

Brevet N° **33993**

du **10 mars 1982**

Titre délivré : **22 FÉVRIER 1983**

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La soc. dite SAMIM SOCIETA' AZIONARIA MINERO-METALLURGICA S.p.A., P.le E. Mattei 1, Rome, Italie (1)
représentée par E. Meyers & E. Freylinger, Ing. conseils en propr. ind., (2)
46 rue du Cimetière, Luxembourg, agissant en qualité de mandataires

dépose(nt) ce dix mars mil neuf cent quatre vingt deux (3)
à **15⁰⁰** heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg:

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant: "Procédé et appareil pour la concentration de métaux non ferreux tels que l'antimoine et l'étain par volatilisation à partir des minerais ou des sous-produits respectifs, et procédé pour obtenir l'antimoine et l'étain à l'état métallique" (4)

2. la délégation de pouvoir, datée de **Rome** le **15 février 1982**
3. la description en langue **française** de l'invention en deux exemplaires;
4. **une** planches de dessin, en deux exemplaires;
5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,
le **dix-huit février mil neuf cent quatre vingt deux**

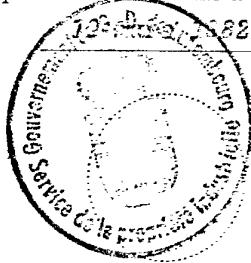
déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
Gianluigi D'ALFILIA, via E. Jenner 45, Rome, Italie (5)

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de brevet (6)
déposée(s) en (7) Italie
le **treize mars mil neuf cent quatre vingt un** (8)
sous le No 20342 A/81
au nom de *la déposante* (9)
élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
46 rue du Cimetière, Luxembourg (10)
*solicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à **six** mois.* (11)
Le'un des mandataires

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

à **15⁰⁰** heures



Pr. le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes,
p. d.

A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il a lieu «représenté par ...» agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7) pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

Revendication de la priorité d'une demande
de brevet déposée en Italie le 13 mars 1981
sous le No 20342 A/81

B R E V E T D ' I N V E N T I O N

Procédé et appareil pour la concentration de
métaux non ferreux tels que l'antimoine et l'étain
par volatilisation à partir des minerais ou des
sous-produits respectifs, et procédé pour obtenir
l'antimoine et l'étain à l'état métallique

SAMIM SOCIETA' AZIONARIA
MINERO-METALLURGICA S.p.A.
P.le E. Mattei 1
I - Rome

Procédé et appareil pour la concentration de métaux non ferreux tels que l'antimoine et l'étain par volatilisation à partir des minerais ou des sous-produits respectifs, et procédé pour obtenir l'antimoine et l'étain à l'état métallique.

5 La présente invention concerne un procédé qui permet de réaliser des processus d'enrichissement en oxydes d'antimoine et d'étain, en volatilisant, à température convenable, des produits les contenant, dans un pourcentage qui peut être quelconque, sous forme d'oxydes et de sulfures, et 10 l'appareil pour réaliser un tel traitement.

Les produits utilisables peuvent être soit des matières premières primaires (minerais) soit des produits secondaires (résidus minéraux, scories, etc...).

15 Les modes opératoires les plus importants vont être maintenant décrits tels qu'ils sont utilisés de nos jours pour la concentration de métaux non ferreux tels que l'antimoine et l'étain.

20 Dans les procédés qui ont été généralement adoptés jusqu'ici pour l'antimoine, on suit trois modes opératoires appelés communément les modes opératoires classiques, c'est-à-dire : précipitation (procédé par voie humide), grillage et volatilisation, et grillage sans volatilisation.

25 Le grillage avec volatilisation est adopté chaque fois que la matière de départ contient moins de 40% d'antimoine et d'autres métaux récupérables dans une phase blanche, tels que le cuivre et les métaux précieux.

30 Les autres procédés, précipitation, et grillage sans volatilisation, sont utilisés chaque fois que les produits de départ contiennent au moins 40% d'antimoine et pas trop d'impuretés. Toutefois, les installations du procédé par voie humide, même si elles nécessitent un seul stade, sont utilisés, en dernier lieu, pour de très riches concentrés et pour de petits débits car leur utilisation est très coûteuse.

35 Les procédés de grillage classiques sont caractérisés par les problèmes issus des propriétés physico-chimiques particulières du trisulfate et du trioxyde d'antimoine, c'est-à-dire :



- une tension de vapeur élevée et des points d'ébullition bas;
- un point de fusion bas;
- une instabilité dans les milieux qui ne sont même que légèrement oxydants.

5 Donc, ces procédés, du fait qu'ils se déroulent en plus d'un stade, nécessitent un recyclage des scories et un recyclage des blancs et produisent de grands volumes de poussières, avec des chutes de rendement qui leur sont liées, et ils nécessitent le traitement d'un certain nombre de produits 10 intermédiaires.

Un des comportements commun à l'antimoine et à l'étain dans la volatilisation est que les rendements les plus élevés sont obtenus par la volatilisation de leurs sulfures : il est donc nécessaire que, dans le traitement, quel que soit 15 le procédé adopté, il n'y ait pas de conditions oxydantes.

Le procédé conformément à la présente invention est représenté par une alternative des procédés classiques et est réalisé en une seule étape avec contrôle du milieu, volatilisation des sulfures et grillage, ou post-combustion dans la 20 phase gazeuse desdits sulfures pour obtenir des produits concentrés qui sont riches, comme on le désire, en antimoine et en étain.

De plus, le procédé suggéré ici, permet de réaliser des économies considérables de combustible, si bien que même du 25 charbon de moins bonne qualité peut être utilisé à l'état pulvérisé, sans qu'on soit obligé d'utiliser du gaz naturel ou du coke.

Un premier objet de la présente invention est un procédé pour la concentration des oxydes. Tout d'abord, on provoque 30 une volatilisation des sulfures et des oxydes contenus dans les matières de départ, en exploitant la chaleur de réaction d'un produit carboné et d'un auxiliaire de combustion (air et/ou oxygène), après quoi on réalise, dans la phase vapeur, le grillage des sulfures et des oxydes avec de l'air et/ou avec 35 de l'oxygène.

Les températures de traitement doivent dépasser d'au moins 50°C les températures d'ébullition des sulfures et/ou des oxydes contenus dans les matières premières, de façon à provoquer la volatilisation. (En règle générale, on part de tem-



pératures de 1500°C et plus).

La fraction non-volatile du chargement, qui sera retrouvée dans les scories, aura des concentrations en divers composants telles, que la scorie pourra fondre à faible température et, à n'importe quelle vitesse, en dessous de 1200°C. 5 Donc, on ajoutera des quantités convenables de CaO, SiO₂ et autres oxydes dans les matières de départ chaque fois que de telles conditions ne seront pas rencontrées en totalité.

10 Comme autre procédé, on peut obtenir l'antimoine ou l'étain à l'état métallique. S'il en est ainsi, on réduit les oxydes et/ou les sulfures pour obtenir le métal au moyen de carbone et d'oxyde de carbone et les métaux concernés se volatilisent.

15 Un second objet de la présente invention est l'appareil pour réaliser le procédé.

On se reportera aux figures 1 et 2 des planches ci-jointes.

Le réacteur a une forme de tronc de cône, et est composé d'un ou plusieurs troncs de cône, remplacés éventuellement par leurs surfaces enveloppantes externes ou internes, et disposés avec leur axe géométrique vertical, ledit réacteur pouvant tourner autour dudit axe 1, et étant formés d'une enveloppe métallique 2, garnie intérieurement de briques réfractaires 3. La vitesse angulaire de rotation et l'angle 4, entre 20 les génératrices des surfaces internes des parois des corps tronconiques (ou leurs surfaces enveloppantes) et la verticale sont tels, que la phase solide reste, d'un point de vue dynamique, en équilibre sous les actions concourantes du poids, des forces d'inertie de rotation, et des forces de frottement sur 25 les parois internes, tandis que la phase liquide s'écoule vers 30 les parois internes, tandis que la phase liquide s'écoule vers la base du réacteur qui a un trou d'écoulement 5.

Le diamètre intérieur de la plus grande base du réacteur peut être choisi entre 1 et 10 mètres, la dimension préférable étant entre 2 et 6 mètres, tandis que le diamètre 35 intérieur de la plus petite base varie de 0,2 à 1 mètre.

Le diamètre du trou d'écoulement doit avoir une dimension comprise entre 5 et 30% du diamètre intérieur le plus grand jusqu'à atteindre même 100% du diamètre intérieur de la plus petite base en fonction du débit potentiel de l'installation.

L'angle 4 entre la génératrice du cône et la verticale peut varier entre 10 et 60°, des valeurs supérieures à 20° étant préférables. (Dans le cas d'un appareil formé de plus d'un tronc de cône, ou d'une surface courbe enveloppante, 5 les génératrices et leurs tangentes ne doivent pas avoir les unes par rapport aux autres une inclinaison supérieure à 30°). La vitesse de rotation du corps conique doit demeurer entre 10 et 80 tpm.

Il y a, de plus, de 2 à 4 tuyaux (buses) (6,7) 10 dont l'extrémité débouchant à l'intérieur du réacteur est inclinée convenablement, et qui peuvent être déplacés le long d'un axe vertical et sont utilisés à la fois pour charger le produit d'alimentation et le combustible.

En outre, à travers un ou plusieurs tuyaux 8, 15 (jusqu'à 4 tuyaux, maximum) qui sont nécessairement parallèles aux génératrices de la surface interne et, plus exactement, à travers les perforations 9 faites tout le long du tuyau et si possible régulièrement espacées les unes des autres, on insuffle continuellement de l'air et/ou de l'oxygène préchauffés. La vitesse du courant de l'auxiliaire de combustion a une 20 composante centrifuge radiale et une composante tangentielle par rapport à la trajectoire du point où le courant frappe la paroi du réacteur et selon une direction concordant avec le mouvement de façon à ne pas gêner les conditions dynamiques 25 de la charge qui est maintenue dans le réacteur, soit la charge liquide soit la charge solide.

En dernier lieu, il y a un tuyau central (10) pour charger un auxiliaire de combustion, qui est utilisé aussi pour brûler l'oxyde de carbone résultant.

30 La charge peut être une matière première primaire et/ou une matière première secondaire qui contiennent des sulfures et des oxydes d'antimoine et d'étain avec une dimension de grain comprise entre 0,01 mm et 5 mm.

Les produits peuvent être introduits à la partie 35 supérieure du réacteur, éventuellement déjà mélangés au combustible, ce dernier ayant aussi une dimension de grain fine, ou bien ils peuvent être introduits d'une manière discontinue par les tuyaux appropriés (6,7) tandis que le produit contenant

le charbon est ajouté par un des tuyaux qui n'a pas encore servi, de façon à fournir les conditions thermiques voulues pour le procédé.

5 Comme auxiliaire de combustion, on peut utiliser l'air, éventuellement préchauffé à 600°C et enrichi en oxygène, ou l'oxygène pur, éventuellement préchauffé à 200°C.

10 La vitesse de réaction du procédé est très grande à cause de la très grande surface de contact entre les phases, ce qui est une conséquence directe à la fois de la fine granulation du produit chargé et du mouvement de rotation du réacteur.

La présente invention est illustrée par l'exemple descriptif et non limitatif ci-après.

15 A partir d'un sulfure, un produit concentré ayant une teneur en antimoine de 50 à 60%, on obtient un produit ayant une teneur en oxyde de 80% avec des rendements de 95% et plus, et un débit de 10 kg/min en utilisant un réacteur tronconique en tôle métallique garni intérieurement de briques réfractaires, et ayant les spécifications suivantes :

20	- diamètre de la plus grande base	1600 mm
	- diamètre de la plus petite base	400 mm
	- hauteur du tronc de cône	1000 mm
	- angle de la génératrice du cône avec la verticale	approx. 30°

25 Les valeurs des grandeurs caractéristiques du traitement sont présentées ci-dessous :

- vitesse de rotation du cône	30-35 tpm
- débit du courant d'air	4m ³ normaux par min.
- vitesse d'alimentation du charbon	3 kg par min.
- vitesse d'alimentation de la charge mélangée à 0,05 kg de charbon par kg de charge	15 kg par min.



REVENDICATIONS

1. Procédé pour la concentration d'oxydes d'antimoine ou d'étain à partir des minerais ou des sous-produits secondaires respectifs contenant des sulfures et des oxydes caractérisé par le fait que, en un seul stade, on obtient avec l'air et/ou l'oxygène et des composés carbonés, même avec du charbon de moins bonne qualité, une volatilisation des sulfures et des oxydes, suivie d'un grillage dans la phase vapeur par l'air et/ou l'oxygène des sulfures en oxydes, à une température appropriée, les produits de charge ayant une granulation appropriée.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que les températures doivent dépasser d'au moins 50°C la température du point d'ébullition de l'oxyde ou du sulfure à volatiliser.
3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que la granulation du produit chargé doit être comprise entre 0,01 mm et 5 mm.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que l'auxiliaire de combustion, l'air et/ou l'oxygène, est préchauffé à une température comprise entre 200°C et 600°C.
5. Appareil pour réaliser le procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il est tronconique, composé de un ou plusieurs troncs de cône, éventuellement remplacés par leur surface courbe enveloppante, externes ou internes et composés d'une enveloppe (2) en métal doublée d'un produit réfractaire (3), et pouvant tourné autour de son axe géométrique (1) disposé verticalement et muni au fond d'un trou d'écoulement (5), de façon que les produits solidés chargés, sous l'effet de plusieurs forces en jeu adhèrent aux parois internes du réacteur et que les substances liquides formées puissent s'écouler vers ledit trou d'écoulement (5), le diamètre intérieur de la plus grande base étant choisi entre 1 et 10 mètres, le diamètre intérieur de la plus petite base entre 0,2 et 1 mètre, le diamètre du trou d'écoulement (5) entre 5 et 100% du diamètre de la plus petite base, l'angle (4) des génératrices du cône avec la

verticale étant compris entre 10 et 60° et la vitesse de rotation du réacteur étant comprise entre 10 et 80 tpm.

6. Appareil selon la revendication 5, caractérisé par le fait que les génératrices des surfaces ne doivent pas 5 avoir les unes par rapport aux autres une inclinaison supérieure à 30°.

7. Procédé pour obtenir l'antimoine et l'étain à l'état métallique à partir des produits primaires ou secondaires, caractérisé par le fait que l'on obtient, en un seul stade, 10 une réaction de réduction des oxydes et/ou des sulfures contenus dans la charge, à l'état métallique par le carbone ou l'oxyde de carbone et une volatilisation des métaux concernés qui en découle.

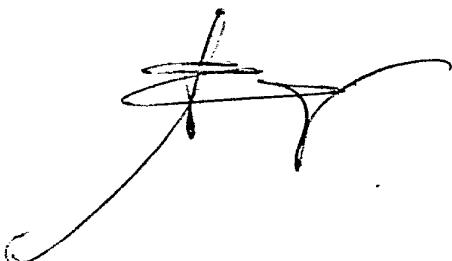


Fig.1

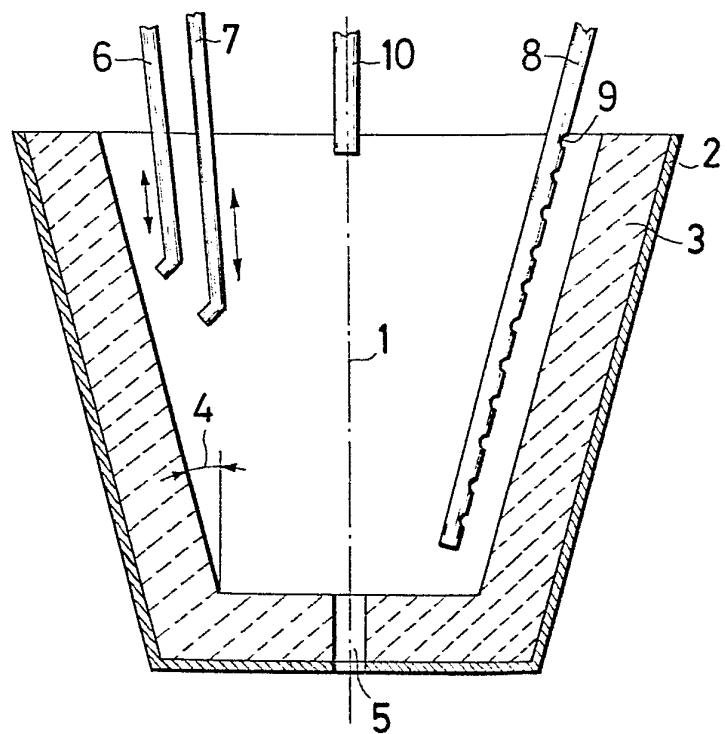
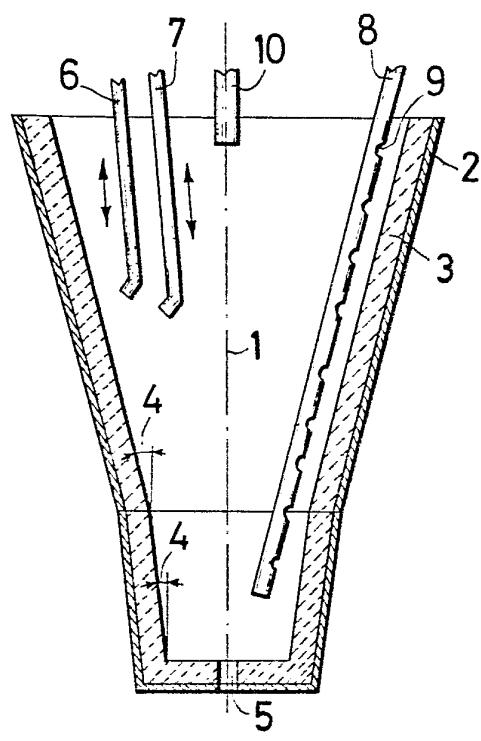


Fig.2



[Handwritten signature or mark]