

⑫

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑰ Numéro de dépôt: 83400915.1

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 25 C 5/02, C 25 C 1/18**

⑱ Date de dépôt: 05.05.83

③① Priorité: 06.05.82 FR 8207940

⑦① Demandeur: **SOCIETE MINIERE ET METALLURGIQUE DE PENARROYA** Société anonyme dite:; Tour Maine-Montparnasse 33, avenue du Maine, F-75755 Paris Cédex 15 (FR)

④③ Date de publication de la demande: 16.11.83  
Bulletin 83/46

⑦② Inventeur: **Palvadeau, Claude**, 27, rue de la Savalerie, F-91650 Breuillet (FR)  
Inventeur: **Scheldt, Claude**, 9-11, rue Ernest Renan, F-92130 Issy-Les-Moulineaux (FR)

⑧④ Etats contractants désignés: **AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE**

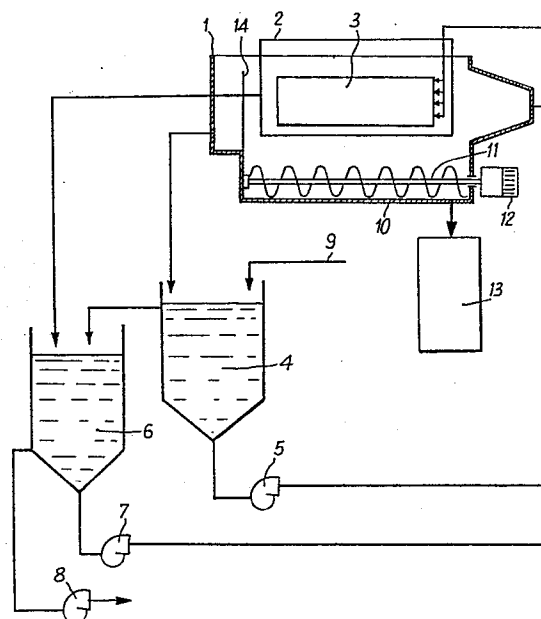
⑦④ Mandataire: **Ricalens, François**, Service de la Propriété Industrielle du Groupe IMETAL 1, avenue Albert Einstein, F-78191 Trappes Cedex (FR)

⑤④ **Procédé et appareil de préparation de métal par électrolyse, notamment de plomb, et demi-produit obtenu par leur mise en oeuvre.**

⑤⑦ L'invention concerne l'électrolyse continue de solutions de chlorure de plomb.

Elles se rapporte à un procédé selon lequel les cathodes sont formées d'une matière présentant une faible densité de sites de nucléation, par exemple de titane lisse, et l'électrolyte circule le long des cathodes sous forme d'un courant laminaire. Les particules qui se forment sur les cathodes se détachent lorsqu'elles atteignent une dimension de quelques centaines de micromètres, et se rassemblent au fond de la cellule où elles sont récupérées.

Application à la préparation du plomb par électrolyse.



"Procédé et appareil de préparation de métal  
par électrolyse, notamment de plomb,  
et demi-produit obtenu par leur mise en oeuvre"

La présente invention concerne la préparation d'un métal par électrolyse, et notamment la préparation du plomb à partir de chlorure métallique. Elle concerne en particulier l'électrolyse de solutions très pures de chlorure de plomb.

Les procédés courants de traitement métallurgique des minerais de plomb permettent la préparation de solutions de chlorure de plomb qui sont très pures, par exemple après purification par un solvant ou cristallisation. L'invention concerne la préparation du plomb à partir de telles solutions.

Le brevet français n° 73-30.657 décrit un procédé de dépôt de plomb métallique à partir de solutions aqueuses de chlorure de plomb. Plus précisément ce brevet décrit l'électrolyse d'une telle solution dans une cellule à diaphragme, en présence de chlorure ferreux qui s'oxyde en chlorure ferrique pendant l'opération ; dans l'exemple 1 de ce brevet, la concentration du plomb dans l'électrolyte est réduite à une valeur comprise entre 25 et 11 grammes par litre, dans une solution 3M en chlorure ferreux, avec une densité de courant de  $323 \text{ A/m}^2$  et un rendement faradique de 70 %. Le brevet n'indique pas les propriétés du dépôt de plomb métallique telles que sa densité, son adhérence au support cathodique (feuille de plomb), sa nature compacte ou pulvérulente ou sa pureté, ni le mode d'extraction du plomb.

L'ouvrage "Electrometallurgy of Chloride Solutions" de V.V. Stender, Consultants Bureau, New-York, (1965) indique qu'un dépôt de plomb non compact, à cristallisation grossière et présentant un éclat métallique, peut être obtenu à partir d'une saumure concentrée de chlorure de sodium contenant du plomb. La concentration du plomb diminue de 40 à 10 grammes par litre au cours d'une électrolyse réalisée avec une densité de courant comprise entre 500 et  $1\,000 \text{ A/m}^2$ . L'ouvrage ne donne pas de précision sur les propriétés du plomb telles que sa pureté, sa densité, son adhérence à la cathode qui est constituée d'une feuille de plomb, ni sur le mode d'extraction du dé-

pôt. Le rendement faradique obtenu serait compris entre 85 et 90 %. Le même ouvrage indique par ailleurs qu'une poudre de plomb peut être obtenue à partir de solutions contenant 300 grammes par litre de NaCl et 10 grammes par litre de plomb sous forme de chlorure, avec un rendement faradique de 80 % environ.

Le rapport "Aqueous electrolysis of lead chloride" de F.P. Haver, D.L. Bixby et M.M. Wong, USBM Report of Investigations, 8276 (1978) décrit l'électrolyse de chlorure de plomb cristallisé sur une cathode horizontale placée en fond de cellule, si bien que la concentration de plomb en solution reste constante. Ce document indique que, dès que le dernier cristal de chlorure de plomb disparaît, le dépôt devient spongieux, d'aspect non métallique et adhérent. En présence de cristaux, le rendement faradique obtenu est de 96 % pour une densité de courant de 150 A/m<sup>2</sup>, dans une solution à 20 % de HCl à 25°C.

Le brevet français n° 79-12.867 décrit un procédé de valorisation de plomb à partir de minerais sulfurés. Ce procédé assure la régénération du réactif, le chlorure ferrique, à l'anode d'un électrolyseur ne comportant ni diaphragme, ni membrane. Le plomb se dépose sur une cathode formée d'un assemblage de tiges montées dans des supports spéciaux afin que des chocs puissent être appliqués aux tiges du fait de la rotation de celles-ci ou de leur dispositif de montage. Le plomb formé se détache sous l'action des chocs et tombe au fond de la cuve. Il est ensuite évacué. Ce brevet ne décrit pas les effets du courant d'électrolyse au voisinage de l'électrode et ne décrit ni la récupération des fragments de plomb, ni le traitement de celui-ci avant fusion.

Le brevet français n° 2.386.349 décrit un procédé et un appareil de récupération de particules métalliques par électrolyse. Ce brevet concerne essentiellement le cuivre et accessoirement les métaux de transition, ceux qui sont indiqués comme préférables étant deux des groupes VIII, 1b et 2b de la Classification Périodique des Éléments. Ce brevet ne concerne donc pas le traitement du

plomb. Selon ce brevet, le métal, le cuivre essentiellement, forme, sur les cathodes, des particules qui sont arrachées par utilisation d'un brassage vigoureux assuré par des agitateurs mécaniques déplacés devant les cathodes.

- 5 Selon une caractéristique essentielle du procédé décrit dans ce brevet, les poudres doivent subir un lavage avant d'être extraites de la cellule d'électrolyse.

Ainsi, les procédés décrits présentent des inconvénients et les documents précités possèdent des lacunes. En particulier, on ne sait pas quelle est la qualité de la poudre obtenue, notamment sa pureté, sa densité, ses propriétés d'oxydation par l'air, toutes propriétés essentielles dans l'exploitation industrielle d'une telle poudre.

- 15 Ces documents n'indiquent aucun procédé d'extraction du plomb formé, pouvant être utilisé dans un électrolyseur industriel.

Les rendements faradiques obtenus sont le plus souvent inférieurs à 90 %. La réaction anodique n'est pas décrite en général et il n'est pas indiqué si le chlore se dégage à l'anode ou si au contraire ce dégagement est évité, et de quelle manière.

L'invention concerne la préparation par électrolyse d'un métal très pur, de préférence le plomb.

- 25 L'invention a pour objet la préparation par électrolyse d'un métal présent dans l'électrolyte sous une forme non cationique et notamment anionique.

Elle concerne un tel procédé qui met en oeuvre un détachement continu du métal qui se forme sur les cathodes.

Elle concerne un tel procédé qui permet la préparation d'un métal particulière, notamment de plomb particulière qui n'est pas pyrophorique et qui peut être facilement mis sous forme d'un demi-produit intéressant.

- 35 Elle concerne aussi un tel procédé qui permet l'obtention d'un rendement faradique très élevé.

Selon l'invention, l'électrolyte circule parallèlement aux cathodes qui sont placées verticalement avec

une vitesse telle que son écoulement est de type laminaire ou faiblement turbulent, si bien que ce courant, en coopération avec le poids apparent des particules, assure le détachement de celles-ci des cathodes et, simultanément,  
5 le renouvellement de l'électrolyte à proximité des surfaces des électrodes.

Plus précisément, l'invention concerne un procédé de préparation d'un métal, de préférence de plomb, par électrolyse dans une cellule à diaphragme, du type qui  
10 comprend la formation d'un électrolyte contenant un chlorure du métal à préparer et un chlorure d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, et la circulation de l'électrolyte entre les électrodes et parallèlement à la surface des cathodes. Selon l'invention, la surface cathodique est dis-  
15 posée en direction sensiblement verticale et a une densité suffisamment faible de sites de nucléation pour que les particules métalliques qui se forment à partir de ces sites gardent leur individualité vis-à-vis des particules adjacentes, jusqu'à ce qu'elles atteignent une dimension  
20 d'au moins 100 micromètres ; l'écoulement de l'électrolyte le long de la surface cathodique est de type laminaire ou faiblement turbulent, si bien que, sous l'action de leur poids et des forces de traînée exercées par le courant d'électrolyte, les particules de métal se détachent et  
25 tombent dans l'électrolyte ; le procédé comprend en outre le prélèvement des particules métalliques rassemblées au fond de la cellule.

Lorsque le métal de l'électrolyse est le plomb, il est présent, sous forme de chlorure, en quantité com-  
30 prise entre environ 5 et 50 grammes par litre, de préférence entre 15 et 25 grammes par litre dans l'électrolyte.

Le chlorure de métal alcalin ou alcalino-terreux est de préférence le chlorure de sodium. Sa concentration dans l'électrolyte est de préférence comprise entre 230 et  
35 300 grammes par litre.

Au cours de l'électrolyse, la densité du courant d'électrolyse est comprise entre 500 et 1 500 A/m<sup>2</sup>, de préférence entre 700 et 1 000 A/m<sup>2</sup>. Il est préférable que

cette densité de courant augmente progressivement depuis la mise en route de l'électrolyse.

Pendant l'électrolyse, la température de l'électrolyte est avantageusement comprise entre 70 et 95°C.

5 La surface cathodique ayant une faible densité de sites de nucléation est de préférence formée de titane, d'acier inoxydable ou de graphite.

Il est avantageux que l'électrolyte contienne aussi du fer sous forme de chlorure. La concentration du  
10 fer est alors avantageusement supérieure à 10 grammes par litre et de préférence comprise entre 20 et 60 grammes par litre.

L'écoulement de type laminaire ou faiblement turbulent de l'électrolyte le long de la surface cathodi-  
15 que est obtenu lorsque le courant d'électrolyte circule à proximité des cathodes à une vitesse comprise entre 0,01 et 0,15 mètre par seconde.

Le prélèvement des particules rassemblées au fond de la cellule est avantageusement réalisé par trans-  
20 port des particules hors de la cellule, puis par densification des particules par compression. En outre, les particules densifiées peuvent subir un laminage destiné à chasser les inclusions d'électrolyte. Les particules densifiées peuvent aussi subir une fusion en présence de sou-  
25 de.

L'invention concerne aussi un appareil de préparation d'un métal par électrolyse, notamment du plomb, dans lequel les cathodes et les anodes sont disposées verticalement. Selon l'invention, les cathodes sont formées  
30 d'une matière choisie dans le groupe qui comprend le titane, l'acier inoxydable et le graphite, et l'appareil comporte au moins une pompe destinée à faire circuler un courant d'électrolyte de type laminaire ou faiblement turbulent le long des cathodes, et un dispositif de transport  
35 destiné à retirer les matières solides divisées qui peuvent tomber au fond de la cellule.

Dans un mode de réalisation avantageux, les électrodes sont bipolaires.

L'appareil comporte avantageusement une hotte de récupération lorsque du chlore gazeux se dégage aux anodes.

Les anodes sont avantageusement formées d'un métal inattaquable par l'électrolyte et sous forme déployée.

Le dispositif de transport peut être avantageusement une vis sans fin, un élévateur à godets ou une bande transporteuse et de préférence le système de col de cygne décrit ci-après.

10 L'appareil peut aussi comprendre une extrudeuse destinée à recevoir les particules extraites et à les densifier.

L'invention concerne aussi un demi-produit de plomb, préparé par le procédé précité et contenant moins 15 de 0,2 % d'électrolyte sous forme d'inclusions.

Le procédé et l'appareil selon l'invention présentent tous les avantages des appareils dans lesquels le métal se détache automatiquement des cathodes. Le principal avantage est la suppression presque totale des manipulations des électrodes. Cette réduction de la manipulation 20 augmente le temps de service utile des électrolyseurs si bien que le nombre de cellules d'électrolyse peut être réduit, avec réduction correspondante des investissements.

En outre, grâce au rendement faradique très élevé assuré par l'invention, supérieur à 90 % et souvent à 95 %, les pertes d'énergie sont réduites.

On considère maintenant plus en détail les différents paramètres qui influent sur la mise en oeuvre du procédé, d'abord dans le cas où la solution de départ contient du fer sous forme chlorure, en plus du plomb. 30

La solution qui constitue l'électrolyte contient des chlorures de plomb, de métaux alcalins ou alcalino-terreux, de fer et éventuellement d'autres métaux, par exemple de zinc.

35 La solution de chlorure de plomb est avantageusement formée à partir d'un concentré de minerai sulfuré de plomb qui, en plus du plomb, contient de petites quantités de zinc, de cuivre, de fer, de calcium et de magné-

sium. Après purification, par exemple selon les techniques décrites dans les brevets français n° 2.323.766, 2.359.211 et 2.387.293 et dans la demande de brevet européen n° 0024987, la solution ne contient pratiquement plus que  
5 du plomb et du fer, les autres métaux étant en quantité négligeable. Lesdits brevets ou demande de brevet sont réputés faire partie de la présente description.

La quantité de plomb sous forme chlorure, présente dans l'électrolyte, est de préférence supérieure à 5  
10 grammes par litre mais elle ne dépasse pas de préférence 50 grammes par litre. Ces deux valeurs sont déterminées d'après les densités de courant utilisées au cours de l'électrolyse et les vitesses de circulation de l'électrolyte au voisinage des électrodes, afin que le rendement  
15 faradique et la capacité de production soient optimaux.

L'électrolyte contient aussi en forte concentration un chlorure alcalin ou alcalino-terreux. Le plus avantageux est le chlorure de sodium, pour des raisons de coût et de disponibilité. La quantité de ce chlorure en  
20 solution est avantageusement choisie de manière que la concentration en ion chlorure soit supérieure à 3 équivalent-grammes (c'est-à-dire dans le cas du chlorure de sodium à 200 grammes par litre environ), de préférence comprise entre 4 et 5 équivalent-grammes (c'est-à-dire pour  
25 le chlorure de sodium entre 230 et 300 grammes par litre). Le rôle de ce chlorure est d'augmenter la concentration des ions chlorure dans l'électrolyte, ce qui permet de solubiliser les métaux dont les complexes chlorurés sont solubles, et de réduire les pertes par effet Joule.

30 Dans le mode de réalisation considéré, l'électrolyte contient aussi du fer sous forme chlorure. En l'absence de fer, les ions chlorure s'oxydent à l'anode en chlore gazeux à un potentiel d'électrode de 1,2 V par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS). L'appareil  
35 doit comporter alors un système collecteur convenable. Lorsqu'il n'est pas souhaitable que du chlore se dégage, l'électrolyte contient avantageusement du fer si bien que, à l'anode, l'ion ferreux s'oxyde en ion ferrique à un po-

tentiel voisin de 0,6 V/ECS. Il est donc nécessaire que l'électrolyte contienne du fer sous forme de fer ferreux. Non seulement le chlore ne se dégage plus à l'anode, mais encore le rendement énergétique est nettement accru. En 5 outre, le chlorure ferrique formé à l'anode est récupéré et peut être utilisé à nouveau pour le traitement des minerais sulfurés de plomb et la transformation de la galène en soufre élémentaire et en chlorure de plomb.

La concentration du fer dans l'électrolyte, sous 10 forme chlorure, est de préférence comprise entre 20 et 60 grammes par litre, et avantageusement elle est de l'ordre de 40 grammes par litre. Il est important que cette concentration soit au moins égale à 20 grammes par litre dans l'anolyte, c'est-à-dire à proximité des anodes.

15 Le tableau I qui suit indique les principales caractéristiques de la composition de l'électrolyte.

TABLEAU I

| 20                                         | Plage utile | Conditions optimales |
|--------------------------------------------|-------------|----------------------|
| Acidité, pH                                | 1 - 2       | 1                    |
| Concentrations, g/l                        |             |                      |
| - chlorure de sodium                       | 230 - 300   | 250                  |
| 25                                         |             |                      |
| - fer ( $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$ ) |             |                      |
| sous forme chlorure                        | 20 - 60     | 40                   |
| - Plomb sous forme chlorure                | 5 - 50      | 15 - 25              |
| - Zinc sous forme chlorure                 | 0 - 20      |                      |
| - Fer ferreux sous forme                   |             |                      |
| 30                                         |             |                      |
| chlorure dans l'anolyte                    | > 20        | 20 - 30              |

La nature des électrodes utilisées et notamment des cathodes est importante pour la mise en oeuvre de l'invention. On constate en effet que de nombreuses matiè- 35 res sont trop "actives" c'est-à-dire forment des sites de nucléation en trop grand nombre. En conséquence, des particules de plomb commencent à se former à un trop grand nombre d'emplacements à la surface des cathodes et ne peu-

vent pas grossir individuellement. Pour cette raison, il est essentiel selon l'invention que la densité des sites de nucléation, dans les conditions d'électrolyse utilisées, soit suffisamment faible pour que les particules  
5 puissent atteindre une dimension d'au moins 100 micromètres sans se solidariser avec les particules adjacentes. De préférence, les particules gardent leur individualité jusqu'à ce qu'elles atteignent une dimension d'au moins 600 micromètres et de préférence un millimètre. Dans ces  
10 conditions, les particules ont individuellement une surface suffisamment grande pour que, lorsque l'électrolyte se déplace le long de la surface de la cathode, il exerce une force d'arrachement qui, en combinaison avec la force de pesanteur, suffit au détachement des particules lorsqu'el-  
15 les ont une dimension de quelques centaines de micromètres.

Cette densité de sites est importante selon l'invention car, si le nombre de sites est trop grand, les particules formées sont petites et nombreuses et, lors-  
20 qu'elles sont mises ultérieurement à l'air, elles s'oxydent facilement car elles forment une poudre pyrophorique. Au contraire, si la densité de sites de nucléations est trop faible, la capacité de production est réduite.

On constate qu'on obtient une densité convenable  
25 de sites de nucléation par utilisation de cathodes dont la surface est formée de titane lisse. On peut aussi utiliser des surfaces d'acier inoxydable ou de graphite. Bien entendu, on peut aussi utiliser d'autres matières, lorsque celles-ci ont la densité convenable de sites de nuclé-  
30 tion. Cette densité peut être obtenue par un traitement d'activation ou, le plus souvent, de désactivation selon des techniques connues de l'homme de l'art.

Les anodes peuvent être formées de graphite. Cependant, comme il est souhaitable que le transport de ma-  
35 tière soit favorisé, il est préférable que les anodes soient formées d'un métal déposé, par exemple de titane ruthénisé. Cependant, la nature de l'anode a beaucoup moins d'importance pour la mise en oeuvre du procédé de

l'invention que celle de la cathode.

L'obtention de rendements faradiques élevés nécessite la maîtrise du transport de fer ferrique formé à l'anode vers le catholyte. Le choix d'un diaphragme convenable, ayant une faible perméabilité, l'utilisation d'une densité élevée de courant et le maintien d'une différence de pressions hydrostatiques entre le catholyte et l'anolyte, cette différence de pression étant d'au moins 20 millimètres de colonne liquide, permettent d'éviter le passage du Fe III vers le catholyte. De cette manière, la totalité en pratique du débit d'alimentation de la cellule passe à travers le diaphragme. Celui-ci est avantageusement formé de fibres textiles chimiquement inertes dans l'électrolyte. Des matières qui conviennent sont le polyester revêtu d'une silicone, les fibres de verre téflonnées, et de préférence des fibres synthétiques à base de polymères fluorés.

Les phénomènes de transport de matières au cours de l'électrolyse ont une importance primordiale sur la morphologie des particules formées et sur le rendement faradique obtenu. On a déjà noté qu'il était avantageux que les anodes soient formées d'un métal déployé, permettant un bon transport des matières, par un effet analogue à celui des promoteurs de turbulences. Cependant, ce phénomène d'accentuation des turbulences n'est avantageusement utilisé qu'au niveau des anodes. Il est préférable, pour l'obtention de particules de morphologie convenable, que le courant d'électrolyte le long des cathodes soit de type laminaire ou au moins faiblement turbulent seulement, tout en assurant un renouvellement suffisant de l'électrolyte au niveau des cathodes. Il est en effet important que la concentration du plomb ne varie que faiblement dans tout l'électrolyte. L'obtention d'un écoulement laminaire ou faiblement turbulent au niveau de la cathode dépend non seulement de la nature de la surface des cathodes mais aussi de la vitesse du liquide le long des cathodes. Il est ainsi souhaitable, selon l'invention, que la vitesse linéaire du catholyte, parallèlement aux cathodes, soit

d'au moins 0,01 mètre par seconde et de préférence comprise entre 0,01 et 0,15 mètre par seconde. Au niveau des anodes, la vitesse de circulation de la solution qui peut être nulle, est de préférence d'au moins 0,01 mètre par seconde ; la valeur maximale peut être modérée, par exemple de 0,05 mètre par seconde, étant donné la forme des anodes qui favorisent la création de turbulences.

La température de l'électrolyte est avantageusement comprise entre 70 et 95°C, de préférence entre 70 et 90°C. Aucun chauffage n'est nécessaire car les pertes normales par effet Joule suffisent au maintien de la température dans la plage précitée.

La mise en oeuvre du procédé de l'invention permet l'utilisation de densités de courant très élevées. Elles peuvent être comprises entre 500 et 1 500 A/m<sup>2</sup>. De préférence, elles sont comprises entre 700 et 1 000 A/m<sup>2</sup>.

Le tableau II résume les diverses conditions précitées.

TABLEAU II

20

25

30

|                                     | Plage utile | Conditions optimales |
|-------------------------------------|-------------|----------------------|
| Température °C                      | 70 - 95     | 70 - 90              |
| Vitesse linéaire de circulation m/s |             |                      |
| - à l'anode                         | > 0,01      | 0,01 - 0,05          |
| - à la cathode                      | > 0,01      | 0,01 - 0,15          |
| Densité de courant A/m <sup>2</sup> | 500 - 1500  | 700 - 1000           |

Il est souhaitable, lors de la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, que l'électrolyse commence à une faible densité de courant, inférieure aux valeurs indiquées précédemment, et croisse progressivement jusqu'à la valeur choisie, comprise dans la plage précitée. En effet, lorsque la solution contient du chlorure ferreux, le fer peut se déposer en même temps que le plomb, sur les cathodes, lorsque la densité de courant est initialement

très élevée. Le métal adhère alors sur toute la surface des cathodes, si bien que celles-ci ne possèdent plus une densité convenable de sites de nucléation.

Lorsque l'électrolyte ne contient pratiquement pas de chlorure de fer, l'utilisation initiale d'une densité élevée de courant peut provoquer le dégagement d'hydrogène dont les bulles ont tendance à s'accrocher aux particules métalliques si bien que celles-ci, au lieu de tomber au fond de la cellule d'électrolyse, ont tendance à flotter.

La période pendant laquelle la densité de courant augmente progressivement ou par paliers, jusqu'à la valeur finale voulue, est avantageusement de quelques heures.

Comme indiqué précédemment, on a vu qu'il était souhaitable que le produit obtenu soit sous forme de particules individuelles ayant une dimension de quelques centaines de micromètres, par exemple de 300 à 600 micromètres. Leur forme peut être ramifiée et relativement aplatie, mais leur surface est relativement faible pour leur volume. C'est cette caractéristique qui donne aux particules formées leur caractère non pyrophore.

Les particules sont formées de plomb très pur. Par exemple, les métaux tels que le zinc, le cuivre, le cadmium, le magnésium, etc... sont présents en quantité inférieure à 1 ppm en poids. La quantité de fer est inférieure à quelques ppm en poids. Il s'agit donc de plomb qui ne nécessite ultérieurement aucun affinage pour la plupart des applications. Les exemples qui suivent donnent la pureté du plomb obtenu dans différentes conditions.

Un paramètre important pour la mise en oeuvre d'une électrolyse est le rendement faradique obtenu puisque celui-ci indique l'importance des pertes électriques. Selon l'invention, ce rendement faradique est au moins égal à 90 % et il atteint et dépasse en général 95 %. Bien entendu, ces rendements ne sont obtenus que lorsque les différents paramètres ont les valeurs voulues, correspondant par exemple aux tableaux précités I et II.

Les particules de plomb qui se déposent au fond de la cellule sont ensuite extraites, à l'aide d'un mécanisme convenable, comme indiqué dans la suite du présent mémoire en référence à un appareil destiné à la mise en oeuvre du procédé selon l'invention. Les particules de plomb, lorsqu'elles sont retirées, sont associées à de l'électrolyte occlus, présent en quantité comprise entre 20 et 30 % en poids environ. Il est donc souhaitable que la matière subisse un compactage ou un laminage. Il est en particulier souhaitable que les particules soient densifiées par extrusion, dans une presse à pistons ou à rouleaux, exerçant des pressions supérieures à environ 70 MPa. La filtration du produit est peu souhaitable étant donné que les plus petites particules risquent de s'oxyder partiellement à l'air.

Lorsque les particules sont prélevées au fond de la cuve, elles présentent une densité apparente de l'ordre de 1,5 à 2,0. Après extrusion, cette densité dépasse 10,5. Le demi-produit de plomb obtenu, par exemple sous forme d'un feuillard, est stable vis-à-vis de l'oxydation à l'air. Il peut être utilisé tel quel dans certaines applications.

Dans une variante, le plomb peut subir une fusion en présence de soude, selon une technique bien connue.

La description qui précède concerne l'électrolyse d'une solution concentrant du chlorure ferreux. Cette caractéristique n'est pas indispensable. Lorsque le procédé est mis en oeuvre sans chlorure ferreux dans l'électrolyte, il se dégage du chlore au niveau des anodes. L'appareil utilisé doit donc comporter un système collecteur de chlore. De tels systèmes sont bien connus dans les industries électrochimiques et on ne les décrit donc pas en détail.

La densité de courant peut alors avoir une valeur accrue, comprise entre 800 et 2 000 A/m<sup>2</sup>, de préférence entre 800 et 1 200 A/m<sup>2</sup>.

Le pH de l'électrolyte est à une valeur d'équi-

libre comprise entre 1,2 et 1,7, à une température de 70 à 80°C. Ce pH dépend de la concentration des ions sulfate et de la densité de courant. Toutefois, il peut être avantageux de travailler à un pH compris entre 2 et 3 de manière à éviter les réactions d'électrolyse du proton pour donner de l'hydrogène. Dans ce cas, il faut alors prévoir un système de régulation du pH par addition d'une base qui est de préférence choisie de manière à ne pas ajouter dans les électrolytes des ions étrangers. On utiliserait de préférence les composés basiques du sodium (soude, carbonate de soude, voire composés basiques du plomb, hydroxyde de plomb, litharge, carbonate basique de plomb, etc...).

Par ailleurs, les différents paramètres considérés précédemment doivent avoir sensiblement les mêmes valeurs. On ne les décrit donc pas à nouveau en détail.

Bien qu'on ait décrit le procédé en référence au dépôt de plomb, il n'est pas limité à ce seul métal. En effet, le procédé permet aussi la formation de particules de cuivre, dans des conditions similaires et ce notamment à partir de chlorure cuivreux.

Un autre objet de la présente invention est de fournir un dispositif comportant de très nombreux couples anodes-cathodes placés de manière non isopotentielle. En effet, le procédé qui vient d'être exposé ci-dessus implique que l'utilisation de nombreuses pompes pour la recirculation. Ces nombreuses pompes conduisent à des frais d'investissement qui peuvent être importants. C'est pourquoi on a cherché à mettre au point un dispositif d'électrolyse qui permette de réduire le nombre de pompes de recirculation d'électrolyte et qui d'une manière générale réduise de façon importante les frais d'investissement des dispositifs d'électrolyse.

Il s'agit de dispositifs non isopotentiels dérivés de ceux dont la mise en oeuvre a déjà été réalisée pour l'électro-raffinage du cuivre en milieu sulfate. On peut se reporter à "Mining Annual Review" 1982, page 282 ainsi qu'à l'article "Technologically advanced smelter incorporates latest design concepts", Journal of Metals,

July 1978, pages 16 - 26.

La cuve électrolytique ci-dessus, communément appelée "cuve-piscine", est équipée d'une série de rangées sensiblement parallèles entre elles de cellules électroly-  
5 tiques. Chaque cellule est constituée du couple formé par une surface anodique et une surface cathodique. Chaque anode et chaque cathode, sauf à l'extrémité de chaque rangée, appartiennent à deux cellules. Dans une même rangée toutes les cellules sont montées en parallèle, en peigne  
10 (ou en rateau), c'est-à-dire que toutes les anodes d'une même rangée sont à un même potentiel cependant que toutes les cathodes d'une même rangée sont également à un même potentiel. Les rangées de ladite cuve électrolytique-piscine sont montées en série électrique ; il y a donc un  
15 gradient de potentiel dans la cuve-piscine.

Une telle technologie toutefois ne peut être utilisée pour l'électro-raffinage du cuivre qu'en raison de la très faible différence de potentiel entre anode et cathode, de l'ordre de 0,25 volt, et même ainsi, il est  
20 nécessaire que la distance séparant deux rangées d'électrodes soit de 0,5 mètre environ, faute de quoi les pertes énergétiques dues au courant parasite et/ou de fuite de cellule à cellule deviennent considérables.

C'est pourquoi ces dispositifs décrits dans les  
25 articles ci-dessus devaient être profondément modifiés pour être adaptés au procédé selon la présente invention afin de minimiser les courants de fuite et les différentes pertes énergétiques provoquées par ces courants de fuite.

Selon l'invention, il a été constaté que lorsque  
30 l'on reliait les cathodes de deux rangées différentes situées dans un même plan par des cloisons isolantes en matériau non conducteur et lorsque l'on constituait des "chenaux anodiques" en reliant les boîtes anodiques entre elles au moyen de matériau non conducteur de manière à  
35 isoler l'anolyte du catholyte, il est possible de réaliser ces dispositifs non équipotentiels sans que les pertes énergétiques deviennent trop grandes dès lors que la distance séparant deux rangées d'électrodes était comprise en-

tre 0,8 et 2 mètres et de préférence entre 1 et 1,5 mètres. Ces cloisons isolantes présentent sensiblement la même hauteur que les électrodes.

Il convient ici de noter que les fortes densités  
5 de courant permettent de diminuer de manière importante la proportion des courants parasites ou de fuite. Toutefois, lors de la mise en oeuvre de tels dispositifs, on a constaté des phénomènes susceptibles d'altérer la qualité des électrodes car la densité de courant cessait d'être homo-  
10 gène sur toute la surface des électrodes. Cette inhomogénéité conduit à des phénomènes de surtension sur les bords des cathodes, ce qui se traduit par des réactions parasites telles que par exemple dégagement d'hydrogène et dépôt de fer, ce qui conduit à modifier les structures des ca-  
15 thodes dont il a été écrit plus haut combien elles étaient importantes pour le procédé selon la présente invention.

C'est pourquoi une étude a été nécessaire pour pallier ces phénomènes nuisibles lors de la réalisation de ce dispositif non isopotential. Cette étude a montré qu'il  
20 était possible d'éliminer ou à tout le moins de pallier le phénomène en décalant les anodes par rapport aux cathodes d'une distance comprise entre 5 et 20 centimètres, de préférence aux alentours de 20 centimètres, ce décalage étant réalisé dans le sens des potentiels décroissants dans la  
25 cuve d'électrolyse.

Ces conditions, ainsi que cela est décrit dans les exemples 6 et 7, permettent d'obtenir d'excellents résultats.

Ainsi, le présent dispositif, que l'on peut ap-  
30 peler "cuve-canal", en vue de mettre en oeuvre l'invention est constitué par une série de rangées d'anodes et de cathodes montées en parallèles, les anodes de chaque rangée étant alors décalées parallèlement à elles-mêmes d'une valeur comprise entre 5 et 20 centimètres dans le sens des  
35 potentiels décroissants dans la cuve d'électrolyse, la distance entre deux rangées étant comprise entre 0,8 et 2 mètres.

Les cathodes des rangées différentes et situées

sur un même plan sont réunies entre elles par des cloisons réalisées en matériau isolant de manière à limiter les courants parasites ou de fuite. Quoique cela soit moins important, les anodes des rangées différentes et situées  
5 dans un même chenal anodique peuvent être réunies entre elles par des cloisons réalisées en matériau isolant de manière à limiter les courants parasites et/ou de fuite.

L'ensemble forme une juxtaposition de chenaux parallèles entre eux et perpendiculaires aux rangées  
10 d'électrodes. Des systèmes de pompes semblables à ceux qui sont décrits dans la présente demande impose une circulation du catholyte et de l'anolyte, cependant qu'entre chaque cathode et chaque anode on retrouve le diaphragme qui a été évoqué lors de la description du procédé.

15 Il va de soi qu'un tel dispositif peut être utilisé non seulement pour la mise en oeuvre de la présente invention mais aussi dans tout dispositif d'électrolyse dans lequel on désire réaliser une circulation forcée des électrolytes.

20 On considère maintenant plus précisément les caractéristiques d'un appareil destiné à la mise en oeuvre du procédé de l'invention. On ne considère pas à nouveau les caractéristiques des cathodes et des anodes qui ont déjà été précisées. L'appareil peut être de type monopolaire ou bipolaire. Le montage bipolaire présente des  
25 avantages car il réduit les pertes d'énergie (par réduction des chutes ohmiques dans les électrodes et les structures afférentes), il réduit le coût des électrodes puisque celles-ci ont un double rôle, et il simplifie le montage des ensembles d'électrodes, tout en permettant l'ob-  
30 tention d'un meilleur rendement énergétique. Ce montage avantageux pose cependant certains problèmes de configuration aux extrémités des électrodes, notamment pour éviter des courants de fuite, comme le savent les hommes du mé-  
35 tier.

La figure 1 est un schéma d'un exemple d'appareil pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

Sur les figures, la référence 1 désigne une cuve

d'électrolyse contenant une boîte anodique 2. Le diaphragme est schématiquement repéré par la référence 3.

Le circuit de circulation de catholyte comporte un réservoir 4 et une pompe 5 de circulation. Le catholyte 5 circule parallèlement au plan des cathodes qui sont montées dans la cuve 1.

Le circuit d'anolyte comprend un réservoir 6 et une pompe 7 qui fait circuler l'anolyte.

La référence 8 désigne une pompe destinée à extraire une partie de l'anolyte qui s'est concentré en chlorure ferrique et convient au traitement de minerais sulfurés de plomb. La référence 9 désigne la solution d'alimentation qui redonne au catholyte la composition convenable dans le réservoir 4. Les particules qui se détachent des cathodes tombent au fond de la cellule et sont reprises par une vis sans fin 10 montée sur un arbre 11 entraîné en rotation par un moteur 12. Les particules arrivant à l'extrémité de la vis parviennent à une recette 13 et sont ensuite traitées comme décrit précédemment.

20 Dans l'appareil schématiquement représenté sur la figure unique, la nature des électrodes et leur montage sont tels que décrits précédemment. Le diaphragme et les anodes ont aussi des propriétés indiqués précédemment. Lorsque la solution ne contient pas de chlorure ferreux, 25 un capot collecteur doit être monté au-dessus des anodes afin qu'il recueille le chlore qui se dégage.

Le réglage du déversoir permet de maintenir une différence de niveau entre le catholyte et l'anolyte, comme indiqué précédemment. Les débits des pompes 5 et 7 sont 30 réglés de manière que les vitesses de l'anolyte et du catholyte, le long des anodes et des cathodes, aient les valeurs indiquées précédemment, c'est-à-dire au moins égales à 0,01 mètre par seconde. Le débit qui traverse le diaphragme est pratiquement égal au débit de la solution 35 d'alimentation. De cette manière, le fer ferrique ne peut pratiquement pas passer dans le catholyte. Le complément des débits de solution d'alimentation transite par débordement du réservoir du catholyte 4 vers le réservoir

d'anolyte 6.

La cellule a de préférence un fond trapézoïdal ou arrondi de façon que les particules qui tombent soient guidées vers la vis sans fin.

5 Bien qu'on ait représenté une vis sans fin entraînée par un moteur, d'autres mécanismes conviennent. Par exemple, des élévateurs à godets ou des bandes transporteuses peuvent aussi être avantageusement utilisés. Le produit peut aussi passer dans une extrudeuse qui lui fait  
10 subir une densification préalable, jusqu'à une densité apparente de 3 à 6. L'extrudeuse peut être munie d'une filière suffisamment longue pour qu'elle assure l'étanchéité au liquide.

Selon une mise en oeuvre préférée de l'inven-  
15 tion, on récupère les particules métalliques formées à l'aide d'un col de cygne fonctionnant en discontinu. Dans ce cas, on donne au fond de la cellule une forme de type pyramidal afin de diriger les particules de plomb vers un col de cygne qui remonte verticalement le long de la cel-  
20 lule. Le niveau liquide dans le col de cygne est en équilibre hydrostatique avec celui de la cellule d'électrolyse, c'est-à-dire que le point de rejet du col de cygne est situé de 2 à 20 centimètres au-dessus du niveau de la surface du catholyte : les agrégats de plomb s'accumulent  
25 dans la partie inférieure du col de cygne, constituant un véritable bouchon ; par intermittance un ou plusieurs éjecteurs, qui peuvent être réalisés par des ajutages, sont alimentés par du catholyte sans solide à un débit suffisant pour créer un effet de succion en fond de cellu-  
30 le et pour atteindre une vitesse linéaire d'écoulement du liquide dans le col de cygne d'au moins 0,5 mètre par seconde. Le plomb est entraîné et récupéré après séparation du liquide dans un système approprié qui est déconnecté hydrauliquement de la cellule d'électrolyse.

35 On peut aussi entraîner les agglomérats de plomb par entraînement à l'air (air-lift). Le ou les éjecteurs sont disposés sous le col de cygne aux endroits appropriés connus de l'homme de l'art pour obtenir un bon effet de

"succion" ou d'"air-lift".

Les exemples de réalisation de la présente invention, non limitatifs, suivants ont pour but de mettre les spécialistes à même de déterminer aisément les conditions opératoires qu'il convient d'utiliser dans chaque cas particulier.

#### Exemple 1

On traite par une solution de chlorure ferrique et de sodium une matière première sulfurée constituée par un concentré de galène, contenant 75,5 % de plomb, 0,70 % de zinc, 0,85 % de cuivre, 1,40 % de fer, 1,0 % de calcium et 0,6 % de magnésium.

Après purification, la solution d'alimentation de l'électrolyseur et l'électrolyte ont les compositions suivantes :

| Eléments                | Na<br>g/l | Pb<br>g/l | Fe<br>g/l | Cu<br>mg/l | Ag<br>mg/l | Ni<br>mg/l |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| Solution d'alimentation | 100       | 47        | 35        | <0,2       | <0,1       | <0,5       |
| Electrolyte             | 100       | 20        | 35        | <0,2       | <0,1       | <0,5       |

L'électrolyse est effectuée dans une installation du type représenté sur la figure ; la vitesse de circulation du catholyte est de 0,06 mètre par seconde et celle de l'anolyte de 0,01 mètre par seconde. Les cathodes sont formées de titane lisse. La densité de courant, en régime permanent, est de 550 A/m<sup>2</sup>. La distance séparant les électrodes est de 70 millimètres.

On constate que le plomb obtenu est sous forme de particules ayant une longueur de l'ordre de 300 à 600 micromètres et n'adhère pas aux cathodes. Le rendement faradique observé est de 95 %, et le rendement énergétique de 0,57 kWh par kilo de plomb.

La pureté du plomb obtenu d'une part sous forme simplement laminée et d'autre part sous forme d'un lingot est la suivante :

| Eléments (ppm) | Na  | Fe  | Cl <sup>-</sup> | Cu | Ag | Ni  | Cd | As  | Sn  | Bi |
|----------------|-----|-----|-----------------|----|----|-----|----|-----|-----|----|
| Laminé         | 120 | 159 | <2000           | <2 | <2 | 7,0 |    |     |     |    |
| Lingot         | <10 | <5  | <30             | 2  | <5 | 7,0 | <5 | <15 | <20 | <5 |

Exemple 2

On utilise la même installation et un électrolyte de même composition que dans l'exemple 1. La vitesse de circulation du catholyte est de 0,10 mètre par seconde et celle de l'anolyte de 0,02 mètre par seconde. La densité de courant utilisée est de 850 A/m<sup>2</sup> et la distance entre les électrodes est la même que dans l'exemple 1.

Le plomb produit est analogue à celui décrit dans l'exemple 1. Le rendement énergétique de l'électrolyse est de 0,74 kWh par kilo.

Exemple 3

On utilise une installation analogue à celle de l'exemple 1. Les cathodes sont formées de titane lisse et les anodes de titane déployé recouvert d'oxyde de ruthénium. La distance qui les sépare est égale à 70 millimètres. Les anodes sont disposées dans une boîte anodique dans laquelle l'anolyte ne circule pas. La différence de pressions entre l'anolyte et le catholyte est de 20 millimètres de colonne d'eau. L'installation est destinée à permettre la récupération du chlore.

Dans cet exemple, la teneur en plomb de l'électrolyte est maintenue par introduction continue de chlorure de plomb cristallisé. Les cristaux contiennent les impuretés suivantes, exprimées en grammes par tonne :

|            |          |          |
|------------|----------|----------|
| Fe : 15    | Ni : 1   | Mg : 4,4 |
| Na : 10-50 | Zn : 4,0 | Ca : 5,0 |
| Cu : 2,5   | Cd : 5   |          |
| Ag : 1     | S : 40   |          |

Les conditions d'électrolyse sont les suivantes :

densité de courant : 1 000 A/m<sup>2</sup>  
température : 75°C

vitesse linéaire du catholyte : 0,04 mètre par seconde.

Le rendement énergétique de l'électrolyse est de 1 kWh par kilo de plomb. Les particules de plomb forment une poudre de densité apparente comprise entre 1,5 et 2,5 et contiennent 20 à 30 % en poids d'électrolyte occlus. Après densification au laminoir, cet électrolyte est extrait de la poudre.

Le tableau qui suit indique non seulement la composition de l'électrolyte mais aussi la pureté des produits obtenus, d'une part après laminage et d'autre part après mise en forme d'un lingot.

|    |                 | Electrolyte<br>mg/l | Pb laminé<br>g/t | Lingot de Pb<br>g/t |
|----|-----------------|---------------------|------------------|---------------------|
| 15 | Na              | 98 000              | 100              | < 30                |
|    | SO <sub>4</sub> | 10                  | -                | -                   |
|    | Mg              | 14                  | < 1              | < 1                 |
|    | Ca              | 40                  | < 1              | < 1                 |
| 20 | Cd              | < 0,5               | < 2              | < 2                 |
|    | Cu              | 0,7                 | < 1              | < 1                 |
|    | Zn              | 8                   | < 2              | < 2                 |
|    | Fe              | 16                  | ≈ 3              | 3-10                |
|    | Ag              | < 0,5               | -                | -                   |
| 25 | Ni              | 0,7                 | ≈ 1              | 1-3                 |

#### Exemple 4

Les conditions opératoires sont identiques à celles de l'exemple 3, mais l'électrolyte contient 10 grammes par litre de sulfate. A cette concentration, l'électrolyse n'est pas perturbée par les ions sulfate et le rendement énergétique reste sensiblement égal à 1 kWh par kilo de plomb déposé.

Les particules de plomb obtenues ont une même pureté et un même taux d'électrolyte occlus que dans l'exemple 3.

#### Exemple 5

On utilise des conditions opératoires identiques

à celle de l'exemple 4, mais on porte la densité de courant à 1 500 A/m<sup>2</sup>

Le rendement énergétique atteint 1,24 kWh par kilo de plomb déposé. La pureté des particules de plomb obtenues et les caractéristiques avant densification restent les mêmes que dans l'exemple précédent.

Exemple 6 : Montage d'électrodes de même nature de série électrique dans la même cuve

Dans une cellule d'électrolyse de laboratoire de 2 mètres de long, 0,15 mètre de haut et 0,03 mètre de large, on a évalué l'importance des courants de fuite entre deux cellules. Chaque cellule est constituée d'une anode et d'une cathode. On a choisi l'électrolyse du sulfate de cuivre pour faciliter les mesures qui portent essentiellement sur l'évolution des courants de fuite et la répartition de la densité de courant à la surface des cathodes. En effet, en milieu sulfate, les dépôts de cuivre sont compacts et le rendement faradique des dépôts très voisin de l'unité dans une plage de densité de courant de 200 à 300 ampères par mètre carré. Dans ces conditions, il est possible, en découpant le dépôt en bandes d'égale largeur, de déterminer à partir du poids de chacune, la densité de courant moyenne d'électrolyse sur chaque élément de surface et de connaître ainsi le profil de répartition de la densité de courant moyenne à la surface des cathodes.

La figure 2 représente le dispositif expérimental utilisé. La solution de sulfate de cuivre est maintenue en circulation entre le réservoir 4, chauffé 5 et la cuve d'électrolyse type chenal 1 par la pompe centrifuge 6. Chaque cellule 2 est constituée d'une anode en plomb et d'une cathode en acier inoxydable, espacées de 1,6 centimètres. Dans la cuve 1, une, deux ou trois cellules 2 peuvent être montées en série électrique et l'écartement L entre chaque cellule peut varier.

Dans la figure 3, le schéma représente principalement les connections électriques entre les anodes 7 et les cathodes 8. Chaque cellule 2 est reliée extérieurement par un conducteur 9. Entre chaque cellule 2 il existe un

courant de fuite  $I_F$  qui diminue le rendement énergétique global de l'électrolyseur et qui perturbe la répartition de la densité de courant sur les bords des électrodes, principalement entre l'anode d'une cellule et la cathode 5 de la cellule voisine.

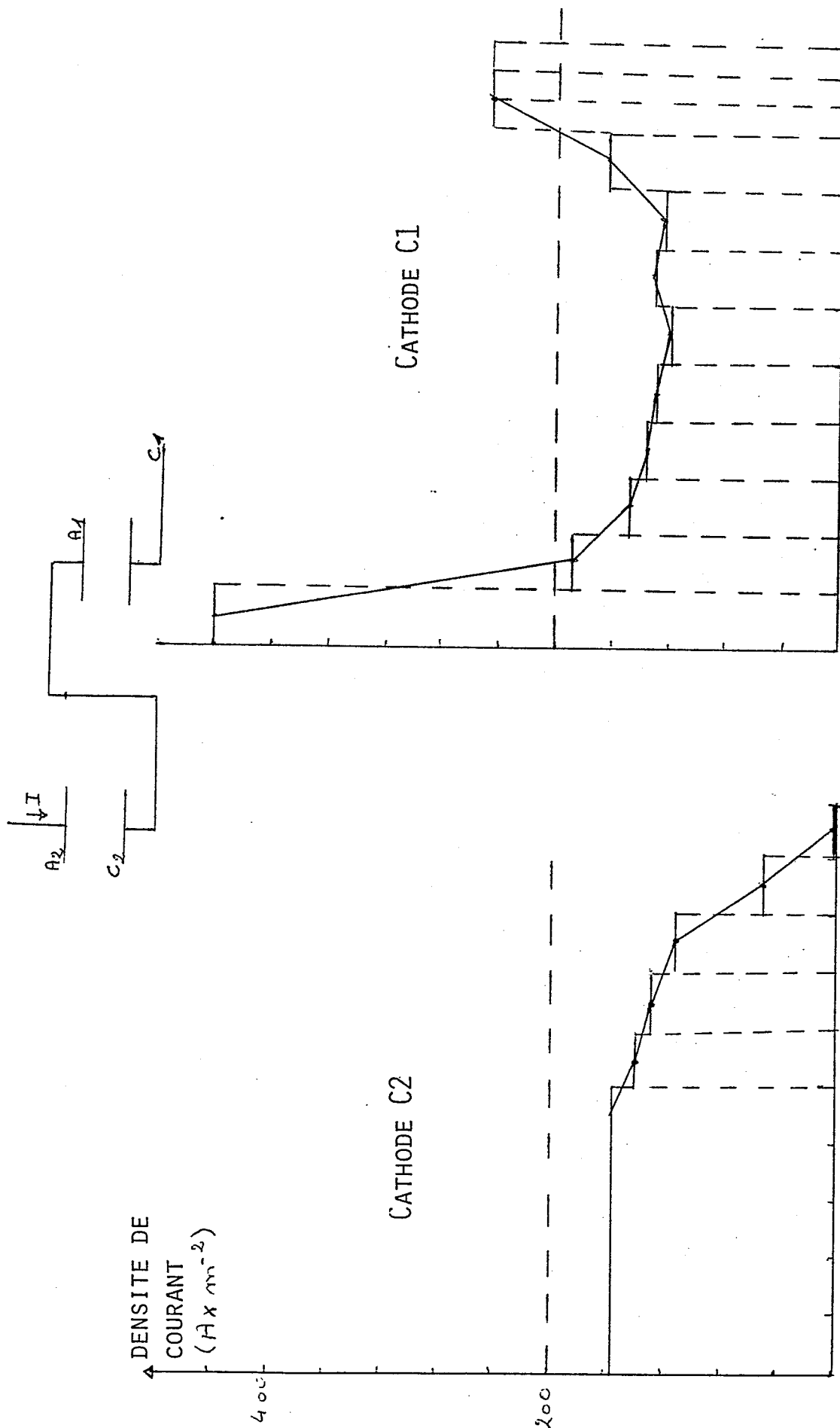
Dans le tableau suivant on trouve les principaux résultats obtenus avec un électrolyte contenant 40 grammes par litre de cuivre et 165 grammes par litre d'acide sulfurique. Toutes les expériences ont été conduites à une température de 40°C pendant 15 à 20 heures.

| Essai | Distance<br>entre<br>cellule<br>L (m) | Intensité<br>(A) | Quantité<br>d'électricité<br>Cb | Courant<br>de fuite<br>$I_F$ (A) |
|-------|---------------------------------------|------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| 15    |                                       |                  |                                 |                                  |
| 1     | 0,25                                  | 1                | 54 374                          | 0,66                             |
| 2     | 0,50                                  | 1                | 23 190                          | 0,38                             |
| 3     | 0,75                                  | 1                | 58 951                          | 0,32                             |
| 20    |                                       |                  |                                 |                                  |
| 4     | 0,55                                  | 1                | 60 543                          | 0,19                             |
| 5     | 0,55                                  | 1,5              | 29 980                          | 0,22                             |

A petite échelle les courants de fuite sont une valeur relative importante vis-à-vis de l'intensité du courant fournie par le redresseur 3. Cette importance relative sera considérablement atténuée à plus grande échelle.

Le graphique ci-après donne à titre d'exemple le profil de densité moyenne obtenu sur les cathodes 8 pour l'essai 2.

0094308



Exemple 7

La surdensité de courant sur les bords des cathodes n'est pas acceptable en raison de l'accroissement de la surtension locale d'électrode qui risque de provoquer 5 l'apparition de réactions parasites.

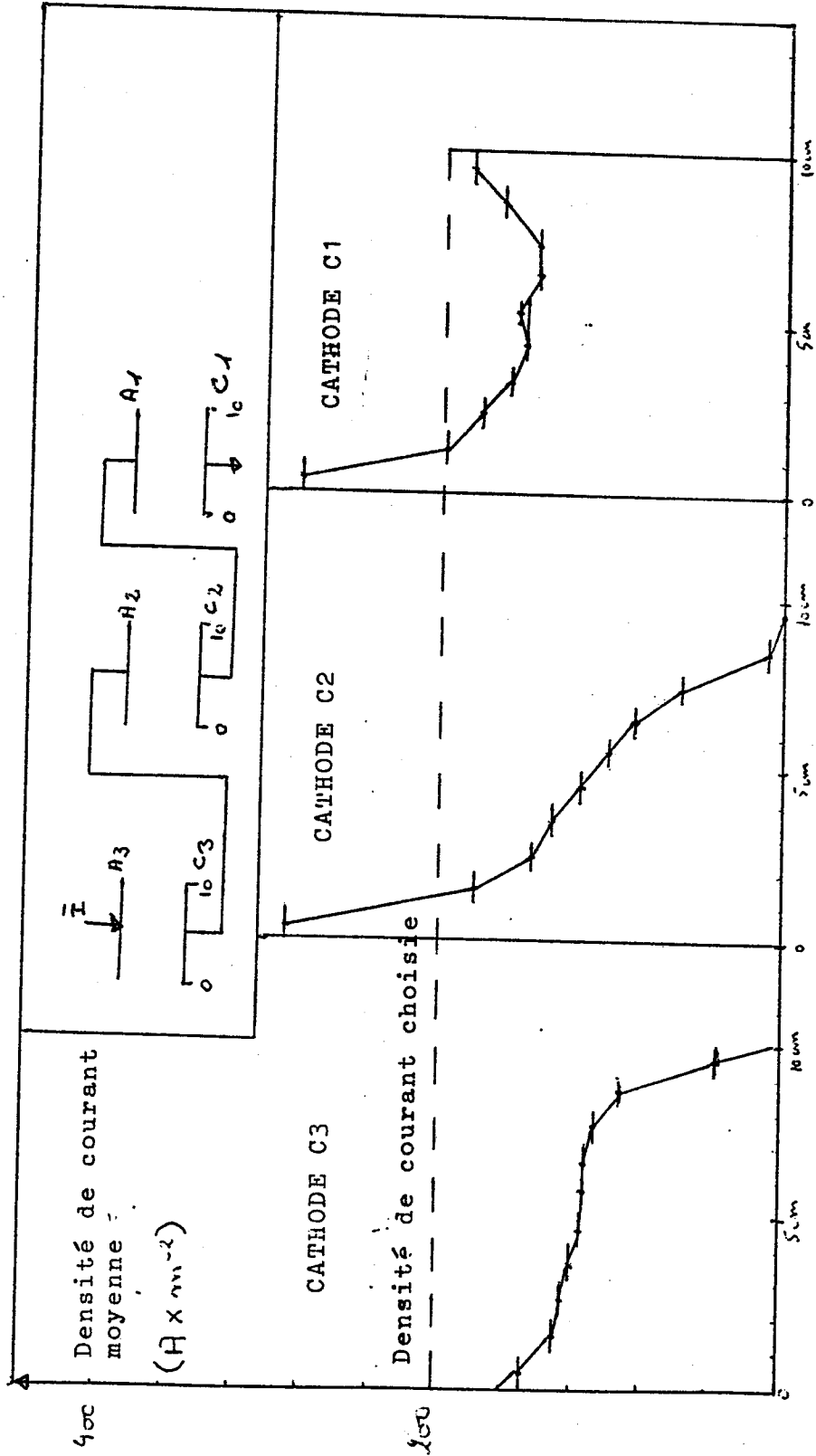
On a palié cet inconvénient majeur en décalant les axes verticaux des anodes et des cathodes de chaque cellule et en imposant une intensité calculée en tenant compte de la densité de courant choisie et des surfaces 10 d'électrode en regard. L'objectif est de pouvoir assurer une densité de courant vraie à la surface des cathodes, inférieure à la densité de courant choisie.

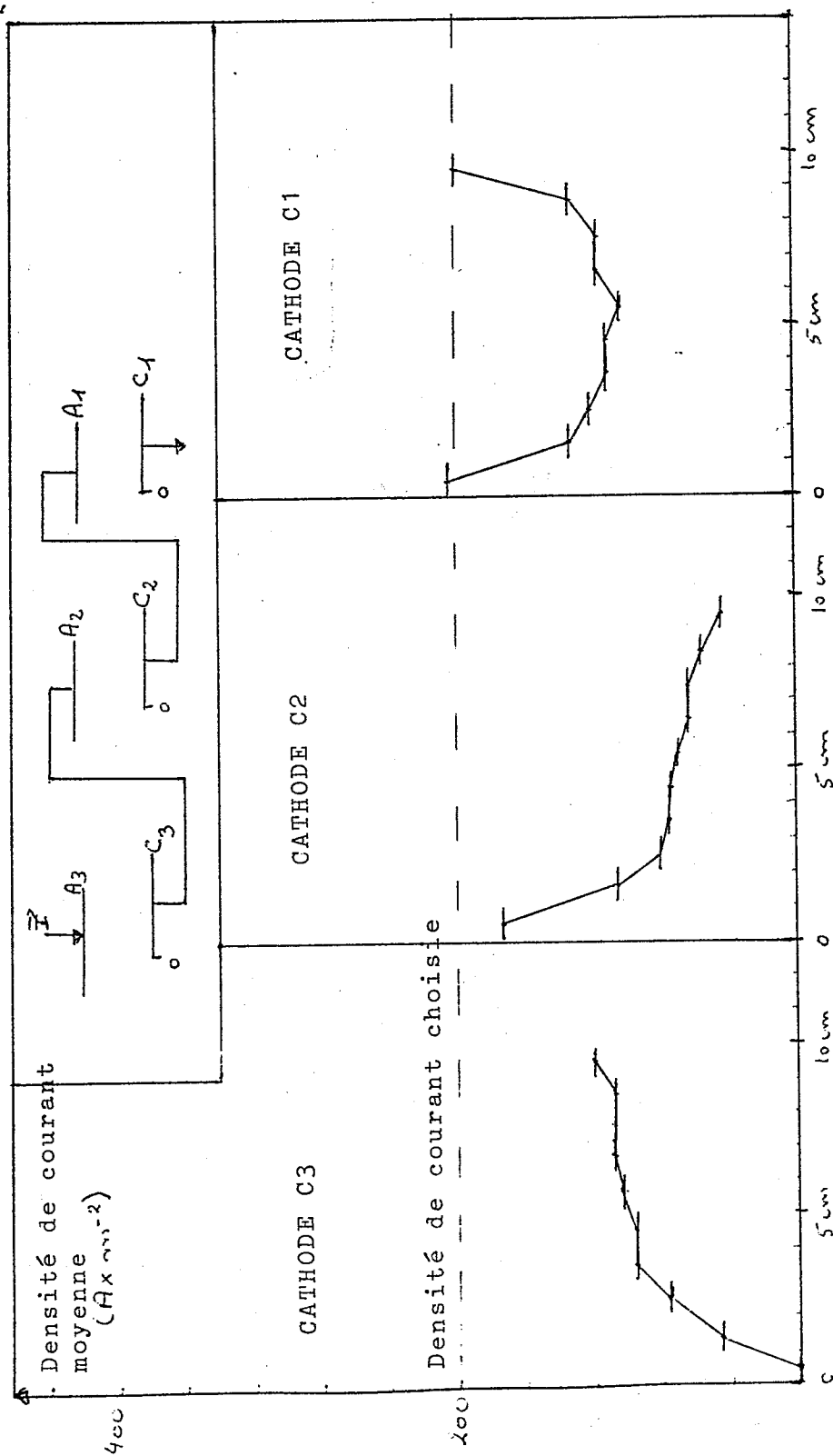
Ce type de montage a été expérimenté avec le dispositif expérimental décrit précédemment. Dans le 15 tableau suivant on a fait figurer les résultats comparatifs entre deux montages électriques de trois cellules espacées de 0,63 mètre, l'un avec les électrodes décalées et l'autre avec les électrodes non décalées dans chaque cellule.

20 Les figures suivantes représentent les profils de répartition de la densité de courant vraie pour les cathodes avec ou sans décalage.

| 25 | Essai | Nombre de cellules | Espace entre 2 cellules L (m) | Surface d'électrode en regard dm <sup>2</sup> | Décalage (mm) | Intensité (A) | Courant de fuite (A) |      |
|----|-------|--------------------|-------------------------------|-----------------------------------------------|---------------|---------------|----------------------|------|
|    |       |                    |                               |                                               |               |               | IF1                  | IF2  |
| 30 | 6     | 3                  | 0,63                          | 0,72                                          | 0             | 1,44          | 0,49                 | 0,48 |
|    | 7     | 3                  | 0,63                          | 0,54                                          | 25            | 1,08          | 0,49                 | 0,46 |

0094308





REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'un métal par électrolyse dans une cellule à diaphragme, du type qui comprend :
  - la formation d'un électrolyte contenant un chlorure du métal à préparer et au moins un chlorure d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, et
  - la circulation de l'électrolyte entre les électrodes, parallèlement à la surface d'une cathode, caractérisé en ce que :
    - la surface de cathode est disposée en direction sensiblement verticale et a une densité suffisamment faible de sites de nucléation pour que les particules métalliques qui se forment à partir de ces sites gardent leur individualité vis-à-vis des particules adjacentes, jusqu'à ce qu'elles atteignent une dimension d'au moins 100 micromètres environ,
    - l'écoulement de l'électrolyte le long de la surface de cathode est de type laminaire ou faiblement turbulent,
    - si bien que, sous l'action de leur poids et des forces de traînée exercées par le courant d'électrolyte, les particules de métal se détachent et tombent dans l'électrolyte, et
    - le procédé comprend le prélèvement des particules métalliques rassemblées au fond de la cellule.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le métal à préparer est le plomb.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le plomb est présent dans l'électrolyte sous forme de chlorure en quantité comprise entre environ 5 et 50 grammes par litre, de préférence entre environ 15 et 25 grammes par litre.
4. Procédé selon l'une des revendications 2 et 3, caractérisé en ce que la surface de la cathode est formée de titane, d'acier inoxydable ou de graphite.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que l'électrolyte contient en outre du fer sous forme de chlorure, essentiellement de

chlorure ferreux.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la concentration du fer sous forme de chlorure dans l'électrolyte est comprise entre 20 et 60 grammes par litre.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la concentration en au moins un chlorure de métal alcalin ou alcalino-terreux est comprise entre 4 et 5 équivalent-grammes par litre.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit chlorure de métal alcalin ou alcalino-terreux est le chlorure de sodium.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la densité du courant électrique d'électrolyte est comprise entre 500 et 1 500 A/m<sup>2</sup> et de préférence entre 700 et 1 000 A/m<sup>2</sup>.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il comprend l'augmentation progressive ou par paliers de la densité de courant jusqu'à une valeur de régime permanent.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'électrolyte circule le long de la surface cathodique avec une vitesse comprise entre 0,01 et 0,15 mètre par seconde.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le prélèvement des particules rassemblées au fond de la cellule comprend le transport des particules hors de la cellule et leur densification par compression.

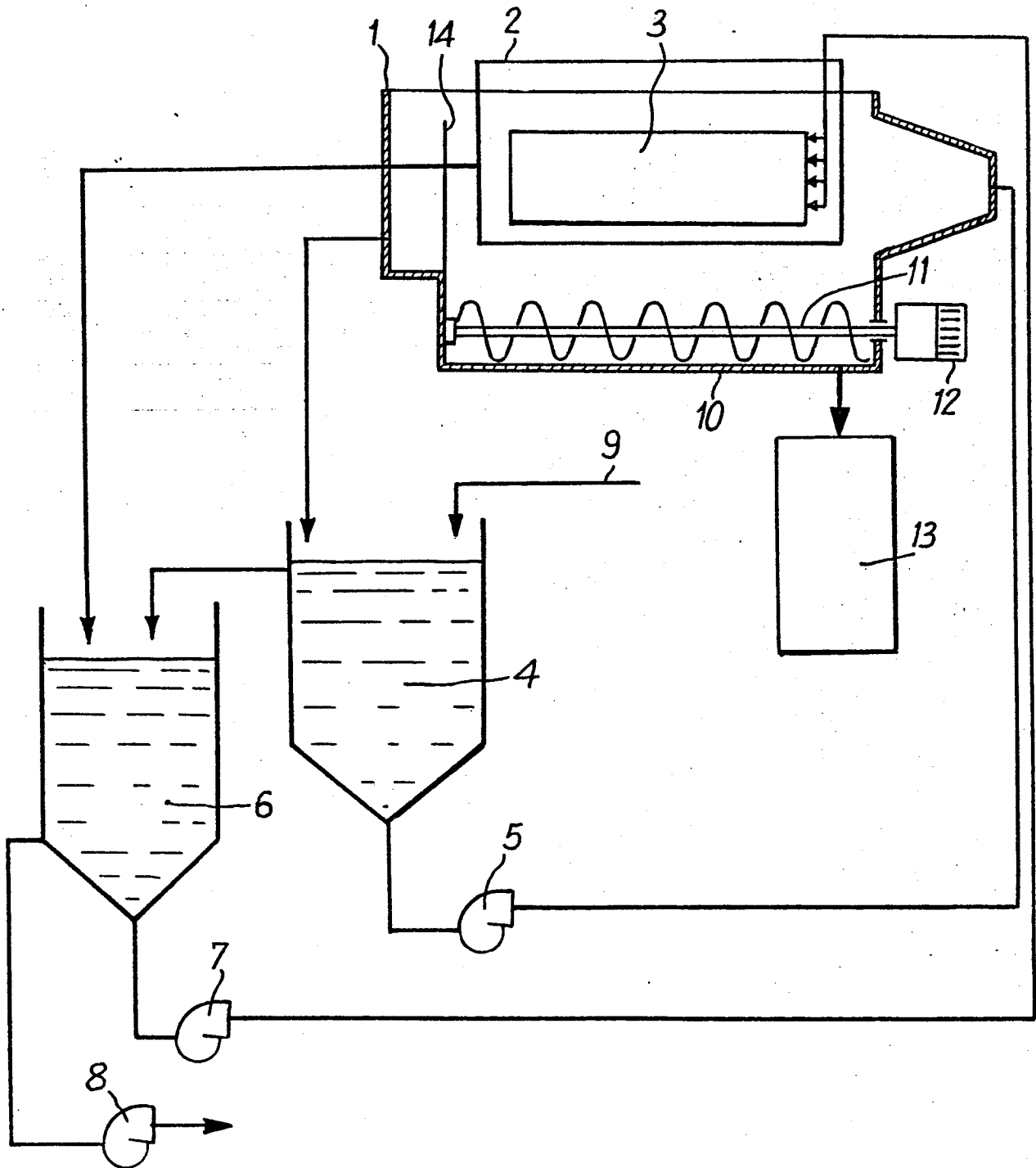
13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'il comprend en outre, après densification, le laminage des particules afin que la plus grande partie des inclusions d'électrolyte soit chassée.

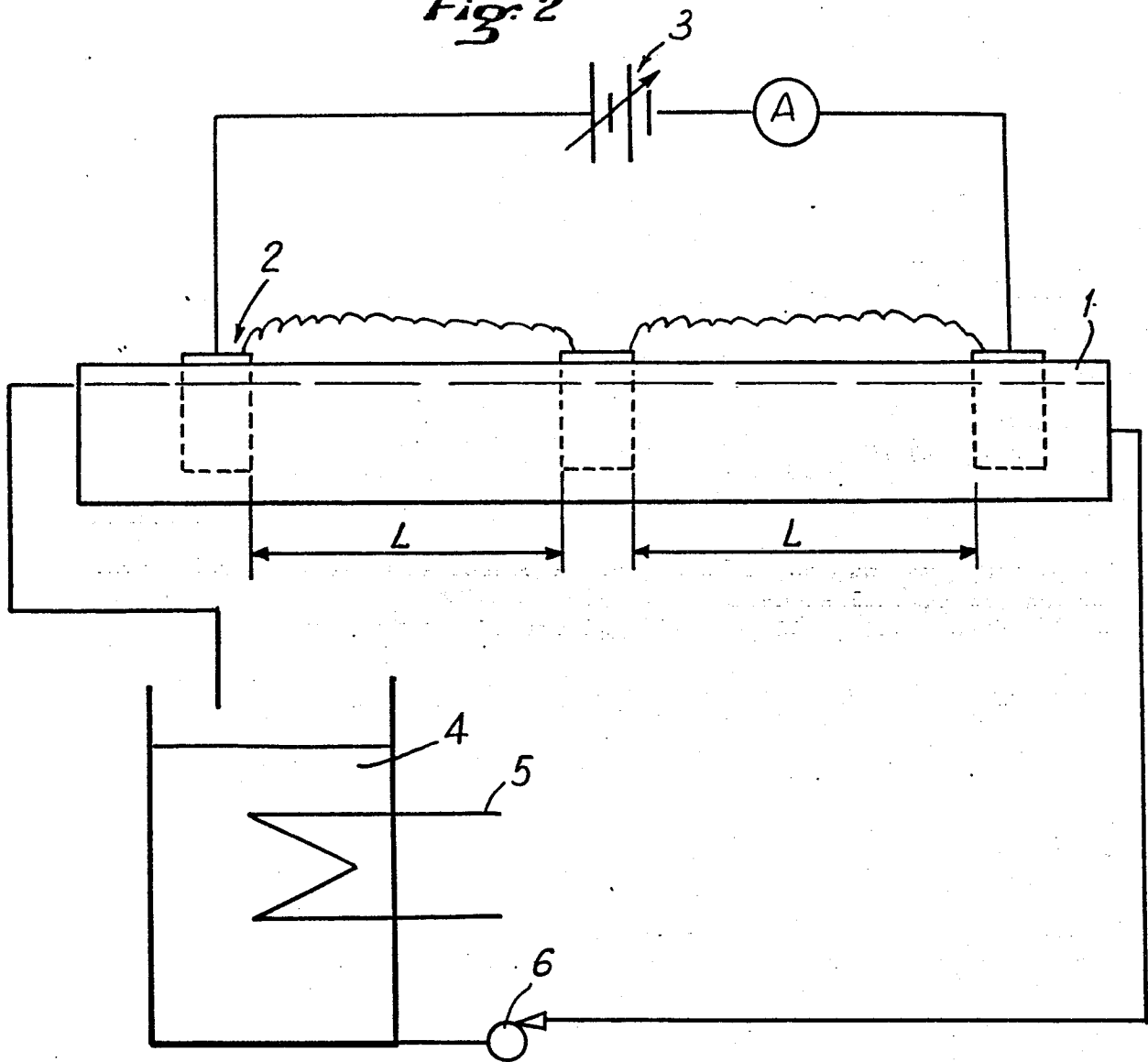
14. Procédé selon l'une des revendications 12 et 13, caractérisé en ce qu'il comprend la fusion des particules densifiées, en présence de soude.

15. Appareil de préparation de métal par électrolyse, du type qui comporte une cellule à diaphragme, caractérisé en ce que :
- les cathodes et les anodes sont disposées verticalement,
  - les cathodes sont formées d'une matière choisie dans le groupe qui comprend le titane, l'acier inoxydable et le graphite, et
  - l'appareil comporte au moins une pompe destinée à faire circuler un courant d'électrolyte de type laminaire ou faiblement turbulent le long des cathodes, et
  - un dispositif de transport destiné à retirer les matières solides divisées qui peuvent tomber au fond de la cellule.
16. Appareil selon la revendication 15, caractérisé en ce qu'il comprend des électrodes bipolaires.
17. Appareil selon la revendication 15, caractérisé en ce que les anodes sont formées de métal déployé.
18. Appareil selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisé en ce qu'il comporte en outre une hotte de récupération de chlore gazeux.
19. Appareil selon l'une quelconque des revendications 15 à 18, caractérisé en ce que le dispositif de transport est choisi dans le groupe qui comprend un col de cygne, une vis sans fin, un élévateur à godets et une bande transporteuse.
20. Appareil selon la revendication 19, caractérisé en ce qu'il comporte en outre une extrudeuse destinée à densifier les matières solides divisées déplacées par le dispositif de transport.
21. Demi-produit de plomb, caractérisé en ce qu'il est préparé par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.
22. Demi-produit de plomb selon la revendication 21, caractérisé en ce qu'il contient au maximum 0,2 % en poids d'inclusions d'un électrolyte contenant des ions chlorure.
23. Dispositif non isopotentiel constitué par une série de rangées d'anodes et de cathodes connectées à la

même alimentation de courant, caractérisé par le fait que les électrodes de deux rangées différentes situées dans un même plan sont reliées par des cloisons en matériau non conducteur, la distance séparant deux rangées d'électrodes 5 étant comprise entre 0,8 et 2 mètres.

24. Dispositif selon la revendication 23, caractérisé par le fait que les anodes sont décalées par rapport aux cathodes d'une distance comprise entre 5 et 20 centimètres, de préférence aux alentours de 20 centimètres, ce 10 décalage étant réalisé dans le sens des potentiels décroissants dans la cuve d'électrolyse.

*Fig. 1*

*Fig. 2**Fig. 3*