

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

**0 156 721
B1**

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication du fascicule du brevet:
16.09.87

(51) Int. Cl.⁴: **C 25 C 5/02**

(21) Numéro de dépôt: **85400470.2**

(22) Date de dépôt: **12.03.85**

(54) Procédé de production de poudres fines et ultrafines de zinc par électrolyse en milieu basique.

(30) Priorité: **16.03.84 FR 8404091**

(43) Date de publication de la demande:
02.10.85 Bulletin 85/40

(45) Mention de la délivrance du brevet:
16.09.87 Bulletin 87/38

(84) Etats contractants désignés:
BE DE GB IT SE

(56) Documents cités:
US - A - 3 208 920

CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 98, no. 18, mai 1983, page 523, no. 51794m, Columbus, Ohio, US
CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 84, no. 20, mai 1976, page 491, no. 142603g, Columbus, Ohio, US
N. IBL: "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", vol. 2, 1962, pages 53-54,65, P. Delahay & C.W. Tobias Interscience Publishers, New York, US

(73) Titulaire: **SOCIETE DE PROMOTION DES PROCEDES HYDRO-METALLURGIQUES Société Anonyme dite:, 8, boulevard Vauban, F-89000 Auxerre (FR)**

(72) Inventeur: **Castillo, Jean-Michel, 19, rue de l'Arquebuse, F-71400 Autun (FR)**
Inventeur: **Jankowski, Christian, 11, Faubourg du Pont, F-89600 Saint-Florentin (FR)**
Inventeur: **Ferlay, Serge, Z.I. La Saunière B.P. 43, F-89600 Saint-Florentin (FR)**

(74) Mandataire: **Bruder, Michel, Cabinet Michel Bruder 10, rue de la Pépinière, F-75008 Paris (FR)**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Disposition

La présente invention concerne un procédé de production de poudres fines et ultrafines de zinc par électrolyse en milieu basique.

L'électrolyse du zinc en milieu caustique a été étudiée depuis plusieurs décennies mais ses applications industrielles ont été rares.

Cette électrolyse présente quelques avantages non négligeables:

1. surtension de l'hydrogène en milieu caustique plus faible qu'en milieu acide;
2. production d'un dépôt de zinc très fragile, supplantant les coûts élevés de grattage des électrodes nécessaires en milieu acide;
3. problèmes de corrosion beaucoup moindre qu'en milieu acide, permettant un investissement plus léger.

Le dépôt de zinc que l'on obtient en milieu alcalin, est peu cohérent, très peu adhérent et fournit des poudres de zinc d'où, pour les utilisations habituelles du zinc, la nécessité de fusion et de lingotage des poudres fabriquées. Dans cet esprit, la production de zinc en fines particules peut être considérée comme un inconvénient:

— grande réactivité conduisant à une oxydation plus facile et donc, à un rendement de fusion moindre (85,90% contre 97,99% par les procédés habituels).

Ce phénomène explique probablement le peu de succès de l'électrolyse en milieu caustique.

Cependant, l'existence d'un marché important de poudres et de poussières de zinc, dans la chimie des catalyseurs, les charges en général et plus particulièrement pour l'industrie des peintures anti-corrosion, a guidé l'étude de ce type d'électrolyse durant les dernières décennies.

Les poudres de zinc actuellement commercialisées sont obtenues par voie thermique, par fusion et vaporisation sous vide de lingots de zinc. Elles fournissent une gamme assez large de production, de la poudre de zinc grossière aux poussières de zinc fines et ultra fines.

Les poudres et poussières obtenues par voie thermique ont les caractéristiques suivantes:

- aspect: poudre gris bleuté mat;
- masse volumique 6,9 à 7,1 g/cm³;
- masse volumique apparente 2 à 2,5 g/cm³;
- surface spécifique 1 100 à 3 300 cm²/g;
- forme: sphérique pour les poussières, déformée et irrégulière pour les poudres;
- d₉₀ = 6 à 17,5 µm;
- d₅₀ = 5 à 20 µm selon les variétés;
- refus à 50 µm inférieur à 1%;
- composition chimique:
 - Zn total: 98,5%,
 - Zn métal: 92 à 96%'
 - Pb = 0,15%.

Par contre, les poudres obtenues par électrolyse alcaline ont les caractéristiques:

- aspect: poudre gris bleuté à éclat métallique;
- masse volumique: 6,9 à 7,1 g/cm³;

- masse volumique apparente: 0,9 à 1,5 g/cm³;
- surface spécifique: 3 000 à 500 cm²/g;
- forme: dendritique ou en aiguille;
- d₉₀ : 160 à 325 µm;
- d₅₀ : 60 à 90 µm;
- refus à 50 µm: 60 à 70%;
- composition chimique:
 - Zn total: 99 à 99,7% - type Z 4-9;
 - Zn métal: 90 à 97%;
 - Pb: 0,005%.

Les différences essentielles résident donc dans la surface spécifique plus élevée pour les poudres alcalines, leur granulométrie beaucoup plus grossière et leurs formes très différentes à savoir: sphérique pour les poudres par voie thermique et planaires pour les poudres obtenues par électrolyse alcaline.

Ainsi les poudres obtenues par électrolyse alcaline doivent être broyées pour s'approcher des normes granulométriques des poudres obtenues par voie thermique. Cependant le broyage ne permet pas d'obtenir des poudres ayant un d₅₀ = 20 µm (à comparer à d₅₀ = 7,5 µm en moyenne pour les poudres obtenues par voie thermique).

D'où la recherche qui a été menée, destinée à réduire le d₅₀ des poudres obtenues par électrolyse en milieu alcalin.

Les essais ont été menés sur la base des paramètres suivants:

- tension aux bornes de la cellule U = 2,8 à 3,5 V
- densité de courant J = 750 à 900 A/m²
- distance anode cathode d = 2,0 à 3,8 cm
- concentration en soude caustique C_{NaOH} = 240 g/l
- concentration en zinc C_{Zn} = 5 à 45 g/l
- température : ambiante 19 à 22°C.

L'électrodéposition obéit à deux processus:

- 1 - la nucléation: formation des ébauches de cristaux;
- 2 - la croissance du cristal.

La taille des grains obtenus dépend essentiellement du rapport des vitesses de ces deux processus. Si la vitesse de nucléation est plus élevée que la vitesse de croissance du cristal, le dépôt sera fin et inversement. Les cristaux croîtront vite et seront donc grossiers, si les ions-métal arrivant à l'interface solide-liquide sont nombreux. Par contre, les centres de nucléation seront abondants et les cristaux croîtront lentement et seront donc fins, si les ions métal arrivant à l'interface solide-liquide sont rares.

D'où pour l'essentiel la concentration des ions métal à proximité de l'interface, donc dans la couche de NERNST, conditionnera la granulométrie du dépôt. Sur ces bases théoriques, les études antérieures ont concerné le contrôle du processus de diffusion et donc les paramètres suivants:

- 1 - densité de courant;
- 2 - concentration de l'électrolyte;
- 3 - température;

- 4 - agitation du bain;
- 5 - présence de colloïdes;
- 6 - présence de complexes métalliques.

Toutes ces techniques s'intéressent à l'électrolyte et au courant faradique, mais aucune n'étudie l'électrode.

Or, l'électrolyse fait intervenir des relations entre le courant, l'électrolyte et les électrodes. Dans les travaux sur l'électrolyse alcaline, l'étude de la cathode a été toujours vue sous l'angle de la corrosion et elle a porté sur la recherche d'un matériau résistant à la corrosion.

Les conclusions essentielles de cette étude sont que tous les matériaux plus électropositifs que le zinc et non solubles dans les solutions caustiques sont utilisables pour constituer la cathode. Ainsi, les métaux utilisés ont été l'acier inoxydable, le magnésium ou des alliages riches en magnésium (elektron) et accessoirement le zinc.

Au début de l'électrolyse alcaline, un film de zinc très fin recouvre la surface de la cathode; ultérieurement le zinc se dépose sous forme d'aiguilles ou de dendrites.

La résistance mécanique et l'aspect de ce film est variable selon le métal constituant la cathode et selon l'aspect de la surface de cette cathode.

Sur tous les métaux, hormis le magnésium, ce film est très adhérent et la récupération du zinc, par un grattage léger, le respecte. Cependant, sur certaines cathodes, il apparaît des cloques et des boursouffures correspondant au décollement de cette sous-couche. Ce phénomène est très préjudiciable à la granulométrie, car il produit des plaques de taille variant du millimètre au centimètre. L'observation de détail montre que dans ces zones, des irrégularités très fines de la surface de la cathode sont visibles -stries, piqures ... — probablement antérieures à l'utilisation du métal comme électrode.

Après de nombreux essais portant sur l'influence de l'état de surface de la cathode sur la granulométrie de la poudre de zinc obtenue, on a découvert, suivant l'invention, que l'on pouvait obtenir une poudre fine ou ultrafine grâce à un traitement spécial de la cathode utilisée pour l'électrolyse.

A cet effet, suivant l'invention, ce procédé de production de poudres fines et ultrafines de zinc par électrolyse en milieu basique est caractérisé en ce qu'on utilise une cathode revêtue d'un film de vernis ou de silicone obtenu à partir d'un aérosol.

Suivant une caractéristique complémentaire de l'invention on peut agiter le bain, pendant l'électrolyse, en l'irradiant au moyen d'ultra-sons ayant de préférence une fréquence d'émission de 40 kHz.

Suivant une caractéristique complémentaire de l'invention on limite de préférence la concentration initiale en zinc du bain à environ 30 g/l.

Le procédé suivant l'invention permet d'obtenir, par électrolyse alcaline, des poudres fines et ultra fines et ce directement, sans exiger un broyage complémentaire.

On décrira ci-après, à titre d'exemple non limitatifs, diverses formes d'exécution de la présente invention, en référence au dessin annexé sur lequel:

la figure 1 est un diagramme illustrant l'influence

de l'état de surface de la cathode sur la granulométrie de la poudre de zinc obtenue;

la figure 2 est un diagramme illustrant l'influence de la concentration initiale en zinc sur la granulométrie de la poudre de zinc obtenue, à la fois dans le cas d'une agitation du bain au moyen d'ultra-sons et sans cette agitation;

la figure 3 est un diagramme illustrant l'influence de la concentration initiale en zinc sur le rendement faradique.

Pour étudier l'influence de l'état de la cathode sur la granulométrie de la poudre de zinc obtenue, on a procédé à des essais d'électrolyse avec cinq types différents d'électrodes à savoir:

- 1 - une électrode de zinc corrodée par la soude caustique;
- 2 - une électrode de zinc non corrodée, mais ayant subi de nombreux grattages lors de la récupération de la mousse de zinc;
- 3 - une électrode en acier inoxydable, neuve et non corrodée mais striée à l'abrasif dans deux directions perpendiculaires;
- 4 - une électrode en acier inoxydable neuve, sans préparation particulière;
- 5 - une électrode en acier inoxydable polie à l'abrasif très fin.

L'utilisation de ces électrodes dans des conditions de densité de courant, de concentration d'électrolyte et de températures identiques conduit à une remarque immédiate à savoir que l'on obtient une variation importante de la granulométrie des poudres de zinc, d'un essai à l'autre. Les résultats de ces essais ressortent des courbes 1 à 5 de la figure 1 correspondant respectivement à l'emploi des cinq électrodes précitées. Sur cette figure 1 la granulométrie D en microns (maille) de la poudre de zinc obtenue est indiquée en abscisse et le passant cumulé d en %, est indiqué en ordonnée.

Il est facile de voir que le d_{50} varie de 150 à 37 microns pour les essais 1 à 5.

Par ailleurs, il faut noter:

- 1 - une très mauvaise adhésion et une épaisseur importante de la sous-couche pour l'essai 1;
- 2 - une très forte adhésion et une épaisseur importante de la sous-couche pour l'essai 3;
- 3 - une adhésion normale et des boursouffures de la sous-couche pour l'essai 2;
- 4 - une adhésion faible et l'existence de boursouffures de la sous-couche pour l'essai 5.

La première conclusion de ces essais conduit à constater que l'état de surface a beaucoup d'importance sur la granulométrie et sur la formation de la sous-couche mais qu'un polissage même fin, n'élimine pas totalement les décollements du film de zinc.

Les irrégularités, même très fines, de la surface de l'électrode ont une influence notable sur la formation de la sous-couche.

Un poli très fin devenant nécessaire, on a testé, suivant l'invention, l'utilisation d'une électrode revêtue d'un film de vernis ou de silicone par aérosol.

Les résultats obtenus sont spectaculaires et ils sont illustrés par la courbe 6 de la figure 1:

1 - sous-couche très uniforme, très fine et très adhérente;

2 - $d_{50} = 12 \mu\text{m}$; $d_{90} = 18 \mu\text{m}$.

L'utilisation de vernis ou de silicone déposé par aérosol sur l'électrode demande quelques précautions.

En premier lieu le vernis ou le silicone utilisé doit présenter une résistance chimique à l'attaque des solutions caustiques.

Par ailleurs, le dépôt de vernis ou silicone doit être aussi régulier que possible, ce qui suppose un dosage en solvant approprié. En effet un vernis trop visqueux, lors de sa projection, forme des granules qui se solidifient sans s'étaler et recréent par la même, en l'atténuant, une hétérogénéité de surface. De même un vernissage au pinceau conduit à des résultats médiocres. Il apparaît donc essentiel que le solvant soit suffisamment dosé pour permettre un étalement par écoulement gravitaire du vernis ou de silicone. Cette condition étant remplie, la surface peut être considérée comme très régulière.

L'excès de diluant n'est pas non plus avantageux, la viscosité faible conduisant alors à un écoulement le long de l'électrode avant séchage et à une mauvaise répartition du vernis. Les phénomènes de boursoffures et de cloques réapparaissent alors.

Il est évident que les cathodes ainsi traitées doivent être exemptes de poussières et de traces de corps gras, ou de tout autre élément, empêchant un lien étroit entre métal et vernis.

Le procédé suivant l'invention peut être éventuellement amélioré en jouant sur le contrôle d'autres paramètres à savoir la concentration de l'électrolyse en zinc et l'agitation du bain.

A densité de courant, température et agitation du bain constantes, les courbes en trait plein de la figure 2 montrent l'influence de la concentration initiale en zinc Ci (entre 10 et 45 g/l), indiquée en ordonnée, sur le d_{50} et le d_{90} de la poudre obtenue, en l'absence de toute agitation du bain, la granulométrie D en microns de la poudre étant portée en ordonnée.

Ces deux courbes démontrent l'existence d'un changement brutal de comportement (phénomène de seuil) entre 30 et 33 g/l pour $d_{90} = f(Ci)$ et entre 35 et 40 g/l pour $d_{50} = f(Ci)$. Ce phénomène est à relier avec le rapport vitesse de nucléation/vitesse de croissance cristalline.

Dans la partie faiblement décroissante des courbes, l'électrolyse est contrôlée par la diffusion des ions métalliques dans la couche de NERNST et la vitesse de nucléation est supérieure à la vitesse de croissance des cristaux, et inversement dans la partie fortement décroissante.

Il faut remarquer que l'influence de Ci est plus forte sur d_{90} que sur d_{50} au delà de 30 g/l. En deçà les deux courbes sont parallèles et ceci correspond à une réduction de la taille de tous les grains formés (translation de la courbe granulométrique). Cette translation est de faible amplitude. Ainsi, le contrôle industriel de la granulométrie s'en trouve facilité. On voit donc, d'après ce qui précède, qu'une forte variation de la concentration en zinc Ci de l'électrolyte provoque une faible variation de d_{50} pourvu que Ci reste

inférieur à 30 g/l. Seule la limite supérieure de Ci est à réguler industriellement.

L'agitation de l'électrolyte permet une homogénéisation des concentrations dans le bain; cette agitation existe naturellement par convection thermique et sédimentation gravitaire.

Les méthodes utilisées habituellement résident dans l'injection sous pression de l'électrolyte à des endroits bien choisis ou dans une agitation mécanique.

Ces méthodes s'avèrent avoir peu d'efficacité. En effet, la double couche à proximité des électrodes est très peu affectée par cette agitation, d'où la recherche d'une méthode efficace d'agitation, influençant la double couche.

Une possibilité est offerte par la création, au sein du liquide de cavitations de forte intensité par l'irradiation aux ultra-sons.

La recherche d'une cavitation efficace dans un milieu assez visqueux comme le soude caustique à température ambiante conduit à choisir une fréquence d'émission de 40 kHz. Ainsi des essais ont été menés à densité de courant constante, température constante, concentration initiale en zinc variable de 10 à 42 g/l et irradiation avec des ultra-sons à 40 kHz et une puissance efficace de 10 W/l environ.

Les résultats sont donnés par les courbes en trait mixte de la figure 2 et ils appellent trois remarques:

- 1 - diminution du d_{50} de 6 à 2 μm par rapport aux essais sans irradiation avec des ultra-sons;
- diminution du d_{90} de 12 à 5 μm par rapport aux essais sans irradiation avec des ultra-sons;
- 2 - resserrement net du fuseau granulométrique;
- $d_{90} - d_{50} = 5 \mu\text{m}$
- $d_{90} - d_{10} = 10 \text{ à } 12 \mu\text{m}$;
- 3 - le phénomène de seuil observé sans irradiation aux ultra-sons disparaît.

L'influence des ultra-sons sur la finesse du grain lors d'une électrolyse est un phénomène correspondant à plusieurs effets:

- 1 - réduction de l'épaisseur de la double couche;
- 2 - désorption facilitée des gaz formés à l'électrode;
- 3 - création de centres de nucléation;
- 4 - rupture mécanique des gros cristaux.

La réduction de l'épaisseur de la double couche paraît douteuse car d_{50} et $d_{90} = f(Ci)$ montrent que l'électrolyse est toujours contrôlée par la diffusion.

Le vernissage de l'électrode, suivant l'invention, introduit évidemment une perte de rendement faradique par adjonction d'une résistance ohmique supplémentaire à la cellule. Cette perte est en fait très faible (1 à 2%) de l'ordre de l'incertitude totale sur les mesures, et il est évident que l'efficacité apportée au contrôle granulométrique est sans commune mesure avec cette diminution de rendement. Par ailleurs, le caractère très régulier de dépôt (pas de verrues ou de boutons créant des courts-circuits) que le vernissage induit, permet de réduire la distance anode-cathode et de compenser largement cette résistance.

Le rendement faradique dépend:

- 1 - de l'électrolyse du solvant: dégagement d'hydrogène à la cathode;
- 2 - de l'électrolyse des impuretés de la solution: chlore par exemple;
- 3 - de la corrosion par l'électrolyte du zinc électro-déposé — très faible si la solution est correctement purifiée et donc si le zinc est pur.

Ainsi, avec les paramètres moyens suivants:

- concentration en soude = 240 g/l
- concentration en chlorure = 5 g/l à 10 g/l
- concentration en zinc > 10 g/l
- électrodes non corrodées et non siliconées;

le rendement faradique moyen est de 82% et peu variable.

Si la concentration en zinc Ci de l'électrolyte est inférieure à 10 g/l, alors le rendement faradique décroît pour atteindre 30% à 0,5 g/l comme il est indiqué par la courbe de la figure 3.

Dans les mêmes conditions avec des cathodes vernies le rendement faradique moyen est de 83%.

Il faut noter que la polarisation totale de la cellule augmente, en liaison avec l'augmentation de la résistance chimique (à distance anode-cathode égale).

Avec l'irradiation par des ultra-sons, la polarisation de la cellule diminue. Ce résultat était attendu et peut-être à relier avec la diminution de l'épaisseur de la double couche de NERNST. Dans ces conditions — cathode siliconée et irradiation par ultra-sons — le rendement faradique moyen est de 88%.

D'après la description qui précède on peut voir que les actions combinées sur l'état de surface de la cathode par vernissage ou dépôt de silicone, l'irradiation par ultra-sons et la concentration de l'électrolyte entrant aboutissent à la production de poudre de zinc ultra fine jamais obtenue par électrolyse alcaline classique, la modification de l'interface solide-liquide de la cathode étant le paramètre primordial du procédé suivant l'invention.

Revendications

1. Procédé de production de poudres fines et ultrafines de zinc par électrolyse en milieu basique caractérisé en ce qu'on utilise une cathode revêtue d'un film de vernis ou de silicone obtenu à partir d'un aérosol.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on agite le bain, pendant l'électrolyse, en l'irradiant au moyen d'ultra-sons.

3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce qu'on irradie le bain d'électrolyse avec des ultra-sons ayant une fréquence d'émission de l'ordre de 40 kHz.

4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'on limite la concentration initiale en zinc du bain à environ 30 g/l.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von feinen und ultrafeinen Zinkpulvern durch Elektrolyse in basischem Medium, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Kathode benutzt, welche von einem Film aus Firnis oder Silikon überzogen ist, der aus einem Aerosol erhalten wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Bad während der Elektrolyse durch Einwirkung von Ultraschall aufrührt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man das Elektrolysebad der Einwirkung von Ultraschall mit einer Emissionsfrequenz der Größenordnung von 40 kHz aussetzt.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die anfängliche Zinkkonzentration im Bad auf die Größenordnung von 30 g/l beschränkt.

Claims

1. Process for production of fine and ultra-fine powders of zinc by electrolysis in a basic medium, characterized in that a cathode coated with a film of varnish or of silicon obtained from an aerosol is used.

2. Process according to claim 1, characterized in that the bath is stirred during electrolysis by radiating it by means of ultra-sounds.

3. Process according to claim 2, characterized in that the electrolysis bath is radiated with ultra-sounds having an emission frequency of the order of 40 kHz.

4. Process according to any of the preceding claims, characterized in that the initial concentration of zinc of the bath is limited to about 30 g/l.

Fig. 1

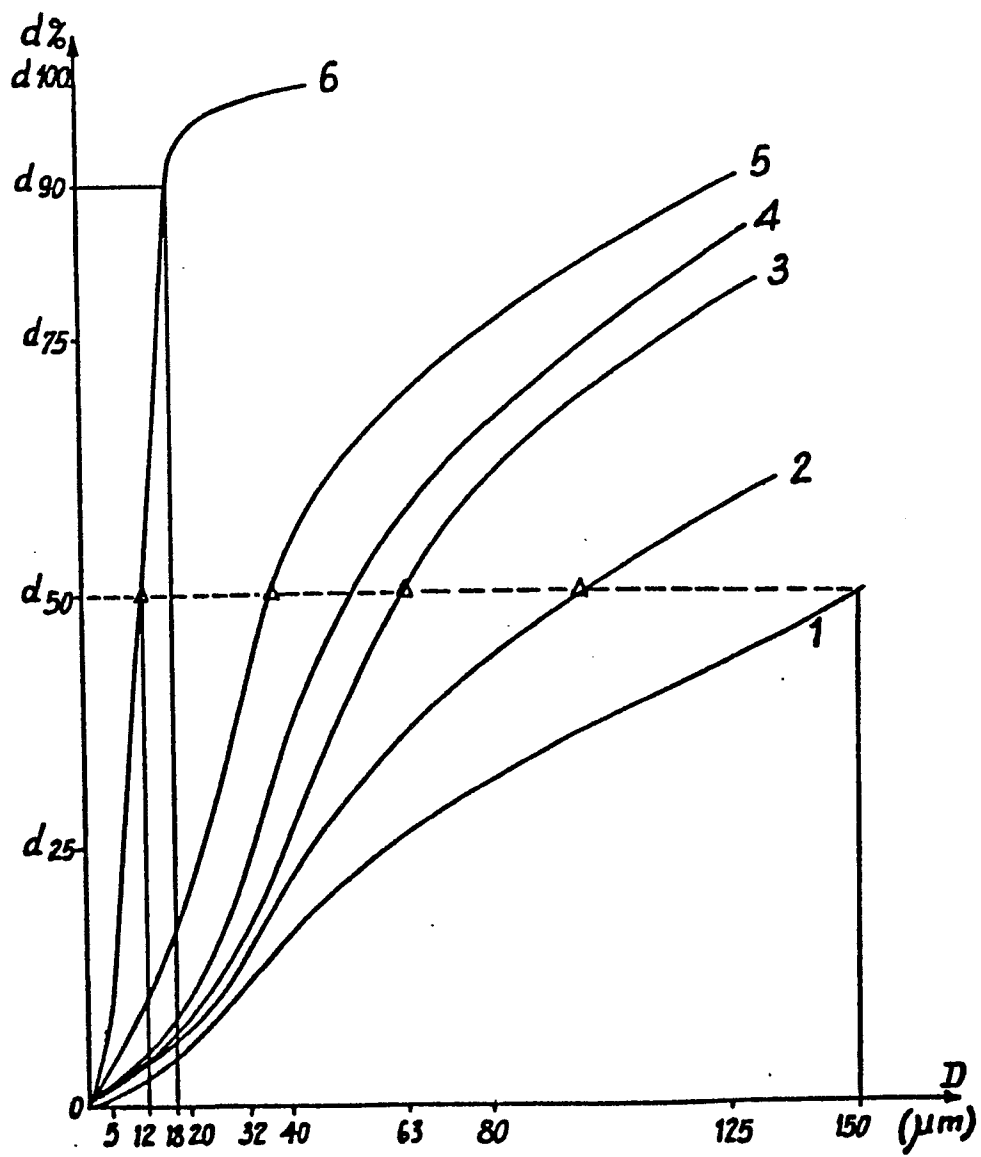
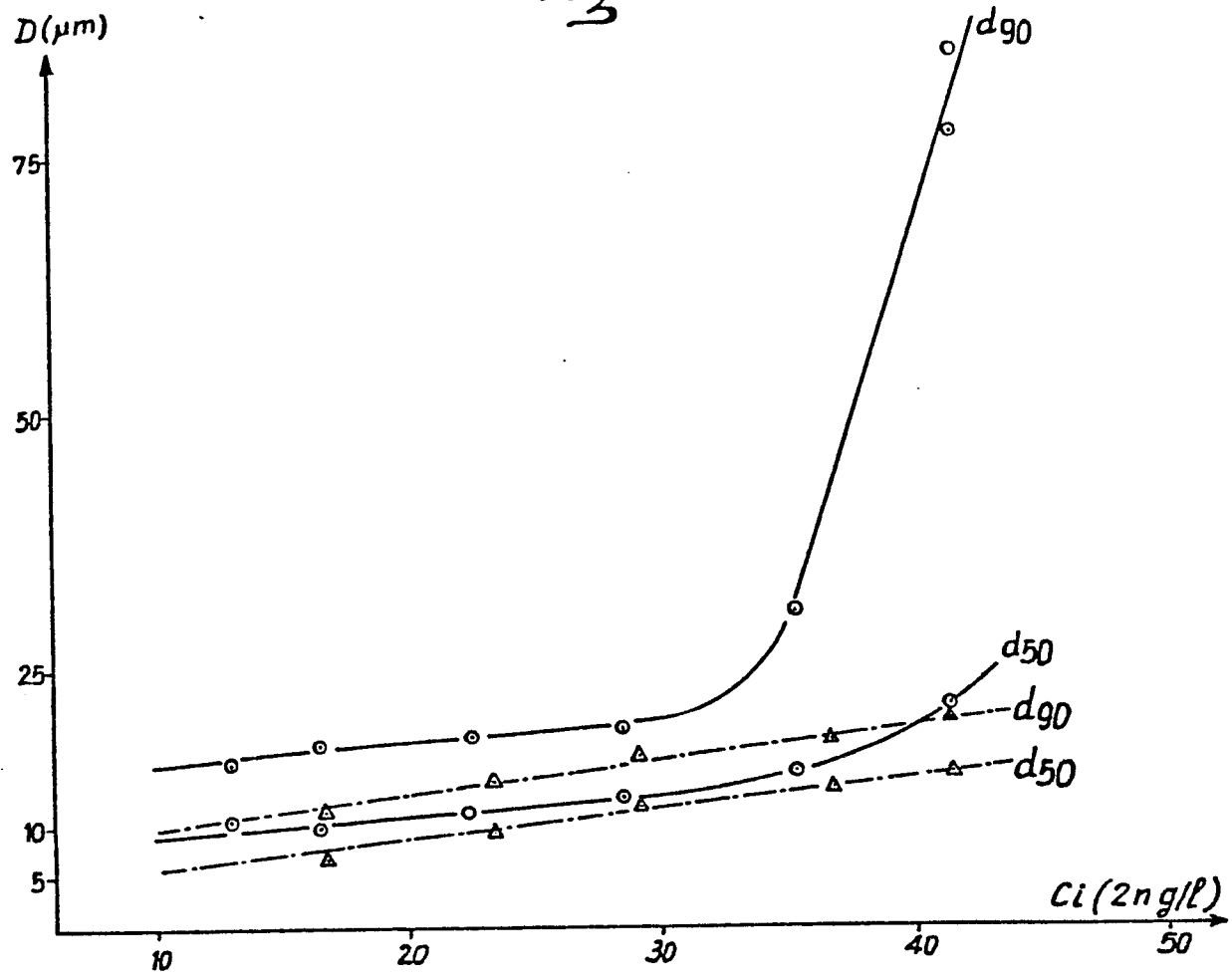


Fig. 2*Fig. 3*