

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

0 060 791
A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **82400468.3**(51) Int. Cl.³: **C 25 C 7/02**(22) Date de dépôt: **15.03.82**(30) Priorité: **18.03.81 FR 8105396**(71) Demandeur: **COMPAGNIE ROYAL ASTURIENNE DES MINES, 12 place de la Liberté, B-1000 Bruxelles (BE)**(43) Date de publication de la demande: **22.09.82**
Bulletin 82/38

(72) Inventeur: **Dreulle, Noel, 6 rue Foucques, F-59500 Douai (FR)**
Inventeur: **van Ceulen, Alain 1153 boulevard de la République, Résidence de la Tour des Dames, F-59500 Douai (FR)**
Inventeur: **Eusebe, Claude, 351 boulevard Pasteur Résidence Maupassant, F-59500 Douai (FR)**

(84) Etats contractants désignés: **AT BE CH DE GB IT LI LU NL SE**(74) Mandataire: **CABINET BONNET-THIRION, 95 Boulevard Beaumarchais, F-75003 Paris (FR)**(54) **Anodes de plomb à armatures pour l'élaboration électrolytique du zinc en solution de sulfate, et procédé de préparation.**

(57) Les anodes, prévues pour l'élaboration électrolytique de zinc à partir de solutions aqueuses acides de sulfate, comportent une peau constituée du métal classique d'anode, le plomb à 0,25-1,0 % d'argent, et une armature de rigidification en titane ou zirconium. La réduction d'épaisseur des anodes rendue possible par la présence de l'armature conduit à une économie sensible de plomb à l'argent immobilisé, et à une réduction du poids unitaire des anodes. La résistance à la corrosion anodique en milieu sulfurique du plomb est maintenue, et la résistance à la corrosion par passivation de l'armature permet une mise à nu accidentelle de l'armature sans inconvénient. Pour fabriquer les anodes, les armatures sont garnies de plomb à une température supérieure à 100° C, par laminage de feuilles de plomb, par coulée en moule ou encore par pulvérisation de plomb fondu.

EP 0 060 791 A1

Anodes de plomb à armatures pour l'élaboration électrolytique
du zinc en solution de sulfate, et procédé de préparation

L'invention se rapporte à des anodes de plomb destinées à l'élaboration électrolytique de zinc à partir de solutions aqueuses acides de sulfate et comportant une armature. L'invention se rapporte également à un procédé de fabrication de telles anodes.

A l'heure actuelle la majeure partie du zinc élaboré à partir de minerai est obtenue par hydrométallurgie avec production de zinc métallique par électrolyse de solutions aqueuses acides de sulfate, dans des cuves équipées d'anodes insolubles. Les baignoires d'électrolyse contiennent de l'acide sulfurique libre, et le dépôt de zinc à la cathode s'accompagne à l'anode d'un dégagement d'oxygène et formation d'acide sulfurique libre.

La nature du métal constituant les anodes insolubles est choisie en fonction des considérations suivantes : les anodes doivent résister à la corrosion en milieu sulfurique et en présence d'oxygène naissant, et la tension de polarisation acquise par l'anode doit être basse. En effet, dans l'élaboration d'un métal par électrolyse, le coût de l'énergie est un élément important du prix de revient, et le rendement énergétique de réduction électrolytique, qui est déterminé en partie par la polarisation d'anode, ne peut être négligé. Les problèmes relatifs aux anodes insolubles sont fréquemment envisagés dans le cadre des dépôts électrolytiques de recouvrements par des métaux de valeur élevée, où les coûts d'énergie interviennent moins, tandis que les qualités du métal déposé sont plus importantes. En outre l'élaboration électrolytique de métaux est une industrie lourde, où les problèmes de tonnages et de maintenance acquièrent une importance sérieuse.

Les contraintes de résistance à la corrosion et de polarisation anodique faible ont conduit à choisir, de façon pratiquement universelle le plomb pour constituer le métal d'anode. Ce plomb contient de 0,25 à 1,0 % en poids d'argent, qui améliore la tenue mécanique des anodes (augmentation de la rigidité et de la dureté) ainsi que la résistance à la corrosion en présence d'impuretés des baignoires, notamment chlorures.

Les anodes de plomb sont généralement des plaques de forme rectangulaire avec des surfaces géométriques allant de 0,55 à 1,7 mètre carré, des épaisseurs allant corrélativement de 8 à 16 mm environ, et des poids de 50 à 300 kg. On précise que les 5 surfaces anodiques des plaques sont doubles des surfaces géométriques, les deux faces de plaque étant actives comme anode. Comme ordre de grandeur, un hall d'électrolyse produisant 100.000 tonnes de zinc par an met en oeuvre pour les anodes 2 376 tonnes de plomb, contenant près de 12 tonnes d'argent, 10 soit près de 10 900 plaques d'un poids unitaire de 218 kg. Dans une installation de ce type l'investissement en anodes peut atteindre 20 % de l'investissement total. Il est clair qu'une réduction de poids des anodes aurait des répercussions sensibles sur le capital investi, ainsi que sur les frais relatifs aux 15 manutentions (chaque anode est extraite du bain 6 à 8 fois par an, ce qui représente pour l'ensemble de 220 à 300 manipulations journalières). Mais les propriétés mécaniques du plomb utilisé ne permettent pas de réduire l'épaisseur des plaques sans risquer des déformations aux manutentions et en opération, 20 et des détériorations prématurées.

On peut envisager d'utiliser des anodes composites avec une armature de raidissement en métal mécaniquement robuste, enfermée dans une gaine de plomb. Il est courant en électrochimie en général d'utiliser des électrodes avec une surface 25 active adaptée à l'application électrochimique, plaquée sur une âme ou une armature dont la nature a été choisie pour répondre à une situation particulière (prix, compatibilité avec la surface active, facilités d'usinage, tenue mécanique, conductivité électrique, et autres).

30 Ainsi la demande de brevet français n° 78 22839 publiée sous le numéro 2 399 490, propose des anodes de plomb formées de faisceaux de tiges d'aluminium gainées de plomb à l'argent. Ces anodes sont prévues pour, outre les économies de plomb à l'argent, permettre une meilleure circulation de l'électrolyte, 35 mais ne sont pas susceptibles de remplacer les anodes classiques dans les installations existantes. En outre il ressort de la description de cette demande que ces anodes en aluminium gainées sont plus fragiles que les anodes classiques.

Dans sa conception générale, l'invention a pour objet une anode en plomb pour l'élaboration du zinc, qui soit allégée grâce à une armature intérieure, la nature de l'armature étant telle que les gains résultant de l'allègement ne soient pas
5 compensés par un surcoût de fabrication des anodes, par l'apparition d'incidents en fonctionnement, ou une mise hors d'usage accélérée. Bien entendu il est primordial que l'armature ne puisse provoquer une pollution des bains.

Dans ce but l'invention propose une anode de plomb, destinée à l'élaboration électrolytique de zinc, à partir de solutions aqueuses de sulfate et comportant une armature, caractérisée en ce que cette armature est en un métal choisi dans le groupe comprenant titane et zirconium emprisonnée entre deux couches de plomb.

15 Ces métaux, titane et zirconium présentent des propriétés mécaniques, légèreté et rigidité, qui ne sont pratiquement égales que par les alliages légers (aluminium, magnésium), ceux-ci étant inutilisables dans l'application visée. Ils sont disponibles sur le marché à un prix non excessif. Et surtout, ils
20 présentent une tenue à la corrosion excellente par passivation. Si l'armature d'anode vient à être mise à nu à la suite de chocs ou d'arcs consécutifs à un court-circuit, la passivation anodique protège le métal mis à nu, et supprime localement le passage de courant par établissement d'un potentiel de contact
25 supérieur à celui du revêtement de plomb.

Les avantages de faible densité, de prix et de disponibilité commerciale sont particulièrement marqués pour le titane qui sera préféré.

On utilisera de préférence des armatures ajourées, par
30 perforation, tissage, en métal déployé, afin d'obtenir la rigidité désirée de l'armature en utilisant moins de métal ; de plus les ajours et aspérités de l'armature améliorent l'adhérence de la couche de plomb.

Sous un autre aspect l'invention propose un procédé de
35 fabrication de telles anodes à armatures internes, qui consiste à mettre en place les couches extérieures de plomb à une température supérieure à 100°C. Aux températures supérieures à 100°, le plomb est plus malléable (plasticité et aptitude au fluage

augmentées, propriétés de recristallisation plus favorables).

Notamment le laminage d'un complexe formé par l'armature entre deux feuilles de plomb se fera convenablement entre 100° et 250°C.

5 Il est également possible de recouvrir l'armature avec du plomb en cours de solidification, soit par immersion de l'armature dans le plomb fondu, par surmoulage du plomb dans un moule convenable, ou projection de plomb fondu par pulvérisation sur l'armature.

10 Les caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront d'ailleurs de la description qui va suivre à titre d'exemple.

Exemple 1. Fabrication expérimentale

Pour déterminer les conditions de fabrication et d'utili-
15 sation d'anodes pour installations industrielles, on a réalisé dans un premier temps des anodes expérimentales de la façon suivante :

Une plaque de titane d'épaisseur 1,0 mm, de longueur 250 mm et de largeur 150 mm, percée de trous de 6 mm de diamètre à entr'axe de 10 mm (taux d'ajourage 30 % environ) est placée en sandwich entre deux plaques de plomb à 0,5 % d'argent, de mêmes longueur et largeur que la plaque de titane, et d'épaisseur 2,86 mm. Cet ensemble, porté à 200°C, a été laminé dans le sens de la longueur, avec une distance entre cylindres de
25 laminoir de 5 mm. Après laminage on a effectué un détournage au ras de l'armature de titane ; le sandwich présente alors les cotes suivantes : longueur 264 mm, largeur 150,5 mm, épaisseur totale 5,05 mm, épaisseur de l'armature de titane 0,95 mm. Puis on a exécuté sur la tranche du sandwich un cordon de soudure
30 thermique avec, comme métal d'apport, du plomb à 0,5 % d'argent.

Cinq anodes ont été ainsi réalisées pour mise en oeuvre dans une cellule d'électrolyse de laboratoire, deux anodes présentant des défauts de recouvrement, respectivement de 1 et 4 cm² de surface, exécutés volontairement par enlèvement local
35 de plomb.

Les essais de fonctionnement qui seront décrits plus loin, ayant été concluants, des anodes pour installations industrielles seront fabriquées ainsi :

Exemple 2. Fabrication

Pour remplacer des anodes de plomb de surface géométrique $1,36 \text{ m}^2$ et d'épaisseur 14 mm, ayant un poids de 218 kg soit $160,3 \text{ kg/m}^2$ et contenant 0,5 % d'argent (1,09 kg soit $0,80 \text{ kg/m}^2$) on réalise des anodes comme suit :

De part et d'autre d'une plaque de titane de 1,0 mm d'épaisseur, de 1,50 m de longueur et 0,86 m de largeur, et percée de trous de 6 mm de diamètre à entr'axe de 10 mm, en alignements orientés à 45° de la longueur on dispose deux feuilles de plomb à 0,5 % d'argent, d'épaisseur 2,86 mm et de mêmes dimensions que la plaque de titane. L'ensemble porté à 200°C est laminé à cette température entre cylindres de laminoir distants de 5,0 mm. L'anode est ensuite détournée à ses dimensions définitives (1,58 m x 0,86 m) puis garnie sur ses tranches d'un cordon de soudure avec du plomb à 0,5 % d'argent comme métal d'apport.

L'anode ainsi fabriquée pèse 66,9 kg, comprenant 4,1 kg de titane et 62,8 kg de plomb à 0,5 % d'argent, soit 0,314 kg d'argent. Ceci correspond à 49,2 kg au mètre carré dont 3 kg de titane et 46,2 kg de plomb à 0,5 % d'argent (0,23 kg d'argent).

L'économie de plomb à l'argent est donc de 114 kg (0,57 kg d'argent) par mètre carré.

Exemple 3. Utilisation

Pour les essais de fonctionnement on a utilisé une cellule expérimentale équipée des cinq anodes de l'exemple 1, et de quatre cathodes, chacune entre deux anodes successives, et présentant une surface active de $8,52 \text{ dm}^2$ (surface géométrique $4,26 \text{ dm}^2$). La source d'alimentation électrique est stabilisée en courant à une valeur ajustable, la tension entre anodes et cathodes étant mesurée. Le bain, constitué au départ dans la cellule pour contenir 170 g/l d'acide sulfurique libre et du sulfate de zinc a une concentration de 40 g/l comptée en zinc métal, est maintenu à ces concentrations par apport d'une solution neutre de sulfate de zinc, apport asservi à la conductivité du bain ; la cellule est en outre équipée d'un trop plein. L'excès de bain qui s'écoule par ce trop plein, dit usuellement acide de cellule ou acide de retour, constitue purge de déconcentration en acide libre, et est recueilli, et on effectue des

prélèvements (échantillons moyens) qui sont dosés pour contrôler le fonctionnement de l'installation expérimentale.

La seule variable retenue pour les essais a été la densité de courant ; en effet, on peut constater que les concentrations 5 en acide sulfurique libre et en sulfate de zinc diffèrent peu d'une installation à l'autre dans le monde, et que dans les gammes pratiquées les variations de concentration sont pratiquement sans effet sur le processus électrochimique anodique.

Par ailleurs les essais ont été conduits par périodes 10 d'activité de 48 heures environ à courant constant, après quoi les cathodes étaient extraites, pesées et débarrassées du zinc déposé, tandis que les anodes étaient laissées dans le bain, sans passage de courant. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant.

15

Tableau

		Essai 3 A	Essai 3 B	Essai 3 C
	courant de cellule Ampères	68,38	102,58	136,75
20	densité de courant cathodique Ampères/m ²	200	300	400
	tension anode/cathode volts	3,12	3,24	3,45
	masse de zinc (en 48 heures) grammes	3 623	5 368	7 181
25	rendement en courant %	90,5	89,4	89,7

Les valeurs du tableau sont pratiquement identiques aux valeurs que l'on obtient avec les anodes classiques en plomb massif à même teneur en argent.

30 Après 56 jours d'essais, comprenant 40 jours de fonctionnement actif cumulé, et 16 jours d'arrêt cumulé les anodes ont été retirées de la cellule, lavées, brossées et examinées. Les

surfaces de plomb à l'argent ne présentaient aucune altération anormale. Le titane mis à nu (défauts provoqués) était intact et aucune amorce de décollement du plomb autour de ces défauts n'était visible.

5 L'ensemble de ces essais manifeste que sous les aspects de fonctionnement électrochimique et de résistance à la corrosion les anodes à armature de titane sont équivalentes aux anodes en plomb massif.

10 L'utilisation d'anodes selon l'exemple 2 permet de n'immobiliser que 30 % environ de la quantité de plomb et d'argent immobilisé dans les installations classiques. Le poids des anodes est réduit à 31 % du poids classique. Compte tenu du prix actuel des armatures de titane, les investissements en anodes seraient réduits de 45 %.

15 Un certain nombre d'essais ont été exécutés pour évaluer les procédés de fabrication les plus efficaces en rapport avec les structures d'armature. Les structures d'armature étaient la tôle perforée, les grillage et métal tissé, et le métal déployé. Avec la tôle perforée, le laminage vers 200° convient, et une
20 préparation de la tôle par dépolissage s'est avérée intéressante.

Le garnissage de plomb par coulée du plomb dans un moule où l'armature est maintenue centrée est particulièrement recommandé lorsque la structure d'armature est lâche (métal déployé, grillage à grandes mailles).

25 Les grillages et tissages serrés peuvent être recouverts de plomb par pulvérisation de plomb fondu, par un procédé connu. Le garnissage par immersion dans le plomb fondu des structures d'armature précédentes convenablement préparées donne de bons résultats si la température du plomb fondu et la vitesse d'émer-
30 sion sont contrôlées avec précision.

Des essais avec le zirconium à la place du titane ont confirmé que le comportement mécanique et électrochimique du zirconium était au moins aussi bon qu'avec le titane. La densité supérieure du zirconium (6,5) ne joue pratiquement pas sur le
35 poids des anodes (1,3 kg de supplément au m² soit 2 %) mais se répercute quelque peu sur le tonnage utilisé (45 % en supplément).

Bien entendu l'invention n'est pas limitée aux exemples décrits, mais en embrasse toutes les variantes d'exécution.

REVENDEICATIONS

1. Anode de plomb, destinée à l'élaboration électrolytique du zinc, à partir de solutions aqueuses de sulfate et comportant une armature, caractérisée en ce que cette armature est en un métal choisi dans le groupe comprenant titane et zirconium
5 et emprisonnée entre deux couches de plomb.
2. Anode selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'armature est en titane.
3. Anode selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisée en ce que l'armature est ajourée.
- 10 4. Procédé de fabrication d'anodes de plomb, destinées à l'élaboration électrolytique de zinc à partir de solutions aqueuses de sulfate, et comportant une armature en un métal choisi dans le groupe comprenant titane et zirconium, emprisonnée entre deux couches de plomb, caractérisé en ce que les
15 couches de plomb sont mises en place à une température supérieure à 100°C.
5. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que lesdites couches de plomb, étant constituées par des feuilles de plomb, sont mises en place par laminage à une température
20 comprise entre 100° et 250°C.
6. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que lesdites couches de plomb sont mises en place par solidification de plomb fondu.
7. Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce
25 que l'armature est immergée dans le plomb fondu.
8. Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce que le plomb fondu est déversé dans un moule où est placée l'armature.
9. Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce
30 que le plomb fondu est projeté pulvérisé sur l'armature.

0060791

Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 82 40 0468

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
X	GB - A - 869 618 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD.) * page 1, ligne 45 à page 2, ligne 11 *	1-3	C 25 C 7/02
Y	GB - A - 1 394 694 (MONTECATINI EDISON S.P.A.) * page 3, ligne 25 à page 4, ligne 16 *	4-7,9	
Y	FR - A - 2 399 490 (AMMI S.P.A.) * page 1, ligne 12 à page 2, ligne 18 *	1	C 25 C 7/02 H 01 M-4/68
A	FR - A - 2 407 278 (JEANTET)		
A	US - A - 3 907 659 (P.M. PAIGE et al.)		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)
			CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES
			X: particulièrement pertinent à lui seul Y: particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A: arrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire T: théorie ou principe à la base de l'invention E: document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D: cité dans la demande L: cité pour d'autres raisons
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			&: membre de la même famille, document correspondant
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 14-05-1982	Examineur DEL PIERO