

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: **89870107.3**

⑤① Int. Cl.⁵: **C 25 D 21/14**
C 25 D 1/04, C 25 D 3/20

㉔ Date de dépôt: **03.07.89**

③① Priorité: **25.07.88 BE 8800842**

④③ Date de publication de la demande:
14.02.90 Bulletin 90/07

⑧④ Etats contractants désignés:
AT BE DE ES FR GB IT LU NL SE

⑦① Demandeur: **CENTRE DE RECHERCHES**
METALLURGIQUES CENTRUM VOOR RESEARCH IN DE
METALLURGIE Association sans but lucratif
Vereniging zonder winstoogmerk Rue Montoyer, 47
B-1040 Bruxelles (BE)

⑦② Inventeur: **Economopoulos, Marios**
6/111, quai Marcellis
B-4020 Liège (BE)

Lambert, Nicole
42, avenue Guillaume Joachim
B-4370 Waremme (BE)

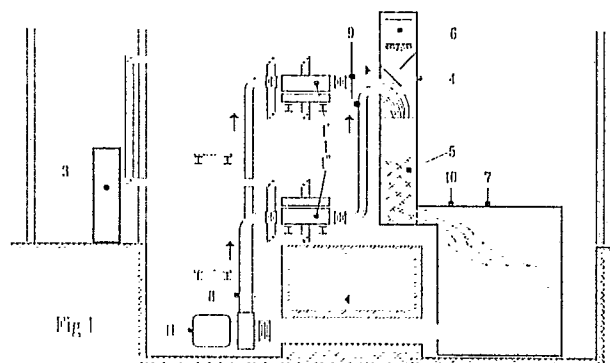
Crahay, Jean
Ster 307
B-4878 Francorchamps (BE)

⑦④ Mandataire: **Lacasse, Lucien Emile et al**
CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES Abbaye
du Val-Benoît 11, rue Ernest Solvay
B-4000 Liège (BE)

⑤④ **Procédé et dispositif de régénération d'une solution destinée au dépôt électrolytique de fer.**

⑤⑦ Procédé de régénération d'une solution destinée au dépôt électrolytique de fer, dans lequel la solution électrolytique est régénérée au moyen d'une source de fer, consistant en ce que l'on opère la régénération de ladite solution à une température sensiblement égale à la température du dépôt électrolytique, le pH de ladite solution électrolytique étant compris entre 2 et 3.

Dans les conditions opérationnelles les plus favorables, la vitesse de circulation de la solution électrolytique dans l'étape de régénération est inférieure à 1 m/s, tandis que la température de ladite solution électrolytique est comprise entre 100°C et 110°C. L'invention couvre également un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé.



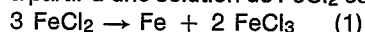
Description

Procédé et dispositif de régénération d'une solution destinée au dépôt électrolytique de fer.

La présente invention concerne en premier lieu un procédé de régénération d'une solution destinée au dépôt électrolytique de fer sur un substrat, tant sous la forme d'un film détachable ou "foil" que sous la forme d'un revêtement permanent. Elle porte également sur un dispositif permettant la mise en oeuvre de ce procédé. Elle s'étend enfin à un procédé et à un dispositif de dépôt électrolytique de fer sur un substrat, qui font application du présent procédé ou du présent dispositif de régénération.

La description qui va suivre sera consacrée plus spécialement à la production d'une feuille de fer extra-mince, appelée simplement "feuille de fer" ou "foil" pour simplifier. Cette feuille de fer, d'une épaisseur généralement inférieure à 100 µm, est obtenue par dépôt électrolytique de fer sur un substrat mobile à partir d'une solution aqueuse de chlorure ferreux (FeCl₂) suivi de la séparation du substrat et du film déposé qui constitue ainsi la feuille de fer.

La réaction de base du dépôt électrolytique du fer à partir d'une solution de FeCl₂ est la suivante :



Toutes les autres conditions étant égales, cette réaction est favorisée par une température élevée de la solution. Cette température est donc maintenue à un niveau aussi élevé que possible tout en restant inférieure au point d'ébullition; dans le cas présent, cette température est de l'ordre de 105 degrés C.

Le fer produit par cette réaction est entraîné hors de la solution, puisqu'il constitue le revêtement déposé sur le substrat mobile. La solution s'appauvrit en FeCl₂. Par contre, elle s'enrichit rapidement en FeCl₃, puisque le dépôt de 1 kg de fer entraîne la formation de 2 kg de FeCl₃. Il est dès lors nécessaire de reconstituer la solution pour maintenir les conditions du dépôt. Dans la suite de la description, la solution pauvre en FeCl₂, et enrichie en FeCl₃ sera désormais appelée "solution usée", par opposition à une "solution fraîche" riche en FeCl₂. Cette solution fraîche est de préférence obtenue par régénération de la solution usée; pour cette raison, elle pourra également être appelée "solution régénérée".

Un procédé conventionnel pour régénérer cette solution usée consiste à la faire réagir avec des ferrailles, suivant la réaction de réduction suivante :

$$2 \text{ FeCl}_3 + \text{Fe} \rightarrow 3 \text{ FeCl}_2 \quad (2).$$

Cette réaction de réduction du fer nécessite une quantité de fer qui correspond exactement à la quantité de fer consommée par la réaction de dépôt (1). Les réactions (1) et (2) s'équilibrent donc mutuellement de façon théoriquement parfaite.

Dans le cadre de ce procédé conventionnel, la réaction (2) est effectuée dans un réacteur de dissolution des ferrailles, dans lequel elle est cependant toujours accompagnée par une réaction de corrosion des ferrailles par l'acide chlorhydrique présent dans la solution. Cette réaction de corrosion s'inscrit :



La réaction (3) constitue ici une réaction parasite, car elle perturbe l'équilibre résultant des réactions (1) et (2). Elle produit en effet une quantité excédentaire de FeCl₂ qu'il est nécessaire d'évacuer par exemple par drainage, ce qui entraîne des frais élevés et d'importantes pertes de matières, notamment de Fe et de Cl; elle donne lieu également à un dégagement d'hydrogène et donc à une consommation d'acide chlorhydrique.

On sait que la réaction (2) et surtout la réaction (3) précitées sont favorisées par une température élevée. Dans la pratique courante, on utilise cette influence pour favoriser la réaction de régénération (2) au détriment de la réaction de corrosion (3). A cet effet, on abaisse la température de régénération, ce qui limite modérément la réaction (2) et beaucoup plus nettement la réaction (3), ainsi que les conséquences défavorables de cette dernière. En outre, on augmente la vitesse relative de la solution à régénérer par rapport aux ferrailles, afin de limiter le temps de contact et ainsi l'importance de la corrosion des ferrailles.

Cette méthode conventionnelle présente cependant de sérieux inconvénients. D'une part, l'augmentation de la vitesse de circulation de la solution entraîne une augmentation de la perte de charge dans l'étape de régénération; l'opération nécessite dès lors des puissances de pompage qui deviennent rapidement prohibitives. D'autre part, l'abaissement de la température de régénération implique non seulement le refroidissement de la solution usée chaude jusqu'à cette température de régénération, mais aussi le réchauffage ultérieur de la solution régénérée, relativement froide, jusqu'à la température requise pour le dépôt électrolytique. Ces opérations nécessitent l'emploi d'échangeurs de chaleur à contre-courants entre la cuve de dépôt électrolytique et le régénérateur. De tels échangeurs sont très coûteux, car ils doivent être réalisés en matériaux résistants à la corrosion par la solution électrolytique, par exemple en titane. En outre, leur fonctionnement est très délicat en raison de la faible différence de température entre les solutions "froide" et "chaude".

La présente invention a pour objet de proposer un procédé de régénération du type précité, qui ne nécessite pas le refroidissement et le réchauffage de la solution et qui permet d'opérer avec de faibles vitesses de circulation de la solution dans l'étape de régénération.

Conformément à la présente invention, un procédé de régénération d'une solution destinée au dépôt électrolytique de fer, dans lequel la solution électrolytique est régénérée au moyen d'une source de fer, est caractérisé en ce que l'on opère la régénération de ladite solution à une température sensiblement égale à la température du dépôt électrolytique et en ce que le pH de ladite solution électrolytique est compris entre 2 et 3.

Selon une variante particulière de l'invention, la vitesse de circulation de la solution électrolytique

dans l'étape de régénération est inférieure à 1 m/s et de préférence inférieure à 0,3 m/s.

Les autres paramètres du dépôt électrolytique sont maintenus essentiellement à leurs valeurs conventionnelles; il s'agit notamment des concentrations en ions Fe^{++} et Fe^{+++} , de la densité de courant et de la température de la solution, qui est comprise entre 100°C et 110°C.

A cet égard, il s'est avéré particulièrement intéressant de réaliser le dépôt électrolytique d'une feuille de fer dans les conditions suivantes :

a) Composition de la solution électrolytique :

Fe^{++} : 150 - 200 g/l

Fe^{+++} : 0,1 - 1 g/l

$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{c})$

: 0,5 - 6 g/l

Ca^{++} : 25 - 35 g/l

mouillant : 1 - 3 ml/l

b) pH de la solution électrolytique : 2 - 3.

c) Densité du courant d'électrolyse : 100 - 200 A/dm².

Les caractéristiques particulières introduites par le présent procédé sont d'une part que la température de la solution pendant la régénération est sensiblement égale à celle que la solution présente pendant le dépôt électrolytique et, d'autre part, que le pH de cette solution est nettement augmenté, passant de 1 dans les procédés conventionnels à 2 - 3 dans le présent procédé.

Une telle augmentation du pH correspond à une diminution, d'un facteur 20, de la concentration en ions H^+ dans la solution électrolytique.

L'égalisation des températures de dépôt électrolytique et de régénération permet d'intégrer ces deux opérations dans un circuit commun, où la circulation de la solution est assurée par une seule pompe.

Par ailleurs, une conséquence directe de l'augmentation du pH de la solution est la précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ colloïdal, dont on pouvait craindre a priori qu'il perturbe le fonctionnement de l'étape de dépôt électrolytique.

Il est cependant apparu au cours des essais, et ceci à la surprise du demandeur, que non seulement ce précipité ne donnait lieu à aucun problème de bouchage des conduites ou de la pompe, mais qu'en outre sa présence n'avait aucun effet défavorable sur la qualité de la feuille de fer.

En particulier, l'aspect de surface de la feuille de fer, ainsi que ses propriétés mécaniques ne sont pas altérés. Il n'y a aucun dépôt décelable de particules de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sur la feuille de fer, qui ne présente par ailleurs aucune piqure. Enfin, la conductibilité électrique apparente de la solution, de même que le rendement du courant ne sont pas affectés par la présence de ce précipité avec des concentrations pouvant atteindre 6 g/l.

Un autre aspect de la présente invention concerne un dispositif de régénération d'une solution destinée au dépôt électrolytique de fer, qui permet de mettre en oeuvre le procédé qui vient d'être décrit.

De manière classique, ce dispositif comprend :

(a) une cuve d'électrolyse équipée d'au moins une anode et une cathode et destinée à contenir une solution électrolytique;

(b) un réacteur pour produire et/ou régénérer ladite solution électrolytique par dissolution de ferrailles à l'aide d'acide chlorhydrique;

(c) un réservoir de stockage et d'homogénéisation de ladite solution électrolytique, éventuellement équipé de moyens destinés à maintenir la température de ladite solution.

Conformément à cet aspect de l'invention le dispositif comporte en outre :

(d) une première canalisation reliant directement ledit réservoir à la cuve d'électrolyse;

(e) une deuxième canalisation reliant directement ladite cuve d'électrolyse au réacteur;

(f) une troisième canalisation reliant directement ledit réacteur au réservoir de stockage et d'homogénéisation;

(g) des moyens pour faire circuler la solution électrolytique dans le circuit précité.

L'invention sera décrite de manière plus détaillée ci-dessous, à l'aide d'un exemple de réalisation du dispositif illustré dans les dessins annexés, dans lesquels la

Fig. 1 représente, en coupe transversale, un dispositif à circuit unique de dépôt électrolytique et de régénération; et la

Fig. 2 illustre schématiquement, en coupe longitudinale, un dispositif de fabrication de feuille de fer par dépôt électrolytique.

Ces figures ne constituent bien entendu que des représentations schématiques, dans lesquelles on n'a volontairement reproduit que les éléments constitutifs de l'invention et/ou nécessaires pour la bonne compréhension de celle-ci. Des éléments identiques ou analogues sont en outre désignés par les mêmes repères numériques dans les deux figures.

Dans la Fig. 1, on a représenté une coupe transversale à travers le dispositif de dépôt électrolytique et de régénération, suivant la ligne A-A de la Fig. 2. Il faut souligner que cette Fig. 2 ne constitue qu'une vue longitudinale du dispositif de dépôt électrolytique, destinée à faciliter la compréhension des éléments correspondants de la Fig. 1; elle ne comporte aucun élément du dispositif de régénération.

Revenant à la Fig. 1, la cuve d'électrolyse 1 est constituée de deux parties 1', 1'', disposées en parallèle, correspondant respectivement aux brins supérieur et inférieur de la cathode mobile 2. Les deux parties 1' et 1'' de la cuve d'électrolyse sont alimentées en courant électrique, de façon connue en soi, à partir d'une source appropriée 3. Le dispositif comporte un réacteur 4, qui est alimenté en ferrailles 5 par une bande transporteuse 6 qui ne fait pas partie de l'invention. Enfin, un réservoir 7 de stockage et d'homogénéisation de la solution électrolytique fait également partie du dispositif. Ces éléments sont en soi connus et ils ne sont pas revendiqués comme tels ici.

Le circuit de circulation de la solution électrolytique comprend une première canalisation 8, qui relie directement le réservoir 7 à l'entrée des parties 1' et 1'' de la cuve d'électrolyse 1. Une deuxième canalisation 9 relie directement la sortie de ces parties 1' et 1'' au réacteur 4. Une troisième

canalisation 10 relie directement le réacteur 4 au réservoir 7.

Une pompe 11, montée par exemple dans la première canalisation 8, assure la circulation de la solution électrolytique dans la totalité du circuit. Le réservoir 7 peut être pourvu de moyens, non représentés, d'addition d'un appoint d'eau ou d'acide chlorhydrique.

Le dispositif de l'invention ne comporte donc qu'un seul circuit de circulation de la solution électrolytique, qui comporte en série la cuve d'électrolyse 1, le réacteur de régénération 4 et le réservoir de stockage 7. La solution électrolytique, aspirée du réservoir 7 par la pompe 11, traverse successivement :

- la canalisation 8, avec la pompe 11, où la solution est "fraîche" ou régénérée;
- la cuve d'électrolyse 1, où la solution est consommée suivant la réaction (1);
- la canalisation 9, où il s'agit de solution "usée";
- le réacteur 4, où la solution "usée" est régénérée par la réaction (2);
- la canalisation 10, qui renvoie la solution "régénérée" dans le réservoir de stockage 7.

Ce dispositif s'avère ainsi particulièrement intéressant, du fait que non seulement il ne comporte qu'un seul circuit de circulation avec une seule pompe, mais qu'en outre il ne possède plus le moindre échangeur de chaleur.

Signalons également, et ceci constitue une particularité du procédé, que l'électrolyte circulant dans le dispositif décrit se trouve en état d'équilibre dynamique, mais non statique. Cela signifie que les concentrations en un point donné du réacteur ne varient pas avec le temps, mais par contre elles n'obéissent pas aux relations d'équilibre, notamment de précipitation. Autrement dit, ces concentrations sont telles que :

$$\frac{[\text{Fe}^{+++}]}{[\text{H}^+]^3} > K$$

où K est le produit de solubilité du $\text{Fe}(\text{OH})_{3(c)}$. Cette situation est possible grâce au fait que la précipitation du $\text{Fe}(\text{OH})_3$ est beaucoup plus lente que la corrosion ou la régénération.

Revendications

1. Procédé de régénération d'une solution destinée au dépôt électrolytique de fer, dans lequel la solution électrolytique est régénérée au moyen d'une source de fer, caractérisé en ce que l'on opère la régénération de ladite solution à une température sensiblement égale à la température du dépôt électrolytique et en ce que le pH de ladite solution électrolytique est compris entre 2 et 3.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la vitesse de circulation de la solution électrolytique dans l'étape de régéné-

ration est inférieure à 1 m/s et de préférence inférieure à 0,3 m/s.

3. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la température de ladite solution électrolytique est comprise entre 100°C et 110°C.

4. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la solution électrolytique contient de 0,5 à 6 g/l de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ colloïdal.

5. Dispositif de régénération d'une solution destinée au dépôt électrolytique de fer, suivant un procédé conforme à l'une ou l'autre des revendications 1 à 4, comportant :

- (a) une cuve d'électrolyse (1) équipée d'au moins une anode et une cathode et destinée à contenir une solution électrolytique;
 - (b) un réacteur (4) pour produire et/ou régénérer ladite solution électrolytique par dissolution de ferrailles (5) à l'aide d'acide chlorhydrique;
 - (c) un réservoir (7) de stockage et d'homogénéisation de ladite solution électrolytique;
- caractérisé en ce qu'il comporte en outre :
- (d) une première canalisation (8) reliant directement ledit réservoir (7) à la cuve d'électrolyse (1);
 - (e) une deuxième canalisation (9) reliant directement ladite cuve d'électrolyse (1) au réacteur (4);
 - (f) une troisième canalisation (10) reliant directement ledit réacteur (4) au réservoir de stockage (7);
 - (g) des moyens (11) pour faire circuler ladite solution électrolytique dans le circuit (7, 8, 1, 9, 4, 10).

6. Dispositif suivant la revendication 5, caractérisé en ce que lesdits moyens (11) sont constitués par une pompe montée de préférence dans la première canalisation (8).

7. Dispositif suivant l'une ou l'autre des revendications 5 et 6, caractérisé en ce que le réservoir (7) est équipé de moyens destinés à maintenir la température de ladite solution électrolytique.

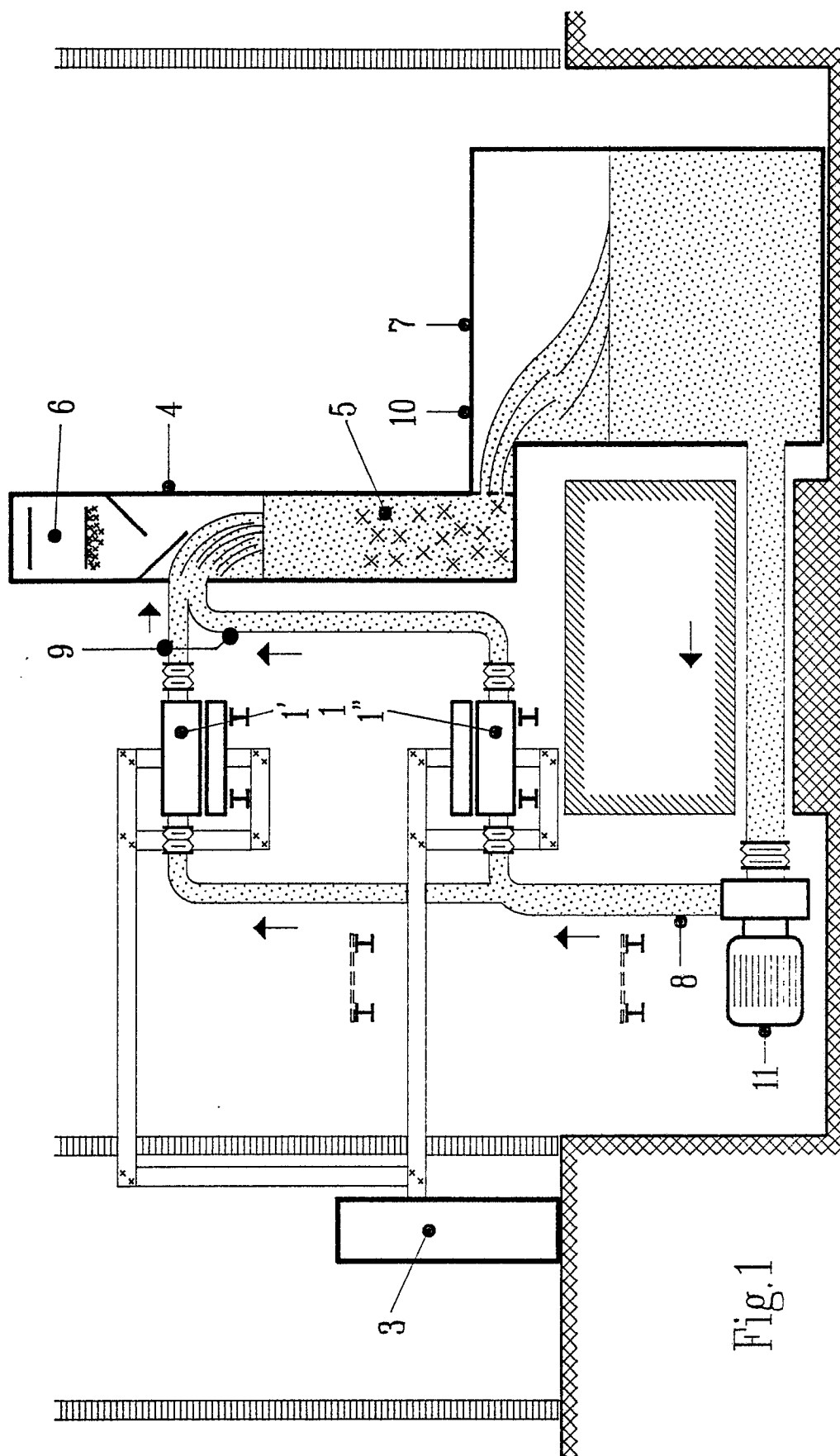


Fig. 1

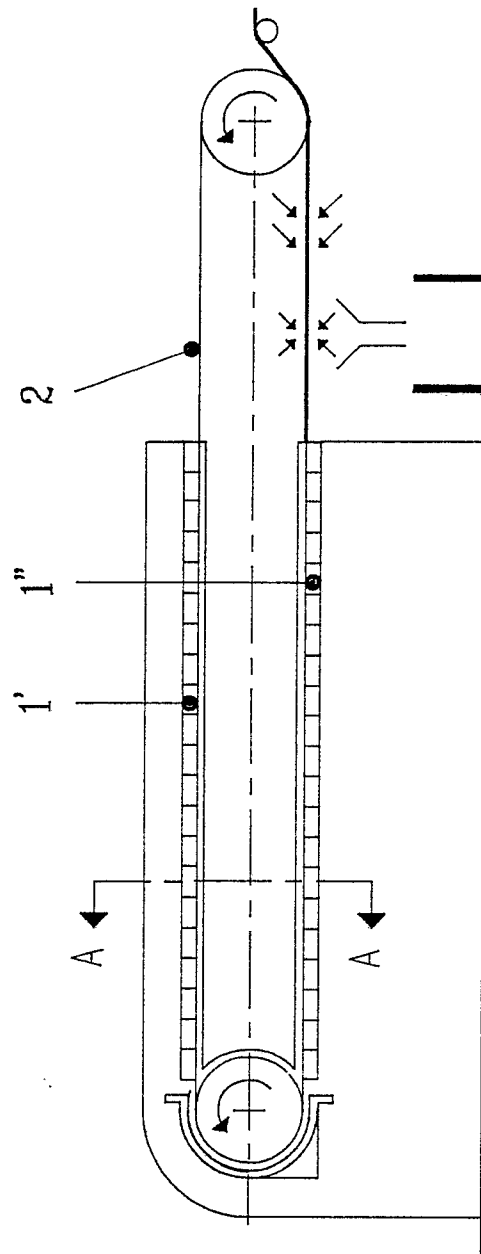


Fig.2



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 89 87 0107

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
X	GB-A-1 251 650 (B.I.S.R.A.) * Page 2, lignes 98-109; page 3, lignes 20-50 * ---	1,3,6,7	C 25 D 21/14 C 25 D 1/04 C 25 D 3/20
A	PLATING AND SURFACE FINISHING, vol. 69, no. 2, février 1982, pages 48-52, Winterpark, Florida, US; P.K. SUBRAMANYAN et al.: "Electrolytic iron foil" -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C 25 D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 05-12-1989	Examineur NGUYEN THE NGHIEP
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 & : membre de la même famille, document correspondant			