



CONFÉDÉRATION SUISSE
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) **CH** **705 429 B1**

(51) Int. Cl.: **C22B** **13/06** (2006.01)
C22B **9/10** (2006.01)

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

(12) **FASCICULE DU BREVET**

(21) Numéro de la demande: 01638/05

(22) Date de dépôt: 06.10.2005

(24) Brevet délivré: 15.03.2013

(45) Fascicule du brevet publié: 15.03.2013

(73) Titulaire(s):
Bernard Closset, Route de Covery 3
1252 Meinier (CH)

(72) Inventeur(s):
Bernard Closset, 1252 Meinier (CH)

(54) **Alliages pour le procédé de débismuthage du plomb.**

(57) Procédé de débismuthage du plomb, caractérisé en ce que du calcium et du magnésium sont introduits dans la masse fondue du plomb à débismuthier sous forme d'alliage:

- a) de magnésium, de calcium et de strontium, Mg-Ca-Sr
ou
- b) de magnésium, de calcium et de plomb, Mg-Ca-Pb
ou
- c) de magnésium, de calcium, de strontium et de plomb,
Mg-Ca-Sr-Pb ou
- d) de magnésium, de calcium, de strontium, de sodium
et de plomb, Mg-Ca-Sr-Na-Pb.

Ces alliages présentent la particularité de bien se dissoudre dans le plomb avec une bonne cinétique et aussi une bonne efficacité. Cela permet un traitement efficace du métal lors de la phase de débismuthage qui constitue une des dernières étapes du procédé Kroll-Betterson de purification du plomb.

Description

[0001] L'invention concerne d'une manière générale le traitement de débismuthage du plomb, caractérisé en ce que du calcium et du magnésium sont introduits dans la masse fondue du plomb sous forme d'alliage:

- a) de magnésium, de calcium, et de strontium, Mg-Ca-Sr ou
- b) de magnésium, de calcium, et de plomb, Mg-Ca-Pb ou
- c) de magnésium, de calcium, de strontium, et de plomb, Mg-Ca-Sr-Pb ou
- d) de magnésium, de calcium, de strontium, de sodium, et de plomb, Mg-Ca-Sr-Na-Pb.

[0002] Le traitement métallurgique de purification du plomb comprend plusieurs étapes au cours desquelles sont successivement éliminées des impuretés comme le cuivre, l'arsenic, l'antimoine, l'étain, l'argent et le zinc excédentaire ajouté pour le désargentage. Une des dernières étapes de ce traitement a trait à l'élimination du bismuth. Habituellement le débismuthage du plomb est pratiqué avec des métaux purs alcalino-terreux, généralement du magnésium et du calcium, qui sont ajoutés dans la plupart des cas séparément et successivement sous forme de lingots pour le magnésium et de morceaux pour le calcium, dans le métal fondu maintenu à une température généralement comprise entre 450 °C et 500 °C. Cette méthode est encore en usage aujourd'hui, mais tend à régresser.

[0003] Le magnésium pur se dissout facilement dans le plomb fondu alors que la dissolution du calcium pur est plus problématique à ce stade du traitement du plomb. Comme le calcium présente une faible masse spécifique (1.4 g/cm³) et une grande réactivité les pertes au feu peuvent être très importantes et souvent très aléatoires.

[0004] Plus récemment ont été développés des alliages binaires magnésium-calcium dont la teneur en calcium dans certains produits commerciaux peut varier entre 20 et 40%. Dans ce dernier cas des lingots de l'alliage choisis sont ajoutés simplement à la surface du plomb liquide maintenu de préférence entre 480 et 500 °C. Avant et pendant l'addition, une agitation circulaire crée un vortex à la surface du bain facilitant ainsi l'immersion et la dissolution des lingots d'un alliage magnésium-calcium. L'agitation est maintenue pendant et après l'addition pour une période pouvant varier entre 30 et 60 minutes.

[0005] La quantité de magnésium et de calcium sous forme de métaux purs ou d'alliages nécessaire au traitement de débismuthage dépend de la teneur initiale en bismuth présente dans le plomb et de la teneur finale choisie. Par exemple le traitement de près de 130 tonnes de plomb contenant initialement 0.20% de bismuth nécessite l'addition de près de 360 kg d'un alliage Mg-Ca 75/25 dans le but d'atteindre une teneur finale en bismuth inférieure à 60 ppm. Dans le cas d'un traitement avec des métaux séparés, il faut aussi tenir compte d'une perte plus ou moins importante du calcium métal.

[0006] Durant l'addition des métaux purs magnésium et calcium ou des alliages magnésium-calcium des composés intermétalliques de magnésium, calcium et bismuth, dont Mg₂CaBi₂, commencent à se former pour se séparer à l'état solide du plomb restant à l'état liquide. Cette séparation des composés intermétalliques solides du métal liquide s'accélère avec le refroidissement progressif du plomb d'une température de départ comprise entre 450 °C et 500 °C jusqu'à une température finale de près de 325 °C. Pendant le refroidissement de la masse métallique une couche solide commence à se former à la surface du plomb liquide.

[0007] Séparée du métal resté à l'état liquide, cette couche solide est riche en plomb et en composés intermétalliques, comme Mg₂CaBi₂, contenant du bismuth. Généralement la couche métallique contient de 2 à 3% de bismuth. Par enrichissements successifs la teneur en bismuth peut atteindre 8 à 10%. Par un procédé approprié, le bismuth peut être extrait de cette masse.

[0008] Les alliages commerciaux Mg-Ca, dont la teneur en calcium est comprise généralement entre 20 et 40%, ont une composition hyper-eutectique. Cela se traduit par la présence de plus en plus importante dans la matrice du composé intermétallique Mg₂Ca dont la proportion va atteindre 100%, et ce d'après le diagramme de phase Mg-Ca, pour une teneur en calcium de 45%. A cette teneur en calcium, le point de fusion de l'alliage Mg-Ca se situe à 715 °C. Avec une teneur en calcium comprise entre 20 et 40%, la température de fusion de l'alliage Mg-Ca, s'accroît régulièrement de 565 °C à 700 °C. Comme le magnésium et le calcium sont deux éléments très réactifs, l'élaboration de ces alliages effectuée bien au-dessus de 700 °C nécessite des précautions particulières. La surface de ces alliages à l'état liquide doit être protégée avec des sels fondus ou de préférence avec des mélanges gazeux.

[0009] D'autre part, lors de l'addition d'alliages Mg-Ca ayant une teneur en calcium entre 20 et 40%, il est recommandé de maintenir au départ du traitement le plomb fondu à débismuther à une température comprise entre 475 et 500 °C pour obtenir une bonne cinétique de dissolution. En dessous de 475 °C une forte agitation du plomb liquide permet une durée de dissolution encore économiquement acceptable mais au détriment d'une phase de traitement nettement plus longue. Dans la pratique, il est préférable de pouvoir démarrer le traitement du plomb à la température la plus basse possible afin d'atteindre le plus rapidement une température proche de 325 °C. En dessous de 450 °C, les alliages binaires Mg-Ca à même faible teneur en calcium deviennent difficiles à dissoudre dans le plomb fondu. Des alliages à base de magnésium

et de calcium, à points de fusion plus bas que les alliages binaires Mg-Ca mais avec des rapports Mg/Ca équivalents, sont susceptibles d'améliorer le traitement de débismuthage.

[0010] D'après le diagramme de phase Mg-Pb il existe une très bonne solubilité de plomb dans le magnésium. Ceci explique aussi pourquoi le magnésium se dissout facilement dans le plomb. A 466 °C, température de fusion de l'eutectique binaire Mg-Pb, la limite de solubilité du plomb dans le magnésium est de 41.7%. Avec l'addition progressive du plomb, la température de fusion de l'alliage Mg-Pb diminue régulièrement de 650 °C jusqu'au point de transformation eutectique situé à 466 °C pour une teneur en plomb de 66.8% dans le magnésium.

[0011] Le diagramme de phase Mg-Ca montre aussi que l'augmentation de la teneur en calcium de 0 à 16% dans l'alliage diminue la température de fusion de 650 à 517 °C.

[0012] A partir des alliages binaires Mg-Pb, ayant des points de fusion plus bas que le magnésium pur, des alliages ternaires Mg-Ca-Pb peuvent être élaborés plus facilement. Par exemple à partir d'un alliage Mg-Pb contenant 40% de plomb et dont la température de fusion est près de 600 °C, au lieu de 650 °C pour le magnésium pur, des alliages ternaires Mg-Ca-Pb 50/20/30 ou Mg-Ca-Pb 45/25/30 dont les rapports Mg/Ca sont respectivement de 2.5 et de 1.8 peuvent être élaborés. Ces deux rapports Mg/Ca respectivement de 2.5 et de 1.8 sont très proches des rapports 2.33 et 1.85 qui correspondent respectivement aux deux alliages binaires Mg-Ca 70/30 et Mg-Ca 65/35. Pour les alliages ternaires Mg-Ca-Pb, des teneurs en plomb moins élevées sont envisageables tout en conservant des rapports Mg/Ca proches de 2.5.

[0013] Comme le calcium, le strontium forme aussi de nombreux composés intermétalliques avec le bismuth. En remplaçant partiellement ou totalement le calcium et le plomb dans les alliages Mg-Ca-Pb par le strontium un nombre encore plus important de composés intermétalliques sont susceptibles de se former avec le bismuth. A toute température le calcium et le strontium ont une faible solubilité dans le plomb d'où la difficulté de la mise en solution de ces deux éléments. Comme pour le calcium il est donc préférable d'introduire le strontium sous forme d'alliage à base de magnésium.

[0014] Par conséquent, les alliages Mg-Ca-Sr-Pb ou Mg-Ca-Sr présentent un bon potentiel de débismuthage comme le montre les résultats dans le Tableau 1.

[0015] Tableau 1. Essais de dissolution dans le plomb à 500 °C d'un alliage ternaire Mg-Ca-Sr.

Éléments	Teneur dans le plomb (% en masse)				Remarques
	Mg	Sr	Ca	Bi	
Produit:					
Métaux purs	0.01	–	< 0.01	0.35	Avant addition
Mg + Ca 70/30	0.30	–	0.01	0.34	Après addition: 30 min.
Alliage					
Mg-Ca-Sr 70/25/5	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.34	Avant addition
	0.31	0.02	0.09	0.13	Après addition: 30 min.

[0016] L'alliage ternaire Mg-Ca-Sr 70/25/5 se dissout complètement au bout de 30 minutes dans du plomb fondu dont la température est maintenue à 500 °C et ce sans agitation du bain. La dissolution est accompagnée d'un début de débismuthage puisque la teneur en bismuth diminue de 0.34% à 0.13%.

[0017] Dans le cas des métaux purs (70% de Mg et 30% de Ca) additionnés séparément, la mise en solution du calcium est quasi inexistante en l'absence d'agitation du métal fondu maintenu à 500 °C. Comme prévu, le magnésium se met bien en solution, mais ne peut assumer seul un début de débismuthage à 500 °C.

[0018] Les éléments alcalins comme le sodium, le potassium et le lithium présentent vis-à-vis du plomb et du bismuth des caractéristiques similaires que le calcium et le strontium:

- relative faible solubilité à toute température dans le plomb
- formation de nombreux composés intermétalliques avec le bismuth.

[0019] Par conséquent il est envisageable de produire pour un débismuthage efficace du plomb des alliages Mg-Ca-Pb, Mg-Ca-Sr-Pb ou Mg-Ca-Sr contenant soit l'un ou plusieurs éléments alcalins comme le sodium, le potassium et le lithium.

Revendications

1. Procédé de débismuthage du plomb caractérisé en ce que du calcium et du magnésium sont introduits dans la masse fondue du plomb à débismuther sous forme d'alliage:

- a) de magnésium, de calcium et de strontium, Mg-Ca-Sr ou
 - b) de magnésium, de calcium et de plomb, Mg-Ca-Pb ou
 - c) de magnésium, de calcium, de strontium et de plomb, Mg-Ca-Sr-Pb ou
 - d) de magnésium, de calcium, de strontium, de sodium et de plomb, Mg-Ca-Sr-Na-Pb
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé, en ce que sont introduits dans le plomb fondu des alliages de Mg-Ca-Pb dont la teneur en plomb varie de 0 à 60% et celle en calcium de 10 à 50%.
 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que sont introduits dans le plomb fondu des alliages de Mg-Ca-Pb dont la teneur en plomb varie de préférence de 5 à 40% et celle de calcium de 20 à 40%.
 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que sont introduits dans le plomb fondu des alliages de Mg-Ca-Sr-Pb dont la teneur en plomb varie de 0 à 45%, celle de calcium de 10 à 50% et celle de strontium de 0 à 40%.
 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que sont introduits dans le plomb des alliages de Mg-Ca-Sr-Pb dont la teneur en plomb varie de préférence de 5 à 30%, celle de calcium de 20 à 35% et celle de strontium 5 à 20%.
 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que sont introduits dans le plomb des alliages de Mg-Ca-Sr-Pb, avec une teneur en sodium de 0 à 40%.
 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que sont introduits dans le plomb des alliages de Mg-Ca-Sr-Na-Pb, dont la teneur en sodium varie de préférence de 5 à 20%.
 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par la mise en solution de l'alliage dans le plomb fondu à une température comprise entre 400 °C et 500 °C.
 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'alliage introduit dans le plomb a une composition avec un rapport Mg/Ca ou Mg/Ca + Sr ou Mg/Ca + Sr + Na comprise entre 1 et 6, et de préférence entre 1.5 et 5, en poids.