



(11) **RO 131641 B1**

(51) **Int.Cl.**
C22B 13/06 ^(2006.01);
C22C 11/04 ^(2006.01);
C22B 7/00 ^(2006.01)

(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 00526**

(22) Data de depozit: **22/07/2015**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/11/2018** BOPI nr. **11/2018**

(41) Data publicării cererii:
30/01/2017 BOPI nr. **1/2017**

(73) Titular:
• **APOSTOLOIU MIHAI CRISTIAN**,
*STR.PREVEDERII NR.2, BL.D 13, ET.5,
AP.29, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;*
• **MOTOMANCEA ADRIAN**,
*STR.POSTĂVARUL NR.5, BL.C 5, SC.1,
ET.2, AP.6, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO*

(72) Inventatori:
• **APOSTOLOIU MIHAI CRISTIAN**,
*STR.PREVEDERII NR.2, BL.D 13, ET.5,
AP.29, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;*
• **MOTOMANCEA ADRIAN**,
*STR.POSTĂVARUL NR.5, BL.C 5, SC.1,
ET.2, AP.6, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO*

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 125906 B1; RO 126410 B1

(54) **PROCEDEU DE RAFINARE TERMICĂ ALCALINĂ
A PLUMBULUI SAU A UNUI ALIAJ DE PLUMB**



RO 131641 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de elaborare a plumbului rafinat și a aliajelor de
plumb prin utilizarea rafinării alcaline în condiții economice și de protecție a mediului,
3 superioare procedeelelor actuale.

5 Acest procedeu se adresează unei game largi de utilizatori industriali din metalurgia
secundară, mai mari sau mai mici, care au la dispoziție fie o instalație de prelucrare a
7 acumulatorilor auto uzați, fie cuptoare rotative sau alte utilaje specifice de obținere a
plumbului brut, sau sunt posesorii unor utilaje de rafinare de diverse tipuri, care se pot
încărca cu deșeuri metalice de plumb.

9 Este cunoscut, prin documentul **RO 125906 B1**, un procedeu de obținere a plumbului
sau a unor aliaje de plumb prin rafinare termică incluzând o etapă preliminară de decuprare
11 grosieră, o etapă de decuprare fină, realizată prin introducerea unui amestec de sulf și pirită
la 330...340°C, o etapă de dezincare realizată la 380...400°C prin introducerea de NaOH pe
13 suprafața băii metalice și agitarea acesteia, și o etapă de rafinare alcalină-înainte de
dezincare, realizată prin adăugarea în baia metalică a unui amestec de NaOH și NaNO₃, în
15 proporție de 1/3, la 550...620°C.

17 De asemenea, documentul **RO 126410 B1** prezintă un procedeu de obținere a
plumbului sau a unui aliaj de plumb prin rafinare, care pentru eliminarea impurităților ușor
oxidabile precum arsenul, staniu sau stibiul utilizează adăugarea a unui amestec de NaOH
19 și NaNO₃ în proporție de 1/3, la o temperatură de 550...620°C.

21 Problema tehnică obiectivă pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unui
procedeu de rafinare termică a plumbului cu eficiență optimizată, care să crească gradul de
purificare a plumbului obținut. Acest lucru poate fi obținut prin ajustarea raportului dintre
23 componenții de decuprare adăugați și a conținutului de staniu în funcție de conținutul de
cupru din baia de plumb topit.

25 Mai concret, procedeul conform invenției rezolvă această problemă tehnică prin
aceea că după o primă fază, de dezincare la 380...400°C, realizată prin introducerea de NaOH
27 pe suprafața băii metalice și agitarea acesteia, este realizată o fază de decuprare prin
introducerea unui amestec de sulf și pirită la circa 330...340°C și la un raport: pirită/sulf de:
29 3/7 dacă Cu < 0,06%, de 3,5/6,5 dacă Cu = 0,06...0,1% și de 4/6 dacă Cu > 0,1%, cu
menținerea unui conținut de Sn din baia metalică de două ori mai mare decât conținutul de
31 Cu și a unei temperaturi apropiată de 330°C. De asemenea, într-o a treia fază, pentru
eliminarea elementelor: As, Sn și Sb rafinarea este continuată la o temperatură între 550 și
33 620°C, prin adăugarea de NaOH în cazul eliminării arsenului sau de NaOH și NaNO₃ în
proporție de 1/3, cu menținerea temperaturii la 600...620°C, în cazul eliminării staniului sau
35 cu coborârea temperaturii la 550...580°C în cazul eliminării stibiului, ordinea eliminării
impurităților fiind: As, Sn, Sb.

37 Aplicarea acestui procedeu prezintă avantajul că permite obținerea unui plumb rafinat
termic cu un conținut de minimum 99,975% Pb, care poate fi folosit în diverse ramuri ale
39 economiei, iar în cazul elaborării aliajelor de plumb, permite îndepărtarea sau păstrarea
selectivă a elementelor de aliere, ceea ce duce la costuri reduse de producție.

41 Invenția este prezentată pe larg în continuare.

43 Din cercetările efectuate, precum și din activitatea de producție desfășurată, s-a
evidențiat următoarea ordine a etapelor și următoarele condiții tehnice obligatorii care trebuie
respectate în procesul de elaborare a plumbului și a aliajelor de plumb, care nu au fost
45 detaliate explicit în stadiul cunoscut al tehnicii, după cum urmează:

Operațiunea de dezincare trebuie efectuată înaintea operațiunii de decuprare.

47 Practic, dacă baia metalică de plumb conține zinc, operațiunea de decuprare nu
poate avea loc în bune condiții.

RO 131641 B1

Cenușile de decuprare nu se "aleg" până nu capătă un aspect "prăfos"; altfel, se colectează anevoios, cu pierderi mari de plumb. Materia primă destinată operațiunilor de rafinare poate fi plumbul lichid sau solid, provenit de la un cuptor rotativ, deșeuri metalice de plumb sau posibile combinații între acestea. Toate aceste deșeuri pot fi impurificate cu un anumit conținut de zinc, fie din conținutul chimic, fie prin impurificare mecanică datorită unei proaste sortări a acestor deșeuri, în special în cazul procesării deșeurilor metalice de plumb.	1 3 5
În cazul deșeurilor metalice de plumb, cum sunt, de exemplu: țevile de la instalațiile sanitare, mantaua cablurilor de telefonie etc., acestea sunt însoțite de elemente adiționale de cele mai multe ori formate din alamă sau diverse aliaje de zinc, cum este zamacul, care pot duce la impurificarea băii metalice de plumb cu zinc.	7 9
Chiar dacă conținutul de zinc este relativ mic: $Zn < 0,01\%$, operațiunea de decuprare decurge extrem de anevoios sau chiar nu poate avea loc.	11
În continuare, vom prezenta etapele procedurii în succesiunea lor firească:	13
1. Încărcarea	
Căldarea de rafinare este încărcată cu plumb lichid sau solid provenit de la un cuptor rotativ sau cu deșeuri metalice de plumb. După ce căldarea este plină, se curăță baia metalică de zgură și cenuși, și se montează agitatorul mecanic.	15 17
Se analizează compoziția chimică a plumbului topit; dacă acesta conține zinc, se trece la operațiunea de dezincare.	19
2. Dezincarea	
Se urmărește eliminarea zincului sub limita prevăzută în specificația tehnică a plumbului rafinat termic sau a aliajului de plumb ce se dorește să se obțină.	21
Dezincarea se realizează la temperaturi de $380...400^{\circ}\text{C}$ prin introducerea de NaOH pe suprafața băii metalice cu agitatorul oprit.	23
După topirea cantității de NaOH, se pornește agitatorul mecanic.	25
După terminarea operației, se curăță cenușa formată, cu un dispozitiv specific.	27
Operația se repetă până la eliminarea zincului sub limita prevăzută în specificația tehnică.	29
3. Decuprarea	
Decuprarea urmărește îndepărtarea cuprului sub limita prevăzută în specificația tehnică a plumbului rafinat termic sau a aliajului de plumb care se dorește a fi obținut și se realizează prin introducerea unui amestec de sulf plus pirită la temperatura băii metalice de $330...340^{\circ}\text{C}$. Amestecul de sulf și pirită folosit ca reactiv, se calculează după cum urmează:	31 33
- dacă $\text{Cu} < 0,06\%$ se folosește un amestec de 30% pirită și 70% sulf;	
- dacă $\text{Cu} = 0,06...0,1\%$ se folosește un amestec de 35% pirită și 65% sulf;	35
- dacă $\text{Cu} > 0,1\%$ se folosește un amestec de 40% pirită și 60% sulf.	
Pentru ca operațiunea de decuprare să poată avea loc, condiția esențială și obligatorie este următoarea: conținutul de staniu trebuie să fie de două ori mai mare decât conținutul de cupru, $\% \text{Cu} = 2x \% \text{Sn}$.	37 39
De exemplu, dacă $\text{Cu} = 0,05\%$ conținutul de staniu trebuie să fie $\text{Sn} = \text{min. } 0,1\%$.	
Este foarte important, mai ales dacă se dorește să se obțină un procent mic de cupru, de exemplu: $\text{Cu} = \text{maxim } 0,001\%$.	41
Este de asemenea foarte important ca temperatura băii metalice să fie pe cât posibil menținută la limita de jos a intervalului de $330...340^{\circ}\text{C}$.	43
Doar în aceste condiții randamentul este optim.	45
Restul operațiilor decurg conform celor cunoscute din stadiul tehnicii.	
4. Rafinarea alcalină	47
Rafinarea alcalină este operația de eliminare a elementelor ușor oxidabile: As, Sn, Sb și altele asemenea, care se bazează pe afinitatea mai mare față de oxigen a celor trei elemente în comparație cu Pb.	49

RO 131641 B1

- 1 Rafinarea se realizează la o temperatură cuprinsă între 550...620°C, iar ca reactiv se
folosește NaNO_3 și un amestec de NaOH și NaNO_3 în proporție de 1/3, după cum urmează:
- 3 - pentru eliminarea As-lui, dacă este cazul, se aduce temperatura băii metalice la
580°C și se introduce ca reactiv numai NaNO_3 în urma căruia are loc o reacție exotermă,
5 temperatura urcând la 600...620°C, temperatură care se menține pe tot parcursul operațiunii
până la eliminarea completă a conținutului de As;
- 7 - pentru eliminarea Sn-lui se folosește un amestec de NaOH și NaNO_3 în proporție
de 1/3 la o temperatură cuprinsă între 600...620°C;
- 9 - pentru eliminarea Sb-lui, după ce s-a terminat operația de destanare se aduce
temperatura băii metalice la limita de jos a intervalului de temperatură cuprins între
11 550...580°C și se folosește ca reactiv fie un amestec de NaOH și NaNO_3 în proporție de 1/3,
fie numai NaNO_3 .
- 13 Condiția esențială de care trebuie să se țină seama este aceea că până nu se elimină
As nu se poate elimina Sn, la fel, până nu se elimină Sn nu se poate elimina Sb.
- 15 De exemplu dacă se dorește obținerea unei compoziții chimice a plumbului cu
Sb = min. 0,0005%, atunci As și Sn vor fi obligatoriu mai mici decât această valoare.

RO 131641 B1

Revendicări

1. Procedeu de rafinare termică alcalină a plumbului sau a unor aliaje de plumb, care cuprinde o etapă de dezincare la 380...400°C realizată prin introducerea de NaOH pe suprafața băii metalice și agitarea topiturii și o etapă de decuprare realizată prin introducerea unui amestec de sulf și pirită la circa 330...340°C, **caracterizat prin aceea că** decuprarea topiturii metalice este realizată la un raport pirită/sulf de 3/7 dacă $Cu < 0,06\%$, de 3,5/6,5 dacă $Cu = 0,06...0,1\%$ și de 4/6 dacă $Cu > 0,1\%$, cu menținerea obligatorie a unui conținut de Sn din baia metalică de două ori mai mare decât conținutul de Cu și a temperaturii de procesare în intervalul: 330...340°C. 1
2. Procedeu de rafinare termică, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, pentru eliminarea elementelor As, Sn și Sb, rafinarea este continuată la o temperatură între 550 și 620°C, cu adăugarea de $NaNO_3$ la temperatura de 580°C și menținerea topiturii în intervalul: 600...620°C până la eliminarea completă a arsenului, sau cu adăugarea de NaOH și $NaNO_3$ în proporție de 1/3, cu menținerea temperaturii la 600...620°C, în cazul eliminării staniului, urmată de coborârea temperaturii la 550... 580°C în cazul eliminării stibiului, folosindu-se ca reactiv un amestec de NaOH și $NaNO_3$ în proporție de 1/3 sau doar $NaNO_3$, ordinea eliminării impurităților fiind: As, Sn, Sb. 3 5 7 9 11 13 15 17



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 548/2018