de séparer conjointement et de façon optimale le cuivre mais également les autres impuretés citées.

Lors d'essais comparatifs effectués par la Demanderesse, on a constaté que les conditions opératoires ci-dessus favorisaient considérablement la coalescence des grains et que la démixtion en était considérablement accélérée.

Ainsi, selon l'invention, il est possible d'obtenir une démixtion en un temps très court, qui varie entre environ 3 à 60 minutes en fonction de la composition du plomb de départ et de la température de traitement associée.

Plus spécifiquement, on a constaté une formation et une évolution très rapides de grains d'impuretés jusqu'à une taille assez importante. Ces grains ont tendance, soirs l'effet de la gravité renforcé par l'agitation, à remonter très rapidement à la surface de la masse en fusion. Typiquement, on obtient des grains pouvant atteindre une taille de l'ordre de 1 mm, qui remontent comme on l'a indiqué en quelques minutes.

Par comparaison, on a constaté que les gammes de température classiques d'environ 400°C favorisaient la germination mais très peu la coalescence. L'on se retrouvait ainsi avec un grand nombre de grains d'impuretés de petite taille, dont la remontée à

la surface était par conséquent très lente (quelques dizaines d'heures).

D'autre part, on évite par la présente invention le phénomène désavantageux, constaté pour les températures de travail de l'ordre de 400°C, suivant lequel on assiste à une dissociation des grains d'impuretés lorsque la coalescence et la vitesse de remontée ont été insuffisantes.

En outre, la diminution de la viscosité du mélange aux températures élevées selon l'invention accélère encore dans une certaine mesure la vitesse de remontée des grains d'impuretés plus légers que le plomb.

Les essais effectués par la Demanderesse ont permis de constater que la phase riche en cuivre qui se dégage est constituée essentiellement de Cu_3 , avec $X = Sn + Sb + As$ (contenant environ 35% de X) et de cuivre α (contenant environ 8% de X).

On a vérifié en outre qu'en traitant un plomb d'oeuvre de départ dont le rapport entre la quantité de cuivre et la quantité des autres impuretés Sn, Sb et As était de l'ordre de 3, on obtenait une phase riche en impuretés contenant majoritairement du Cu_3X (60% ou davantage) et seulement très peu de $Cu \alpha$ et très peu de plomb.

Il est à noter que cette valeur d'environ 3 pour le rapport précité implique une température de traitement de l'ordre de 800°C. La durée de démixtion est alors de l'ordre de 5 à 10 minutes.

Le traitement ultérieur de la phase riche en impuretés en vue d'en extraire ses constituants peut s'en avérer considérablement facilitée.

Par ailleurs, on a constaté qu'après la démixtion, la phase riche en impuretés reste sensiblement figée quant à sa composition à mesure que se poursuit le refroidissement. Plus précisément, aucune recontamination du plomb avec la phase riche en impuretés n'est constatée.

De façon préférée, la démixtion effectuée conformément à la présente invention est suivie d'une étape de trempage à environ 400°C, suivie d'une étape de séchage des crasses en vue de faciliter leur récupération, par exemple par les techniques classiques, en évitant toute recontamination de la phase riche en plomb.

Etant donné l'élévation substantielle de température par rapport aux procédés antérieurement connus, on prendra soin d'utiliser pour contenir, véhiculer et agiter le plomb en fusion dans la gamme de températures de démixtion, des matériaux capables de supporter ces températures, et notamment des aciers revêtus de couches de protection appropriée, réalisées dans des métaux spéciaux ou encore en céramique.

Exemple

Du plomb d'oeuvre à 1200°C en sortie d'un haut-

fourneau de traitement "Imperial Smelting", contenant 5% de cuivre et de l'étain, de l'antimoine et de l'arsenic en une quantité cumulée de 1,8%, a été coulé dans une poche de découvrage. On a laissé le plomb refroidir rapidement jusqu'à environ 800°C, puis on a fortement ralenti ce refroidissement, de telle sorte que la charge reste dans une gamme de températures comprise entre 800°C et 700°C pendant une durée d'environ 8 minutes pour obtenir par démixtion une phase surnageante riche en cuivre. Puis on a effectué une trempe à 400°C et un séchage de la phase riche en cuivre en vue de sa récupération.

En effectuant plusieurs prélèvements dans la phase riche en plomb après solidification, on a déterminé une concentration moyenne en cuivre d'environ 0,5%, soit un rendement d'extraction du cuivre supérieur à 90%. De plus, les autres impuretés Sn, Sb et As ont été extraites dans la phase riche en impuretés dans des proportions semblables.

Bien entendu, la présente invention n'est nullement limitée à la description ci-dessus, mais l'homme de l'art saura y apporter toute variante ou modification conforme à son esprit.

Revendications

1. Procédé d'affinage de plomb d'oeuvre en fusion, du type produit par le traitement pyrométallurgique d'un minerai mixte plomb/zinc, et contenant comme impuretés du cuivre et au moins l'un des éléments choisis dans le groupe comprenant l'étain, l'antimoine et l'arsenic, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à:

utiliser un plomb d'oeuvre dans lequel le rapport entre la quantité de cuivre et les quantités cumulées d'étain, d'antimoine et d'arsenic, est connu et compris entre environ 10 et 1;

faire refroidir rapidement le plomb d'oeuvre jusqu'à une température déterminée comprise entre environ 900°C et 600°C et choisie de manière à provoquer une démixtion entre une phase s'enrichissant en plomb et une phase s'enrichissant en impuretés, au cours laquelle ledit rapport précité reste essentiellement constant dans la phase s'enrichissant en impuretés,

maintenir le plomb d'oeuvre à cette température ou au voisinage de celle-ci pendant une durée comprise entre environ 3 à 60 minutes et choisie de manière à compléter la démixtion et obtenir une phase de plomb débarrassé d'une partie substantielle des impuretés une phase surnageante riche en impuretés; et

éliminer la phase riche en impuretés.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit rapport est égal à environ 3, en ce que la température de démixtion est de l'ordre de

800°C et en ce que la durée de maintien à cette température ou à son voisinage est de l'ordre de 5 à 10 minutes.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on effectue un refroidissement rapide du plomb d'oeuvre de sa température à la sortie du traitement pyrométallurgique à environ 800°C, puis un refroidissement très ralenti d'environ 800°C à environ 700°C.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape de trempe à une température de l'ordre de 400°C et de séchage de la phase surnageante riche en impuretés aux fins d'élimination de celle-ci.

5

10

15

20

25

30

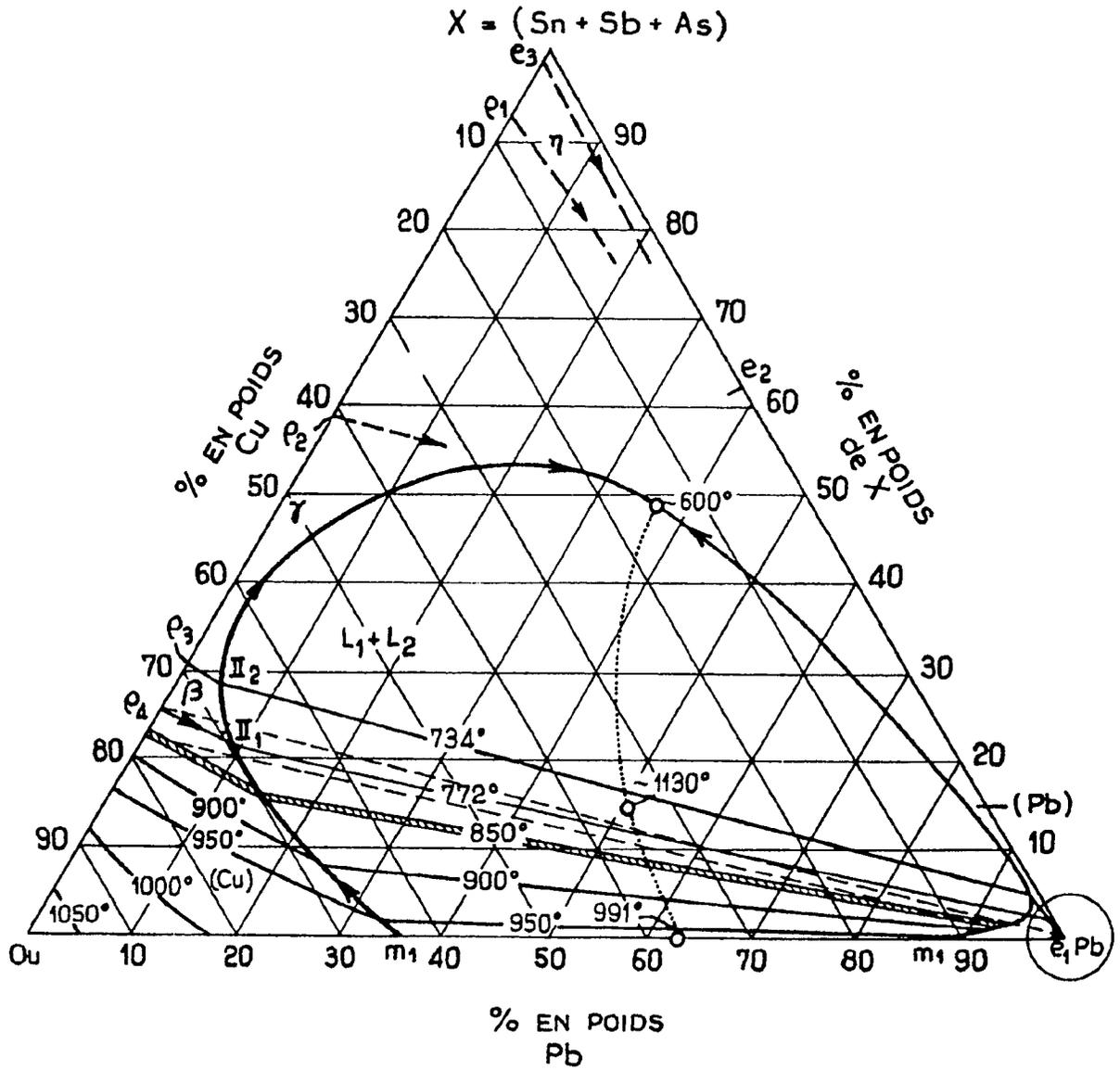
35

40

45

50

55





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 91 40 0697

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	LEAD-ZINC-TIN '80 24-28 février 1980, pages 477-486, Las Vegas, US; T.R.A. DAVEY et al.: "The Physical Chemistry of Lead Refining" * page 479, figure 3 * ---	1	C 22 B 13/06
A	ERZMETALL vol. XVI, no. 9, 1963, pages 443-451, Stuttgart, DE; F. JOHANNSEN et al.: "Untersuchungen zur Entkupferung von Werkblei" * pages 448, 449 * ---		
A	GB-A-1 572 928 (COMMONWEALTH SMELTING) * page 1, lignes 12-48 * ---		
A,D	EP-A-0 152 332 (SOCIETE MINIERE ET METALLURGIQUE DE PENARROYA) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C 22 B 13/06
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lien de la recherche BERLIN		Date d'achèvement de la recherche 31-05-1991	Examineur SUTOR W
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 (03.92) (10/002)