

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 480 788**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 81 07949**

(54) Procédé pour la récupération du plomb à partir d'un concentré sulfuré plombifère.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 22 B 13/02.

(22) Date de dépôt..... 15 avril 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Finlande, demande de brevet, 16 avril 1980, n° 80 1213.*

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 43 du 23-10-1981.

(71) Déposant : Société dite : OUTOKUMPU OY, résidant en Finlande.

(72) Invention de : Timo Tapani Talonen et Tuula Sisko Mirjami Mäkinen.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Bugnion Propriété Industrielle SARL,  
23-25, rue Nicolas-Leblanc, 59000 Lille.

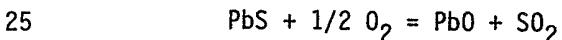
- 1 -

La présente invention est relative à une méthode pour récupérer le plomb d'un concentré sulfuré plombifère en chauffant le concentré afin que les composés de plomb passent en phase gazeuse.

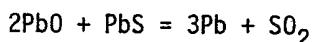
La plupart du plomb produit dans le monde est obtenu à partir de concentrés sulfurés plombifères par un procédé de broyage et cuisson en four à manche. Dans la machine à broyer , le concentré est oxydé de façon à enlever le soufre et transformé en particules adaptées à la réduction en four à manche.

Le plus grand inconvénient du procédé est sa grande quantité de gaz perdus, qui sont produits durant le broyage et la cuisson en four à manche. Il a été estimé que ce procédé et les gaz ventilés qui contiennent du dioxyde de soufre et les déchets sont produits à un taux d'environ 670 kmol (15.000 Nm<sup>3</sup>) par tonne de concentré. La purification des gaz d'échappement pour correspondre aux règles courantes de la protection de l'environnement causent une augmentation considérable du coût de la production du plomb.

L'objectif des recherches récentes a été de créer un procédé dans lequel le dioxyde de soufre est obtenu sous forme concentrée et sa quantité de gaz d'échappement chargés en déchets est minimale. En principe, un procédé en une seule opération est possible pour les concentrés purs qui contiennent seulement très peu de quartz. Le concentré de sulfure de plomb est oxydé directement en métal en une seule opération. Comme sous-réaction, le sulfure de plomb se transforme premièrement en oxyde comme l'indique la réaction ci-dessous :



Ensuite, l'excès de sulfure de plomb réduit l'oxyde en métal comme l'indique la réaction suivante :



En réalisant ce procédé à basse température, du sulfate de plomb et des oxysulfates sont obtenus à la place de l'oxyde. Du plomb métallique est produit lorsque ces composants réagissent avec le sulfure de plomb.

Le procédé de production de plomb en une seule opération est la plus applicable aux concentrés purs. A cause de la grande affinité mutuelle entre l'oxyde de plomb et la silice, la concentration de plomb dans les scories augmente et le rendement de production du plomb métallique décroît au fur et à mesure que la concentration de quartz dans le concentré augmente. Libérer le plomb du silicate nécessite une pression

- 2 -

en oxygène si basse que, en présence de dioxyde de soufre, du sulfure de plomb est obtenu à la place du plomb métallique.

Aux températures et pressions d'oxygène qui sont utilisées dans la production directe de plomb, le zinc présent dans le concentré s'oxyde et pénètre dans les scories. De façon à maintenir le point de fusion des scories suffisamment bas, les scories doivent être fondantes, ce qui pour sa part augmente les pertes de plomb dans les scories.

Des procédés à plusieurs opérations ont été appliqués au traitement de concentrés impurs. Il a été possible d'éliminer les inconvénients du procédé de broyage, c'est-à-dire diluer le gaz dioxyde de soufre et passage des déchets d'oxyde de plomb dans l'environnement, la formation de sulfates et les difficultés de contrôle des températures, en utilisant des réacteurs fermés, le produit desquels est un mélange fondu contenant de l'oxyde de plomb. Tel est, par exemple, le procédé Kivcet (FI Lay-Open Print 56028).

La pression de la vapeur de sulfure de plomb spécialement mais également celle de l'oxyde de plomb est élevée aux températures d'exécution du procédé de production de plomb. C'est la raison de la grande quantité de poussières, qui est caractéristique du procédé et hautement préjudiciable. Dans les deux procédés à opérations multiples et opération unique, ceci provoque une volatilisation du sulfure de plomb ainsi que de l'oxyde. Le point d'ébullition du sulfure de plomb est aux environs de 1610 K et celui de l'oxyde de plomb aux environs de 1810 K, et ainsi aux températures du procédé, le gaz peut contenir de grandes quantités des dits composés. Les composés de plomb volatiles s'échappent de l'appareil du procédé avec le gaz chargé en dioxyde de soufre.

En dépendance avec la pression de dioxyde de soufre, seul le sulfure de plomb, sulfate et différents oxysulfates sont stables au-dessous de 1050 - 1150 K. Pour cette raison, les déchets séparés des gaz refroidis, les déchets pouvant représenter une très grande proportion de la quantité de plomb introduite dans le procédé, représentent principalement ces composés. La quantité d'oxyde de plomb est moindre.

Utiliser la poussière pour l'opération d'oxydo-réduction n'est pas possible à cause des sulfures qu'elle contient. Durant l'opération de réduction, le sulfure ne pourrait être réduit et s'échapperait avec le gaz sous forme de sulfure de plomb. En cela, la concentration de sulfure dans le plomb produit serait élevée. La méthode la plus cou-

- 3 -

rante de traitement des déchets et de les réintroduire dans l'opération d'oxydation avec du nouveau concentré. Cependant, ceci est un inconvénient dans la quantité d'énergie nécessitée par les réactions de décomposition endothermique des sulfates et l'augmentation de la quantité 5 de gaz du procédé due au taux élevé de déchets recyclés.

L'un des principaux objectifs dans le développement de la production de plomb a été de réduire la quantité de déchets. Une méthode pour y parvenir a été de refroidir le gaz dans la partie d'échappement du réacteur d'oxydation de telle sorte que les composés de plomb se 10 condensent et retombent dans le chaud mélange en fusion. Ce processus est utilisé dans le procédé Kivcet. Cependant, le retour des déchets refroidis, qui peuvent contenir des sulfates, provoque une consommation excessive de chaleur.

De plus, le brevet finlandais No 54147 expose un procédé 15 pour les complexes sulfureux fondus en suspension ou les minerais mélangés ou les concentrés de façon à séparer les impuretés présentes dans ces derniers, un procédé dans lequel les impuretés non volatiles sont soumises à une réduction ou un traitement sulfureux dans la partie basse de la zone de réduction de façon à les faire retourner en phase gazeuse 20 avant que le solide soit séparé et en contact avec le mélange fondu. Par cette procédure, il est assuré que les impuretés n'iront pas substantiellement dans le mélange fondu mais resteront dans la phase gazeuse. Dans ce brevet, il est noté qu'une quantité considérable d'oxyde de plomb peut être faite pour rester dans la phase gazeuse en dépit de la réduction et que les sulfures de plomb peuvent être évaporés en faible concentration dans la phase gazeuse sans l'oxydation du sulfure. Il est également noté que la réduction et la sulfuration du plomb à partir 25 des silicates fondus sont difficiles.

Une autre méthode, réalisée en plusieurs opérations, pour diminuer la quantité de déchets est d'injecter le concentré sulfuré soit 30 à la surface du mélange fondu ou en-dessous de la surface du mélange fondu dans le four. Ainsi, une rapide dissolution du sulfure dans le plomb fondu ou une réaction avec l'oxyde de plomb présent dans les scories est effectuée, et par cela l'activité du sulfure de plomb décroît et sa volatilisation décroît.

Aucune des méthodes décrites précédemment élimine entièrement le problème des déchets produits dans le procédé de production du plomb. Une grande proportion du plomb contenu dans le concentré continue à

- 4 -

s'échapper avec le gaz et est sulfatée ou sulfurée durant le refroidissement du gaz.

Le but de la présente invention est ainsi d'éliminer complètement le problème des déchets produits dans le procédé de production du plomb actuellement connu et de proposer un procédé pour récupérer le plomb à partir d'un concentré sulfuré plombifère en chauffant le concentré de telle sorte que les composés de plomb passent en phase gazeuse. Les principales caractéristiques de l'invention sont données dans la description ci-dessous.

La présente invention est basée sur le fait qu'il est possible d'exploiter la dépendance de la concentration de plomb dans le gaz qui contient du plomb, du soufre et de l'oxygène avec la pression d'oxygène ainsi que la température du gaz de telle sorte que réellement tous les composés de plomb puissent former et rester en phase gazeuse et réagir dans cette dernière pour former du plomb métallique, qui sera ensuite séparé de la phase gazeuse.

Avec une basse pression d'oxygène, le plomb présent dans le gaz l'est principalement sous forme de sulfure de plomb, la pression de vapeur de celui-ci est plus grande que celle de l'oxyde de plomb et du plomb métallique. Aux fortes pressions d'oxygène, le plomb est principalement présent sous forme d'oxydes, la température de celui-ci aux températures de fusion est également supérieure à celle du plomb métallique. Dans l'intervalle entre les pressions extrêmes d'oxygène mentionnées précédemment, en addition aux deux composés mentionnés précédemment, du plomb métallique en équilibre thermodynamique correspondant à la pression d'oxygène dans le gaz et la température du gaz.

Le procédé selon l'invention peut avantageusement être mis en oeuvre premièrement en chauffant le concentré sulfuré soit à basse pression d'oxygène ou à haute pression d'oxygène, de telle sorte qu'une quantité maximale de composés de plomb passe en phase gazeuse, ensuite la phase gazeuse est oxydée ou respectivement réduite de façon à contrôler sa pression d'oxygène. Le concentré sulfureux est chauffé de préférence à une température assez élevée pour qu'il fonde, par exemple à une température qui sera au minimum de 1373 K et de préférence 1773 K au maximum, et la pression d'oxygène est respectivement ajustée à approximativement  $2 \cdot 10^{-7}$  bars au maximum et respectivement de préférence aux environs de  $2 \cdot 10^{-4}$  bars au maximum. Si le concentré sulfuré est tout d'abord chauffé à une forte pression d'oxygène, le chauffage est porté

- 5 -

à 1373 K au minimum et de préférence à 1873 K au maximum et la pression d'oxygène est ajustée respectivement à  $5 \cdot 10^{-10}$  bars au minimum et  $6 \cdot 10^{-6}$  bars au maximum.

Quand le plomb métallique s'est formé dans la phase gazeuse,  
 5 la phase gazeuse est refroidie à une température qui sera de 1073 K  
 au minimum pour laquelle la pression d'oxygène sera de  $(0,1-1) \cdot 10^{-10}$  bars  
 au minimum et la plupart du plomb se condense à une température qui est  
 de 1272 K au minimum pour laquelle la pression d'oxygène sera de  
 $10^{-10} - 10^{-7}$  bars, le reste se condensant à une température plus basse  
 10 que précédemment.

La phase gazeuse peut être refroidie en additionnant à la  
 phase gazeuse un agent réfrigérant comme de l'eau, du gaz froid ou  
 avantageusement du plomb, auquel cas le contrôle de la pression d'oxygène  
 et le refroidissement sont avantageusement réglés dans la même opération  
 15 en additionnant dans cette opération un agent oxydant froid ou un agent  
 réducteur durant le refroidissement.

L'invention sera mieux comprise si l'on se réfère à la description ainsi qu'aux dessins en annexe, présentés ci-dessous, dans lesquels

La figure 1 décrit les concentrations de plomb, oxyde de  
 20 plomb et sulfure de plomb, ainsi que dioxyde de soufre en pour cent par  
 volume à 1373 K dans un gaz qui contient du soufre, de l'oxygène, de  
 l'hydrogène, et du plomb, en fonction de la pression d'oxygène en équilibre avec le plomb métallique.

La figure 2 est un diagramme de la composition, en fonction  
 25 de la température, d'un gaz, la pression d'oxygène de celui-ci ayant  
 été ajustée à l'optimal.

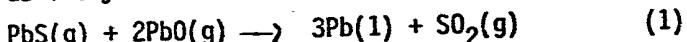
La figure 3 est un diagramme d'équilibre de la formule  
 $\text{Pb-S-O}$  à une pression de dioxyde de soufre d'une atmosphère.

Si la pression d'oxygène est faible et si l'opération est  
 30 effectuée à une température pour laquelle les scories composées de  
 constituants secondaires du concentré sont fondues, le gaz peut normalement contenir tout le plomb du concentré sans être saturé avec le sulfure de plomb. Aux fortes pressions d'oxygène, le même résultat s'applique concernant l'oxyde de plomb. Si, d'un autre côté, l'opération  
 35 est effectuée à une pression d'oxygène convenable entre les pressions d'oxygène extrêmes décrites précédemment, la basse pression de vapeur du plomb métallique, comparée avec les pressions de vapeur des sulfures et oxydes, limite la quantité de plomb présent dans le gaz.

- 6 -

A titre d'illustration, la figure 1 montre la composition d'un gaz qui contient du soufre, de l'oxygène, de l'hydrogène et du plomb, à température constante, 1373 K, en fonction de la pression d'oxygène en équilibre avec le plomb métallique.

Quand la pression d'oxygène dans le gaz à 1373 K est réglée à l'optimum, environ  $6 \cdot 10^{-7}$  bas, la concentration du PbS ou PbO, dépendant du sens à partir duquel l'optimum est approché, commence à décroître. Quand la pression d'oxygène est réglée légèrement au-delà de l'optimum après que le point de saturation du plomb métallique ait été atteint, le plomb métallique commence à se condenser en liquide. La condensation du plomb métallique provoque une réaction totale du sulfure et de l'oxyde :



A la pression d'oxygène optimum, la somme des substances gazeuses PbS(g), PbO(g), et Pb(g) est à son minimum.

A une température suffisamment haute, la pression de vapeur du plomb métallique est également assez haute pour que, indépendamment de la pression d'oxygène, dans un cas extrême tout le plomb traité dans le procédé peut être pris dans la phase gazeuse et le gaz peut encore être sous-saturé en plomb. La figure 2 montre la composition d'un gaz à la pression d'oxygène de celui-ci a été réglée de façon optimale, par exemple en fonction de la température. Le gaz a été obtenu à partir d'une fusion du concentré de plomb au moyen de presque seulement l'oxygène.

Le point de rosée du gaz en considérant le plomb métallique est d'environ 1680 K. Quand le gaz est refroidi au-dessous de son point de rosée, le plomb métallique se condense et le PbS et le PbO du gaz réagissent l'un avec l'autre, le produit final étant du plomb liquide. Selon le procédé sous certaines conditions, 97 % du plomb contenus dans le gaz est condensé en plomb métallique déjà à 1373 K. A 1173 K le gaz est pratiquement libéré du plomb.

On voit à la figure 3 qu'à la pression de dioxyde de soufre d'une atmosphère, le plomb métallique est stable seulement au-dessus d'approximativement 1173 K. A cette température, cependant, le soufre contenu dans le plomb est élevé. Quand la pression d'oxygène du gaz à 1373 K est réglée à sa valeur correcte, 97 % du plomb contenus dans le gaz décrit précédemment peut être condensé de telle sorte que le soufre contenu dans le plomb est seulement aux environs de 0,1 %. Une

- 7 -

proportion de soufre contenue même plus basse a pu être obtenue dans des expériences en laboratoire.

Dans le procédé du brevet finlandais No 54147 aucune tentative n'est faite pour ajuster la pression d'oxygène dans l'intervalle

5 de stabilité du plomb métallique et, de plus, la revendication maintient une température de fonctionnement dans laquelle la pression de vapeur du plomb métallique est également élevée, et le plomb et ses composés restent dans la phase gazeuse lorsque le solide en suspension est en train d'être séparé.

10 Les phases essentielles du procédé peuvent être améliorées en appliquant au procédé de production du plomb, les règles thermodynamiques du gaz décrites précédemment, qui contient entre autre du soufre, de l'oxygène et du plomb. La pression d'oxygène des gaz issus de la phase d'oxydation du procédé est habituellement si haute que le plomb présent dans ceux-ci l'est sous forme oxydique. Un tel gaz est dirigé à haute température vers la zone de réduction, dans laquelle quelques réducteurs comme le carbone ou un hydrocarbure est introduit en supplément du gaz à un taux tel que la pression d'oxygène du gaz atteint sa valeur optimale, en prenant la température en compte.

15 20 Ensuite, en refroidissant les gaz à une température de 1000-1500 K, correspondant à la pression de dioxyde de soufre dans le gaz, le plomb contenu dans le gaz est forcé de se condenser en métal. Le brouillard métallique peut être retiré du gaz par des méthodes connues. La faible quantité de plomb et de composés de plomb restée dans le gaz se condensent durant un refroidissement subséquent du gaz et peut être récupérée sous forme de sulfure de plomb ou sulfate. Les déchets peuvent être réintroduits dans le procédé de fusion.

25 30 Le gaz quittant la zone de réduction d'un procédé d'obtention du plomb en deux étapes, peut contenir du plomb non seulement sous forme de vapeurs métalliques mais également sous forme de sulfures, dus à l'oxydation incomplète durant l'étape d'oxydation. Il est conseillé de diriger un tel gaz non vers la zone de réduction mais à la place vers la zone d'oxydation, dans laquelle la pression d'oxygène du gaz est réglée au moyen d'oxygène industriel, d'air, ou d'un mélange des deux, ou tout autre oxydant, à une même valeur que si elle était réglée dans la zone de réduction dans le cas d'un gaz riche en oxygène. De façon à condenser le plomb, le gaz est traité de la même manière.

35 De façon à obtenir des résultats optima, non seulement la

- 8 -

pression de l'oxygène mais également sa température dans la zone de condensation doit être contrôlée avec précision. Si la condensation est effectuée à une température trop haute, la quantité de plomb et de composés de plomb restant dans la phase gazeuse est élevée. Si, d'un autre côté, la température durant la condensation est trop basse, le soufre contenu dans le plomb condensant est élevé ou le produit peut comprendre, à la place de plomb métallique, différentes quantités de sulfure de plomb, sulfate de plomb, ou oxysulfate de plomb, correspondant aux pressions de dioxyde de soufre et d'oxygène.

Le gaz peut être refroidi à la température de condensation par toute méthode connue, par exemple plus avantageusement par celle appelée refroidissement direct, dans laquelle une quantité appropriée d'eau, de plomb liquide ou d'un gaz frais qui ne provoque pas de réactions préjudiciables dans le processus gazeux est injectée dans le gaz. Dans le refroidissement indirect, de façon à produire un bain de refroidissement adéquat, les surfaces d'échange de chaleur doivent être à une température plus basse que celle à laquelle le processus gazeux doit être refroidi, si possible même en-dessous de l'intervalle de stabilité du plomb. Dans ce cas, le soufre contenu dans le plomb s'accumulant sur des surfaces d'échange thermique est élevé ou des sulfates de plomb et sulfures sont formés sur elles.

Après le réglage de la pression d'oxygène, avant le refroidissement du gaz, une grande proportion du plomb contenu est sous forme de sulfures et oxydes. Durant le refroidissement et après, ceux-ci réagissent entre eux, formant du plomb métallique, qui condense. De façon à produire une réaction aussi complète que possible, il peut être nécessaire d'adapter la durée de rétention pour le gaz avant la séparation du plomb liquide. Il pourra également être nécessaire d'effectuer le refroidissement en plusieurs étapes pour permettre au gaz de réagir dans les intervalles ou pour effectuer le refroidissement en concordance avec une certaine fonction dépendant du temps.

De façon à contrôler le soufre contenu dans le plomb et la distribution des impuretés, il peut être nécessaire d'effectuer une condensation de la plupart du plomb à une température plus haute par exemple 1473 K, et une seconde condensation à une température plus basse, par exemple 1173 K, auquel cas le soufre contenu dans le plomb condensé lors de la dernière étape est plus élevé. A une température plus basse, la pression de vapeur du plomb est très faible, seulement

- 9 -

aux environs de 0,004 bar, ainsi le taux de récupération du plomb est très élevé. Dans ce cas, les déchets qui auraient dû retourner à l'étape envisagée du procédé ne seront pas produits.

A une échelle expérimentale, l'oxydation du concentré de plomb fut réalisée dans la manche de réaction d'un four de fusion à arc, dans une suspension de gaz et solide. Par là, il a été observé que les volatilisations de plomb et de composés de plomb étaient grandement dépendantes non seulement de la température de la suspension mais également du degré d'oxydation du concentré, c'est-à-dire de la pression d'oxygène du gaz. A haute température (1700-1750 K) et utilisant la faible oxydation du concentré, la volatilisation du plomb a été dans le meilleur des cas supérieure à 97 %. Durant le même temps, environ 97 % de l'argent introduit dans le réacteur étaient également volatilisés. La manche de réaction du four de fusion à arc est très avantageuse pour la volatilisation. Grâce au chauffage rapide, les sulfures s'évaporent du concentré, dans lequel leur activité est grande, avant que les métaux aient le temps de se combiner avec les composés formant des scories. En diminuant encore le degré d'oxydation, les volatilisations correspondantes peuvent être achevées à une température plus basse.

En appliquant le contrôle de la pression d'oxygène dans la phase gazeuse et la température du procédé de production du plomb décrit précédemment à un procédé de fusion à arc ou tout autre procédé d'oxydation correspondant, un procédé est obtenu dans lequel le plomb contenu dans le concentré plombifère peut être séparé directement sous forme de plomb métallique dans un four et appareil de récupération du plomb.

L'oxygène, l'air ou un mélange des deux est introduit, soit à froid ou préchauffé, durant l'étape de volatilisation du procédé, par exemple dans une manche de réaction d'un four de fusion à arc et éventuellement du combustible est également introduit de façon à augmenter la température. En supplément de l'oxydation du carburant, l'oxygène utilisé pour brûler le concentré est contrôlé de façon optimale, de telle sorte que la volatilisation des éléments volatils précieux présents dans le concentré, tel que le plomb et le cuivre, soit maximale mais durant ce même temps le carburant est utilisé à un taux adapté pour obtenir un résultat économique du procédé de sa balance thermique.

Durant l'étape suivante du procédé, le solide introduit dans le gaz se sépare du flux gazeux et se dépose sur la paroi du four. Les

- 10 -

composés de métaux non volatils, par exemple de cuivre ou de sulfures de fer, forment une matte sur la paroi du four. Un laitier est formé à la partie supérieure de la matte par des oxydes des mêmes métaux et par des substances en scories. La matte et le laitier sont retirés  
5 du four et traités ensuite par des méthodes connues.

Durant l'opération de séparation, le gaz est dirigé vers l'étape d'oxydation ou de réduction décrite précédemment, et ensuite vers la condensation du plomb.

Le procédé a de gros avantages en comparaison des procédés connus actuellement. Si le four est construit de telle sorte que les déchets finement divisés voyageant avec le gaz durant l'étape d'oxydation soient retirés effectivement de la phase gazeuse durant l'étape d'oxydation, une séparation effective est finalisée entre les substances non volatiles, telles que le cuivre, le fer et les scories, et d'un autre côté les 15 substances volatiles, telles que le plomb, l'argent, le zinc, l'antimoine et l'arsenic. La récupération des constituants non volatils du gaz peut être faite de façon plus efficace en dirigeant le gaz dans l'étape du procédé décrite précédemment, dans laquelle la pression d'oxygène est réglée soit par oxydation ou par réduction.

Une autre place efficace pour séparer des constituants secondaires du concentré dans le procédé est l'opération de condensation du plomb. L'arsenic, le bismuth et autres composés ayant une pression de vapeur élevée se dissolvent dans le plomb seulement à un faible degré durant l'opération de condensation. Quand le gaz est refroidi à la température de condensation du plomb, seulement une partie du zinc reste sous forme métallique dans la phase gazeuse, une part est dissoute dans le plomb produit ou dans le plomb utilisé pour le refroidissement. Si le concentré a une haute teneur en zinc, la plupart du zinc est oxydée 25 durant la condensation et est obtenue comme une écume à la partie supérieure du plomb.

30 L'invention est décrite ci-dessous avec plus de détails et à l'aide d'exemples.

#### EXEMPLE 1

Le procédé selon l'invention est utilisé pour traiter un 35 concentré de plomb avec la composition suivante :

Pb	72 %
Fe	5 %
S	14 %

- 11 -

$\text{SiO}_2$	3 %
$\text{CaO}$	3 %
$\text{Al}_2\text{O}_3$	3 %

5 Le concentré est chauffé à une température de 1400 K au moyen d'un gaz de fumée presque dénué d'oxygène libre, le gaz ayant été obtenu en brûlant un carburant fossile avec de l'air, par cela 97 % du sulfure de plomb contenu dans le concentré se volatilisent. La composition du gaz obtenu à partir de la volatilisation de notre exemple est la suivante :

10	$\text{CO}_2$	9,5 %
	$\text{CO}$	1,0 %
	$\text{H}_2\text{O}$	12,5 %
	$\text{H}_2$	0,6 %
15	$\text{SO}_2$	0,8 %
	$\text{Na}$	64,4 %
	$\text{H}_2\text{S}$	0,07 %
	$\text{S}_2$	0,04 %
	$\text{PbS}$	10,1 %
20	$\text{PbO}$	0,03 %
	$\text{Pb}$	0,84 %
	$p\text{O}_2$	$0,28 \cdot 10^{-11}$ bars

Ensuite, l'oxygène est additionné à un taux d'environ 0,11 kmol/kmol de gaz, au gaz obtenu à partir de l'opération de volatilisation. Une part du sulfure de plomb présent dans le gaz s'oxyde en oxyde et en métal, la part qui est sous forme de sulfure.

La composition du gaz après l'opération d'oxydation à 1400 K est la suivante :

30	$\text{CO}_2$	10,4 %
	$\text{CO}$	0,05 %
	$\text{H}_2\text{O}$	13,1 %
	$\text{H}_2$	0,03 %
	$\text{SO}_2$	10,8 %
	$\text{N}_2$	64,0 %
35	$\text{Pb}$	0,84 %
	$\text{PbS}$	0,24 %
	$\text{PbO}$	0,52 %
	$p\text{O}_2$	$0,44 \cdot 10^{-7}$ bars

- 12 -

86 % du plomb du gaz venant de la volatilisation s'est condensé.

Le gaz oxydé est refroidi à une température de 1273 K. Les vapeurs de plomb continuent à se condenser, et le sulfure de plomb et l'oxyde de plomb réagissent ensemble formant du métal. La composition 5 du gaz refroidi est la suivante ;

	$\text{CO}_2$	10,6 %
	$\text{CO}$	0,01 %
	$\text{H}_2\text{O}$	13,2 %
10	$\text{H}_2$	0,01 %
	$\text{SO}_2$	11,1 %
	$\text{N}_2$	64,7 %
	Pb	0,18 %
	$\text{PbS}$	0,07 %
15	$\text{PbO}$	0,13 %
	$\text{pO}_2$	$0,53 \cdot 10^{-9}$ bars

97 % du plomb du gaz s'est condensé en métal. Le reste se condense sous forme d'oxyde, de sulfure, de sulfate, et d'oxysulfates 20 de plomb pendant la suite du refroidissement du gaz. Ces déchets sont récupérés et réintroduits dans l'opération de volatilisation ou, plus avantageusement, durant l'opération d'oxydation du procédé.

#### EXEMPLE 2

Dans une installation expérimentale témoin, un concentré de plomb ayant la composition suivante fut traité par une méthode selon 25 l'invention :

	Pb	45,0 %
	Fe	6,4 %
	Cu	1,8 %
	S	14,6 %
30	$\text{SiO}_2$	14,4 %
	CaO	2,7 %
	MgO	4,6 %

Dans la manche de réaction d'un four de fusion à arc, le concentré fut fondu à un taux d'environ 1000 kg/h à une température de 35 1720 K. Pour une oxydation partielle du concentré, environ 57 kg/h d'oxygène industriel fut introduit. Pour créer la chaleur additionnelle nécessaire du butane fut, en plus, brûlé dans la manche de réaction en utilisant une quantité stochiométrique d'oxygène industriel.

- 13 -

En supplément du gaz, il a été obtenu de la manche de réaction comme produit du laitier, la matte et le métal. Le plomb contenu dans les scories fut d'environ 0,5 %. La matte contenait environ 10 % de plomb et environ 28 % de cuivre soit environ 1 % et presque 100 % du plomb et cuivre contenus dans le concentré, respectivement.

Du plomb contenu dans le concentré environ 85 % fut volatilisé en gaz. La composition du gaz après la réaction dans la manche était la suivante :

	Pb	1,7 %
10	PbS	12,1 %
	PbO	0,1 %
	S <sub>2</sub>	1,5 %
	SO <sub>2</sub>	18,4 %
	CO <sub>2</sub>	24,0 %
15	CO	7,0 %
	H <sub>2</sub> O	28,0 %
	H <sub>2</sub>	2,4 %

Pression d'oxygène  $1,4 \cdot 10^{-7}$  bars

Pour l'oxydation du sulfure de plomb et des autres composés combustibles, de l'oxygène fut introduit dans le conduit de la manche du four de fusion à arc à un taux d'environ 68 kg/h, après quoi un gaz a été récupéré de composition suivante :

	Pb	6,6 %
	Pb	1,5 %
25	PbO	4,3 %
	SO <sub>2</sub>	28,7 %
	CO <sub>2</sub>	26,7 %
	CO	1,8 %

Pression d'oxygène  $5,8 \cdot 10^{-6}$  bars

Le gaz oxydé fut conduit à l'étape du premier refroidissement, où la température fut diminuée jusqu'à 1000 K. La température fut choisie de telle sorte à ne pas passer en-dessous du point de rosée du PbO. Durant le refroidissement, le point de rosée du plomb métallique est allé en-dessous et une partie du plomb s'est condensée.

Dans l'opération suivante, un temps de réaction est donné au gaz, durant lequel le PbO et le PbS réagissent ensemble en plomb métallique, et le refroidissement suivant fut réalisé sur les mêmes bases que celles antérieures à une température de 1440 K.

- 14 -

Des refroidissements périodiques ont été réalisés jusqu'à ce que la température fut d'environ 1173 K. La concentration du gaz était alors la suivante :

	Pb	0,04 %
5	PbS	0,02 %
	PbO	0,04 %
	SO <sub>2</sub>	33,8 %
	CO <sub>2</sub>	31,0 %
	Pression d'oxygène	1,6 · 10 <sup>-9</sup> bars

10 Du plomb contenu dans le gaz environ 99 % s'était condensé en métal.

### EXEMPLE 3

Un concentré de plomb avec la concentration suivante est traité par la méthode selon l'invention :

15	Pb	45,0 %
	Fe	7,6 %
	S	15,7 %
	SiO <sub>2</sub>	12,1 %
	CaO	2,4 %
20	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6 %

Le concentré est introduit ainsi que le fondant nécessaire dans la manche de réaction du four de fusion à arc, où il est oxydé à l'aide d'oxygène industriel. Comme résultat, un oxyde de plomb libre de soufre contenant des scories aussi bien que du gaz avec la composition suivante est obtenu :

O <sub>2</sub> +Ar	3	%
N <sub>2</sub>	5	%
SO <sub>2</sub>	77	%
PbO	15	%

30 Le gaz obtenu de la fusion est conduit dans le conduit de la manche du four de fusion à arc, ou du gaz butane est mélangé avec lui. Après la réduction, la composition du gaz est la suivante :

35	Pb	6,7 %
	PbS	2,4 %
	PbO	5,1 %
	S <sub>2</sub>	0,005 %
	SO <sub>2</sub>	70,5 %
	N <sub>2</sub>	4,7 %

- 15 -

	$\text{CO}_2$	4,5	%
	$\text{CO}$	0,2	%
	$\text{H}_2$	5,8	%
	$\text{H}_2$	0,06	%
5	$\text{H}_2\text{S}$	0,005	%

Pression d'oxygène industriel  $1,4 \cdot 10^{-5}$  bars

Au gaz quittant le conduit de la manche, un refroidissement du gaz et une récupération du plomb sont effectués. A une température de 1273 K, la composition du gaz est la suivante :

10	$\text{Pb}$	0,18	%
	$\text{PbS}$	0,13	%
	$\text{PbO}$	0,25	%
	$\text{S}_2$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	
	$\text{SO}_2$	82,0	%
15	$\text{N}_2$	5,3	%
	$\text{CO}_2$	5,3	%
	$\text{CO}$	0,003	%
	$\text{H}_2\text{O}$	6,6	%
	$\text{H}_2$	0,003	%
20	$\text{H}_2\text{S}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	

Pression d'oxygène industriel  $1,8 \cdot 10^{-8}$  bars

Dans notre expérience, 56 % du plomb contenu dans le concentré ont été mis sous forme de scories et peuvent être récupérés à l'aide d'un procédé de réduction. 44 % du plomb contenu dans le concentré ont été volatilisés dans le gaz, duquel 96,5 % ont été récupérés comme métal à l'aide d'une réduction et d'un procédé de condensation du plomb.

- 16 -

#### REVENDICATIONS

1. Procédé pour récupérer le plomb à partir d'un concentré sulfuré plombifère en chauffant le concentré de telle manière que le plomb et/ou ses composés passent en phase gazeuse, caractérisé en ce que la pression d'oxygène dans sa phase gazeuse est ajustée par oxydation ou réduction de façon à provoquer une réaction des composés de plomb ensemble pour former du plomb, et la phase gazeuse est refroidie de façon à condenser le plomb métallique hors du gaz.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la phase gazeuse est refroidie à une température qui est au minimum de 1073 K et à laquelle la pression d'oxygène est respectivement au minimum de  $10^{-12}$  et au maximum  $10^{-11}$  bars.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la plupart du plomb est condensée à une température qui est au minimum de 1272 K et à laquelle la pression d'oxygène est respectivement à un minimum de  $10^{-10}$  et un maximum de  $10^{-7}$ , et le reste est condensé à une température plus basse que celle-ci.
4. Procédé selon les revendications 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que le concentré sulfuré est premièrement chauffé à basse pression d'oxygène de telle sorte que la quantité maximum de composés de plomb passe en phase gazeuse, ensuite la phase gazeuse est oxydée de façon à contrôler la pression d'oxygène.
5. Procédé selon les revendications 1, 2, 3 ou 4, caractérisé en ce que le concentré sulfuré est chauffé à un minimum de 1373 K respectivement à une pression d'oxygène qui est plus basse que  $2 \cdot 10^{-7}$  bars et avantageusement à un maximum de 1773 K respectivement à une pression d'oxygène qui sera au maximum de  $2 \cdot 10^{-4}$  bars.
6. Procédé selon les revendications 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que le concentré sulfuré est premièrement chauffé à forte pression d'oxygène et ensuite la phase gazeuse est réduite de façon à ajuster sa pression d'oxygène.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le concentré sulfuré est chauffé au minimum à 1373 K respectivement à une pression d'oxygène qui sera plus élevée que  $5 \cdot 10^{-10}$  bars et avantageusement à un maximum de 1873 K respectivement à une pression d'oxygène qui sera plus élevée que  $6 \cdot 10^{-6}$  bars.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la phase gazeuse est refroidie en ajoutant

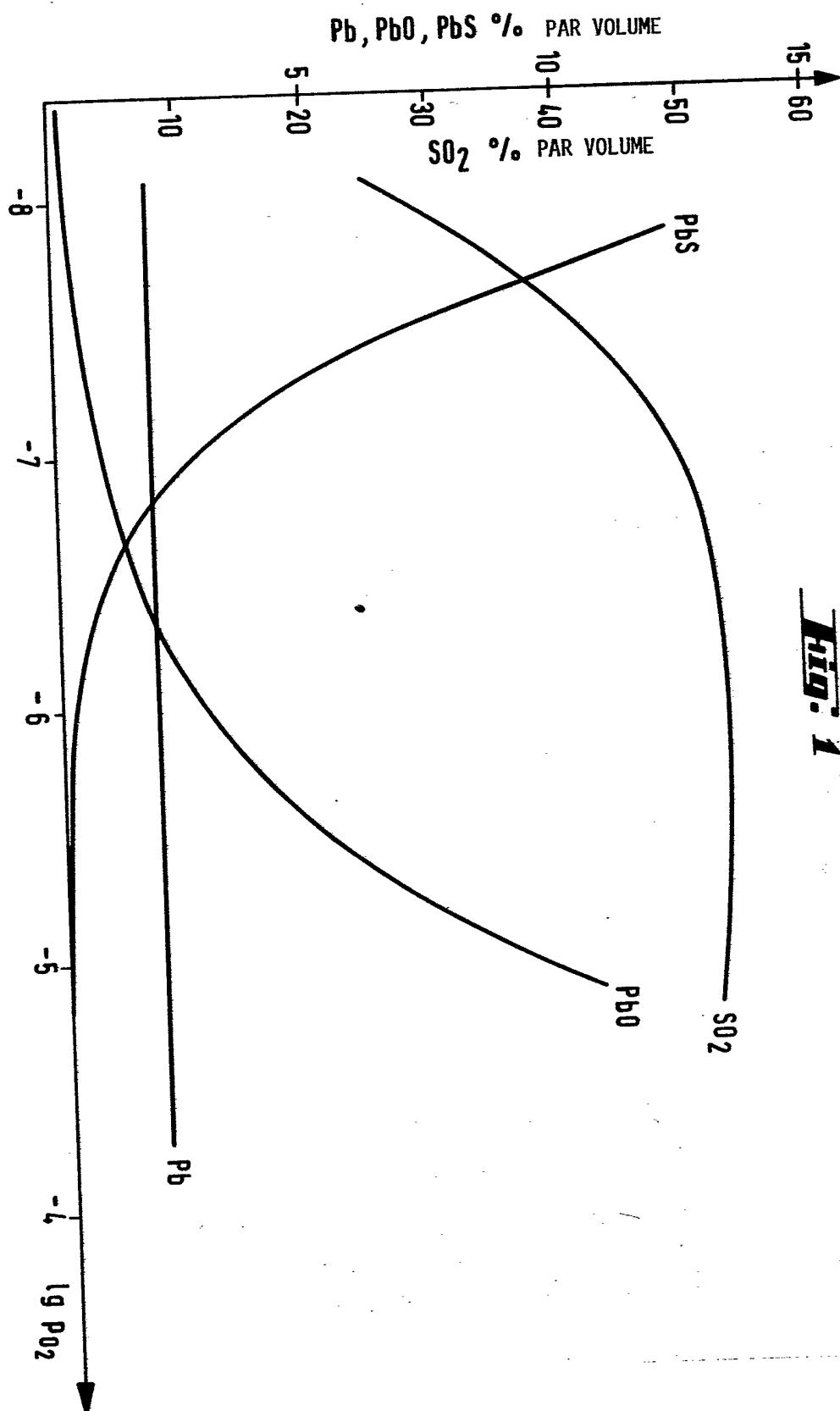
- 17 -

à la phase gazeuse un agent réfrigérant tel que l'eau, un gaz frais ou avantageusement du plomb.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le contrôle de la pression d'oxygène et le refroidissement sont réalisés durant la même opération en additionnant durant cette opération un oxydant frais ou un réducteur durant le refroidissement.

R.I.3

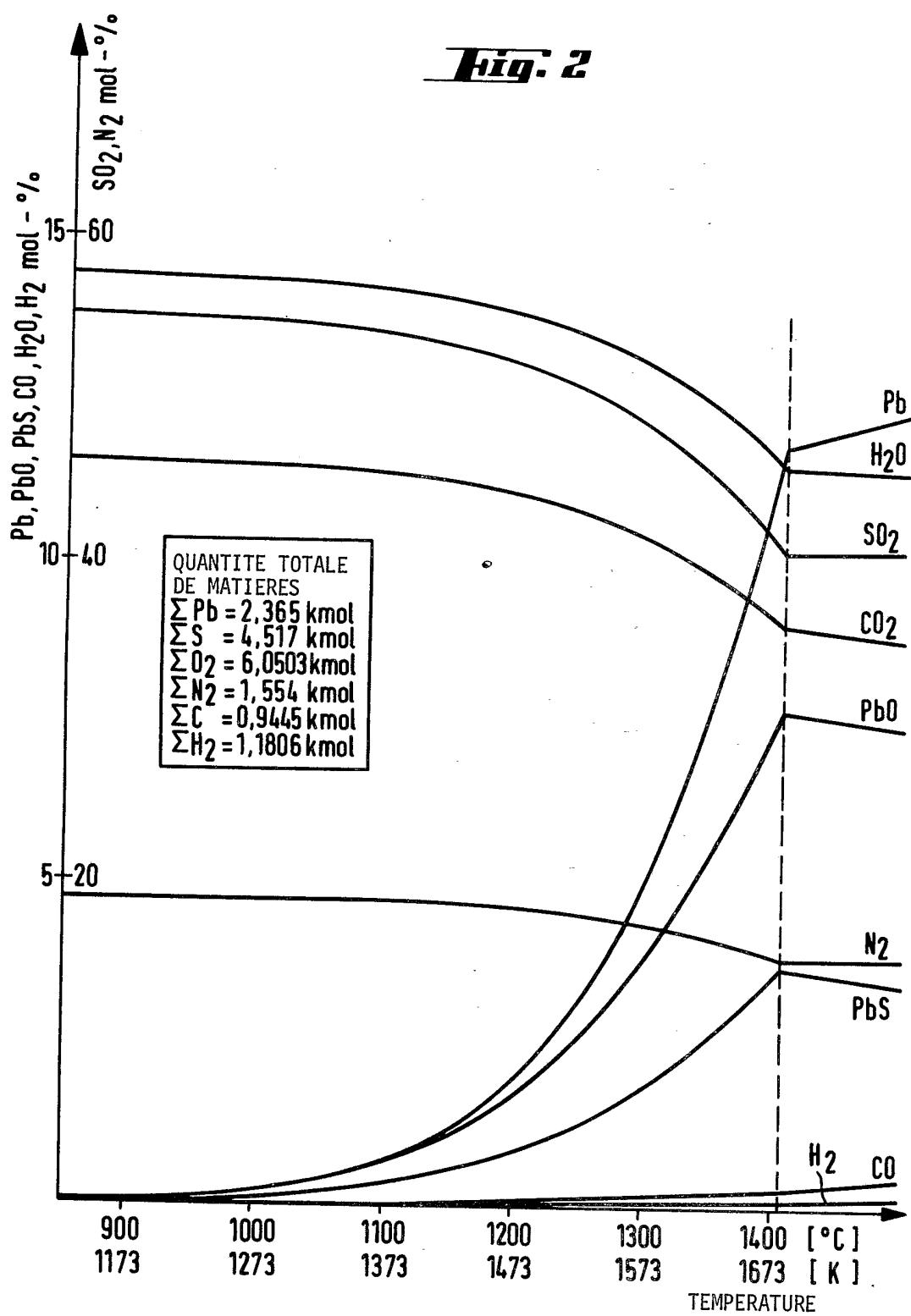
2480788



R. II/3

2480788

**Fig. 2**



R. III/3

2480788

