



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **91403156.2**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup> : **C25C 1/16, C25C 1/00**

㉔ Date de dépôt : **22.11.91**

③① Priorité : **27.11.90 GB 9025780**

④③ Date de publication de la demande :  
**03.06.92 Bulletin 92/23**

⑧④ Etats contractants désignés :  
**BE DE ES FR GB IT NL**

⑦① Demandeur : **RHONE-POULENC CHEMICALS  
LIMITED  
Oak House, Reeds Crescent  
Watford, Herts WD1 1QM (GB)**

⑦② Inventeur : **Goulding, John Reginald, Dr.  
9 Southgate, Cranswick  
Nr Drifffield, North Humberside (GB)  
Inventeur : Clark, Derek  
85 Queensgate  
Beverley, North Humberside (GB)**

⑦④ Mandataire : **Seugnet, Jean Louis et al  
RHONE-POULENC CHIMIE SERVICE  
BREVETS CHIMIE 25 Quai Paul Doumer  
F-92408 Courbevoie Cédex (FR)**

⑤④ **Lutte contre le brouillard acide dans l'extraction électrolytique de métaux.**

⑤⑦ L'invention concerne un procédé pour la récupération électrolytique d'un métal qui consiste à électrolyser une solution acide du métal, la solution contenant, à l'état dissous, un polyélectrolytique anionique ou cationique qui est ionisé dans les conditions d'électrolyse employées et dont la molécule possède un fragment hydrophobe de sorte que la tension superficielle de la surface du bain soit suffisamment réduite pour produire une mousse.

Le procédé selon l'invention est plus particulièrement utilisable dans les procédés de récupération électrolytique du zinc.

La présente invention concerne les problèmes associés à la formation de brouillard acide au cours de la récupération électrolytique de métaux.

Il est bien connu que l'électrolyse est utilisée tant pour la galvanoplastie que pour la récupération de métaux. Dans le premier cas, le but est de déposer une couche lisse de métal sur le substrat ; on y parvient généralement en utilisant un bain électrolytique alcalin avec des densités de courant relativement faibles, de manière à déposer une couche de métal lentement et régulièrement. En revanche, dans la récupération électrolytique de la plupart des métaux, on applique des conditions fortement acides avec des densités de courant relativement élevées, car le but est de provoquer le dépôt du métal régénéré sur l'électrode de telle manière qu'il puisse en être facilement détaché par raglage.

Un principal problème associé aux procédés de récupération électrolytique, à la différence des procédés de galvanoplastie, est la formation d'un brouillard acide qui résulte du dégagement de gaz, principalement de l'hydrogène, au cours du processus d'électrolyse. Ce brouillard acide est un danger pour la santé et l'on a tenté de le supprimer par diverses méthodes. Celles-ci ont été aussi bien mécaniques que chimiques. Les traitements chimiques agissent habituellement en créant une couche superficielle de mousse sur l'électrolyte. Cette couche superficielle de mousse recouvre le brouillard et réduit ainsi les risques.

Divers agents tensio-actifs abaissant la tension superficielle ont été proposés à cet effet, y compris des alcane-sulfonates, des éthers d'alkylphénol et de polyglycol et des naphtalène-sulfonates, mais aucun d'entre eux ne s'est montré tout à fait satisfaisant car les conditions requises d'une substance satisfaisante sont très rigoureuses.

On se rendra compte qu'il est important de maîtriser le niveau de mousse car si celle-ci est trop épaisse, elle risque d'emprisonner l'hydrogène qui est libéré. Par contre, si elle est trop mince, elle ne remplit pas sa fonction prévue. En général, la couche de mousse doit avoir une épaisseur d'environ 2 cm. En pratique, il se révèle généralement nécessaire d'utiliser un agent antimousse conjointement à ces agents tensio-actifs afin de parvenir à la hauteur de mousse appropriée. En outre, il a été constaté qu'un grand nombre de ces agents tensio-actifs sont attaqués par la nature fortement acide et oxydante de l'électrolyte tandis que d'autres affectent l'efficacité de la cellule d'électrolyse et la qualité du dépôt métallique. A cet égard, il importe que l'agent moussant n'interfère pas avec le "bord" du dépôt métallique, car ce bord est nécessaire si le dépôt doit être détaché efficacement de l'électrode par des ciseaux mécaniques. Enfin, il est souhaitable que l'agent moussant soit efficace à des températures allant jusqu'à 50°C environ, car il est difficile de maintenir les cellules très au-dessous de cette température, notamment par temps chaud. Il est souhaitable que la concentration atmosphérique d'acide sulfurique (l'acide normalement utilisé) ne soit pas supérieure à 1 mg.m<sup>-3</sup>.

En pratique, l'agent moussant le plus généralement utilisé est la réglisse. Celle-ci produit une mousse robuste, bien maîtrisée, qui n'affecte pas excessivement l'efficacité de la cellule ou la qualité du métal produit. Malheureusement, elle n'est pas efficace comme agent moussant aux températures supérieures à 38°C environ. Cela limite sévèrement son utilisation car il est difficile et coûteux de maintenir la température à cette valeur par temps chaud. On a donc besoin d'une substance qui produise le niveau désirée de mousse et qui soit stable dans les conditions d'électrolyse jusqu'à des 35 températures de l'ordre de 50°C.

Selon la présente invention, on a maintenant découvert que ces résultats peuvent être atteints non par l'utilisation d'agents tensio-actifs classiques abaissant la tension superficielle, mais par l'utilisation d'électrolytes polymères. On pense que ces polyélectrolytes agissent en exerçant un effet d'augmentation de viscosité superficielle sur les lamelles de mousse conjugué à un effet suffisant d'abaissement de la tension superficielle, sans produire d'abondantes quantités de mousse ; l'augmentation de viscosité diminue l'écoulement et, par suite, prolonge la vie de la mousse.

Selon la présente invention, il est fourni un procédé pour la récupération électrolytique d'un métal qui consiste à électrolyser une solution acide du métal, la solution contenant, à l'état dissous, un polyélectrolyte anionique ou cationique qui est ionisé dans les conditions d'électrolyse employées et dont la molécule possède un fragment hydrophobe de sorte que la tension superficielle de la surface du bain soit suffisamment réduite pour produire une mousse. De préférence, le polyélectrolyte possède également un fragment hydrophile qui n'est pas ionisé dans les conditions d'électrolyse ; on pense que ce fragment hydrophile peut améliorer la solubilité du polyélectrolyte.

La présente invention est applicable à la récupération électrolytique de métaux qui peuvent être récupérés dans des conditions acides, typiquement en utilisant l'acide sulfurique. Ces métaux comprennent le cobalt, le nickel, le chrome, le thallium et l'indium et, en particulier, le zinc, le cadmium, le cuivre et le manganèse, par exemple. La description qui suit se réfère en particulier au zinc, mais l'homme de l'art se rendra compte qu'en apportant des modifications de routine l'invention peut s'appliquer aux autres métaux qui peuvent être récupérés en effectuant une électrolyse acide.

Les polyélectrolytes utilisés dans la présente invention sont de préférence ceux dans lesquels les groupes iosinants ne font pas partie du squelette du polymère mais se présentent comme des groupes latéraux. Des

polyélectrolytes particulièrement préférés sont les polymères contenant des groupes latéraux sulfonate, généralement dérivés d'acide styrène-sulfonique ou d'un sels de celui-ci en tant que monomère. On notera cependant que le groupement fonctionnel peut être anionique ou cationique. D'autres monomères qui peuvent être utilisés comprennent l'acide vinylsulfonique, l'acide vinylphosphonique, l'acide 2-acrylamidométhylpropane-sulfonique et les 2- et 4-vinylpyridines, et leurs sels, généralement le sel de sodium.

Le poids moléculaire du polyélectrolyte n'est pas particulièrement déterminant ; des valeurs de  $10^4$  à  $10^7$ , notamment de  $10^5$  à  $10^6$ , sont généralement appropriées.

Le polyélectrolyte utilisé dans la présente invention peut être un homopolymère ou un copolymère. On notera que l'équilibre entre l'effet d'abaissement de la tension superficielle et l'effet d'augmentation de viscosité peut être modifié en choisissant les proportions relatives du motif hydrophobe et de tout motif hydrophile qui peut être inclus.

Des monomères hydrophobes appropriés que l'on peut utiliser pour obtenir les copolymères comprennent des hydrocarbures éthyléniquement insaturés qui peuvent être aromatiques, tels que le styrène et les alkylstyrènes, ou aliphatiques tels que les oléfines, par exemple le butène et le diisobutylène. Il est clair que les monomères ne doivent pas contenir de motifs susceptibles d'être attaqués par le milieu d'électrolyse tels que des groupes ester, amide, éther, céto et des atomes d'halogènes.

La présence de fragments hydrophiles dans les polymères améliore la solubilité. Des monomères appropriés de ce type, qu'ils ne sont pas nécessairement ionisés dans les conditions d'électrolyse, comprennent des acides éthyléniquement insaturés tels que les acides acrylique, méthacrylique, crotonique, itaconique et maléique.

L'homme de l'art reconnaîtra évidemment qu'il est aisé de faire varier les proportions des motifs dans le copolymère pour obtenir les effets de tension superficielle et d'augmentation de viscosité souhaités, ces derniers étant réalisés principalement en ajustant le poids moléculaire du polymère.

Les polymères préférés comprennent ceux dérivés de la 4-vinylpyridine et de l'acide 4-styrène-sulfonique, notamment les copolymères de 4-vinylpyridine et de styrène et un poly(acide 4-styrène-sulfonique) qui est particulièrement préféré.

On notera que ces substances peuvent être préparées en utilisant des techniques classiques de polymérisation telles que la polymérisation en masse, en émulsion, par précipitation et en solution.

Il a été constaté que les polymères préférés non seulement produisent la quantité requise de mousse sans affecter l'efficacité de la cellule ou la qualité du métal, mais également sont sensiblement inattaqués par l'électrolyte. En outre, il a été constaté que ces polymères sont compatibles avec la réglisse, la gélatine (qui favorise la formation d'un dépôt métallique lisse et égal sur l'électrode) et un silicate, qui ont été traditionnellement employés.

Dans la récupération électrolytique du zinc, l'électrolyte contient ordinairement environ 25 à 150 g/l, plus particulièrement 40 à 60 g/l, de zinc et 75 à 250 g/l, plus particulièrement 150 à 180 g/l, d'acide sulfurique libre, en général avec une cathode en aluminium et une anode en plomb contenant, par exemple, 0,5 à 1 % d'argent. D'autre part, pour le cuivre par exemple, on utilise généralement 25 à 30 g/l de cuivre avec une quantité similaire d'acide sulfurique libre. Typiquement, la densité de courant utilisée dans la récupération du zinc est de 300 à 500 ou 600 A/m<sup>2</sup>, généralement avec une tension de cellule de 3,4 à 3,6 V, tandis que pour le cuivre, elle est d'environ 200 A/m<sup>2</sup>. La température de travail est typiquement de 35 à 40°C.

Les quantités de polyélectrolyte utilisées dépendent évidemment dans une certaine mesure de la nature de la substance, mais des quantités de 0,1 à 20 parties par million, notamment de 0,25 à 5 parties par million, sont généralement appropriées.

Les Exemples suivants illustrent davantage la présente invention.

#### EXEMPLES

On utilise le milieu synthétique d'électrolyse suivant :

	$H_2SO_4$ (98 %)	160 g/l	(1,63 M)
	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	50 g/l	(0,31 M)
5	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	15 g/l	(0,12 M)
	$MnSO_4 \cdot 4H_2O$	5 g/l	(0,03 M)
	$KMnO_4$	150 mg/l	$(1,26 \times 10^{-3} M)$
	KCl	320 mg/l	$(4,29 \times 10^{-3} M)$
10	Gélatine	5,0 mg/l	
	Régliste	5 mg/l	
	Silicate de sodium	5 mg/l	
15	Tous sels de qualité pure pour analyse (BDH).		
	$H_2SO_4$ de qualité pure pour analyse (Berk Spencer Acids Ltd.).		
20	Gélatine, poudre, 150 degrés Bloom, tirée de peau de porc (BDH).		
	Solution préparée dans l'eau distillée.		

25 Divers polymères sont ajoutés au milieu d'électrolyse et mis à l'essai. Le pouvoir moussant dynamique est examiné par insufflation de bulles d'air dans le milieu auquel la solution de polymère a été appliquée au moyen d'un distributeur en verre fritté de porosité 3. Pour certains, les propriétés de moussage sont également étudiées par une méthode des normes ASTM (Méthode de la Hauteur de Mousse " Ross-Miles").

30 L'aptitude d'une mousse à réduire la formation de brouillard acide est estimée qualitativement en maintenant un ruban humide de papier tournesol à environ 3 cm au-dessus de la surface de la mousse soumise au moussage dynamique.

Les résultats obtenus peuvent être trouvés dans les Tableaux suivants qui incluent l'effet du stockage et de la température sur les résultats. Les polymères examinés sont détaillés ci-dessous :

Copoly(4-vinylpyridine/styrène) (teneur en styrène : 10 %), poudre (Aldrich)

Poly(éthylène-imine), solution à 50 % en poids dans l'eau. P.M. moyen = 50 000 à 60 000 (Aldrich).

35 Poly(éthylène-imine) éthoxylée à 80 %, solution à 37 % en poids dans l'eau. P.M. du polymère de base = 5000 (Aldrich).

Poly( 4-styrène-sulfonate de sodium ), solution à 20 % en poids dans l'eau (Aldrich). P. M. approximatif =  $4 \times 10^5$ .

40

45

50

55

**TABLEAU 1**  
**COMPORTEMENT DE MOUSSAGE DYNAMIQUE DE POLYELECTROLYTES**  
**DANS LE MILIEU D'ELECTROLYSE**

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

POLYMERES <sup>a</sup>	MOUSSE	STOCKAGE	HAUTE TEMPERATURE
M i l l i e u d'électrolyse	Solution rouge limpide. Mousse mince, fugace. 1 cm d'épaisseur. Stabilité <2 s.	Age = 10-43 jours. Solution limpide presque incolore. Précipité noir finement divisé. Mousse mince fugace (<2 s).	Conservé pendant 50 h à 45° : Solution limpide rose clair. Précipité floconneux brun foncé. Pouvoir moussant intrinsèque maintenu
Copoly(4-vinylpyridine/styrène) (teneur en styrène = 10 %). 0,002 %. Ajouté en solution aqueuse acidifiée	Solution rouge limpide. Couche de mousse en régime permanent de 2 cm d'épaisseur. Bulles moyennes et fines. Stable : volume de mousse réduit de 50 % en 0,5 h.	Age = 17 jours. Solution rouge limpide. Couleur plus claire que celle de la solution neuve. Couche de mousse en régime permanent de 1-1,5 cm d'épaisseur. Bulles moyennes et fines. Stabilité <30 s.	Conservé à 45°C pendant 12 h : solution rouge contenant un précipité brun. Une certaine baisse du pouvoir moussant, mais bonne barrière au brouillard acide
Copoly(4-vinylpyridine/styrène) (styrène = 10 %). 0,005 %. Ajouté en solution aqueuse acidifiée.	Solution rouge limpide. Couche de mousse en régime permanent de 1,0-1,5 cm d'épaisseur. Bonne barrière au brouillard acide		Une conservation à 45°C pendant 16 h a donné une solution rouge limpide. Couche de mousse en régime permanent d'environ 2 cm d'épaisseur. Bonne barrière au brouillard acide.  Une conservation à 45°C pendant 30 h a donné une solution rouge limpide. Diminution du pouvoir moussant : couche de mousse en régime permanent d'environ 1 cm d'épaisseur, avec de grandes bulles. Instable : mousse effondrée en <20 s. Barrière au brouillard acide mauvaise-moyenne

TABLEAU 1 (suite)

	POLYMERE	MOUSSE	STOCKAGE	HAUTE TEMPERATURE
5				
10	Copoly (4-vinylpyridine/styrène) (teneur en styrène = 10 %). 0,01 %. Ajouté en solution aqueuse acidifiée	Solution rouge limpide. Couche de mousse en régime permanent de 2-3 cm d'épaisseur. Texture à fines cellules. Stable : peu de réduction de volume en 0,5 h. Bonne barrière au brouillard acide	Age = 40 jours. Solution rose limpide. Aucun précipité. Couche de mousse en régime permanent d'environ 1 cm d'épaisseur. Instable : la mousse s'effondre en <6 s. Mauvaise barrière au brouillard acide	16 h à 45°C : Précipité brun en suspension dans la solution rouge. Pouvoir moussant inchangé. Bonne barrière au brouillard acide.
15				40 h à 45°C : Solution rouge limpide, dépôt brun sur les parois du récipient en verre. Couche de mousse en régime permanent de 2 cm d'épaisseur. Bonne barrière au brouillard acide. Stabilité : le volume de mousse diminue de 50 % en 60 s, décroissance ultérieure très lente (> 1h).
20				
25				
30				Conversion à 55°C pendant 24 heures : solution limpide rose pâle avec précipité brun sur les parois en verre. Mousse mince fugace. Médiocre barrière au brouillard acide.
35				
40	Poly(éthylène-imine), solution à 50 % dans l'eau. Ajouté en solution aqueuse. 0,002 %	Solution rouge limpide. Aucune amélioration du pouvoir moussant intrinsèque du milieu.		
45	0,01 %	"		
	0,1 %	"		

50

55

TABLEAU 1 (suite)

	POLYMERE	MOUSSE	STOCKAGE	HAUTE TEMPERATURE
5				
10	Poly(éthylène-imine) (éthoxylée à 80 %), solution à 37 % dans l'eau. Ajoutée en solution aqueuse.	Solution rouge limpide. Aucune amélioration par rapport au pouvoir moussant intrinsèque du milieu.		
15	0,01 %. Ajoutée en solution aqueuse acidifiée.	"		
20	0,1 %. Ajoutée en solution aqueuse acidifiée.	"	La solution est devenue incolore, limpide, par repos pendant 24 h. Aucun précipité	
25				
30	Poly(4-styrène-sulfonate de sodium), solution à 20 % en poids dans l'eau. Ajouté en solution aqueuse.	Solution rouge limpide. Aucune amélioration par rapport au pouvoir moussant intrinsèque.		

35

40

45

50

55

TABLEAU 1 (suite)

5	POLYMERE	MOUSSE	STOCKAGE	HAUTE TEMPERATURE
10	Poly (4 - styrène- rouge sulfonate de sodium), solution à 20 % en poids dans l'eau. 0,005 %. Ajouté en solution aqueuse.	Solution limpide. Couche de mousse en régime permanent de 1 - 2 cm d'épaisseur. Stabilité : la mousse s'effondre en <35 s. Bonne barrière au brouillard acide.	Stockage pendant 34 jours. Solution limpide, rose très pâle, et précipité brun. Couche de mousse en régime permanent d'environ 2 cm d'épaisseur. Stabilité : 20 s. Bonne barrière au brouillard.	Conservé pendant 20 h à 45°C. Solution limpide rose clair et précipité brun. Couche de mousse en régime permanent d'environ 1 cm d'épaisseur. Stabilité : la mousse s'effondre en <35 s. Bonne barrière au brouillard acide.  50 h à 45°C : Solution limpide rose clair. Important précipité brun- rouge. Couche de mousse en régime permanent d'environ 2 cm d'épaisseur. Stabilité : <30 s. Bonne barrière au brouillard acide.  24 h à 55°C : Solution limpide, rose très clair, et précipité brun. Couche de mousse de 2 cm d'épaisseur. Stabilité : <30 s. Bonne barrière au brouillard acide.
15				
20				
25				
30				

Note A : La concentration (%) est donnée en % en poids/volume du polymère (à la différence des solutions commerciales fournies).



TABLEAU 2

Essais de mousses Ross-Miles

POLYMERE	CONCENTRATION	Température °C	Hauteur initiale mm	Hauteur après 5 min mm
15 Solution d'électrolyse	-	49	0,0	0,0
20 Copoly (4-vinylpyridine-styrène (Teneur en styrène : 10%))	0,01%	49	10,0	7,0
	0,01% (Age= 3 jours)	49	10,0	7,0
	0,01%	20	9,0	4,0
25	0,02%	20	12,0	6,0
30 Poly( 4-styrène-sulphonate de sodium )	0,01%	49	14,0	0,0
	0,01%	20	10,0	0,0
35 Bromure de Cétyltriméthyl- ammonium	0,01%	49	92,0	80,0
		20	50,0	42,0
40 Dodécylbenzène-sulphonate de sodium	0,01%	49	18,0	15,0
	0,01%	20	16,0	13,0

Sur le Tableau 1, l'épaisseur de mousse en régime permanent est l'épaisseur de mousse obtenue avec un débit d'air d'environ 1 l/min maintenu pendant au moins 30 min. Le terme "fugace" désigne une mousse qui s'effondre (à l'arrêt de l'alimentation en bulles d'air) en moins de 5 secondes ; le terme "instable" désigne une mousse qui persiste 30 secondes au maximum ; "moyenne" s'applique à une vie de mousse de 5 minutes au maximum ; "stable" indique une durée de vie de mousse allant jusqu'à 1 heure. Dans l'essai concernant la formation de brouillard acide, une barrière "bonne" indique que la couleur du papier tournesol a peu sinon pas du tout varié en 1 minute ; "moyenne" signifie que 2 à 5 taches de couleur isolées se sont développées en 1 minute ; "mauvaise" signifie que de grandes plages de couleur se sont développées en 1 minute.

Le copoly(4-vinylpyridine/styrène) et le poly(4-styrène-sulfonate de sodium) se sont montrés tous deux chi-

miquement stables dans le milieu d'électrolyse à la température ambiante et ont donné des épaisseurs de mousse dynamiques en régime permanent de 1-3 cm à des concentrations de 0,002-0,01 %. Les mousses constituaient de bonnes couvertures contre la pulvérisation d'acide. Au stockage, le copoly(4-vinylpyridine/styrène) a perdu progressivement son pouvoir moussant, tandis que le polysulfonate n'a pas été affecté. De même, le pouvoir moussant du polymère de vinylpyridine a diminué progressivement à 45°C (bien qu'il soit resté efficace pendant au moins 40 heures en étant ajouté à un pourcentage de 0,01 %) et a diminué rapidement (>24 h) à 55°C. Le poly(4-styrène-sulfonate de sodium) n'a pas été affecté par un stockage à 55°C pendant 2 jours, la mousse continuant à former une bonne barrière contre le brouillard acide.

La poly(éthylène-imine) et la poly(éthylène-imine) éthoxylée à 80 % n'avaient pas d'effet sur les propriétés de moussage du milieu. Il est également apparu qu'une oxydation par le milieu se produisait à la température ambiante, comme révélé par la disparition de couleur (sans précipité) pour les solutions plus concentrées (0,1%).

D'après le Tableau 2, on peut voir que les deux agents tensio-actifs non polymères offrent un moussage beaucoup plus important et des mousses bien plus stables.

Des essais à l'échelle réelle ont montré que des quantités bien plus faibles des polyélectrolytes sont efficaces. Ainsi, on a constaté que le poly(4-styrène-sulfonate de sodium) agit de façon satisfaisante dans une installation en vraie grandeur à une concentration de 1 partie par million.

Dans les exemples suivants, on utilise toujours le même milieu d'électrolyse décrit en détail ci-dessus dans les exemples précédents et le pouvoir moussant est également examiné par insufflation de bulles d'air dans le milieu auquel la solution de polymère a été appliquée au moyen d'un distributeur en verre fritté de porosité 3.

Tous les polymères sont introduits dans le milieu d'électrolyse en solution aqueuse à 20 % en poids.

#### Première série d'essais :

On introduit différents polymères comportant des parties hydrophiles et non ionisés dans les conditions électrolytiques.

La concentration en poids du polymère dans le milieu d'électrolyse est de 10 p.p.m. (parties par million).

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 3 ci-après

**T A B L E A U      3**

Polymère	Hauteur de mousse à 20°C	Stabilité au stockage	Hauteur de mousse à 45°C
Poly(4-styrène sulfonate de sodium)	2,6 cm	bonne	11,0 cm
Copoly(4-styrène- sulfonate de sodium /acide acrylique) 90:10	11,1 cm	bonne	15,6 cm
Poly (4-styrène sulfonate de sodium acide méthacrylique) 90:10	17,4 cm	bonne	23,6 cm

90:10 veut dire dans le cas par exemple du copoly(4-styrène sulfonate de sodium/acide acrylique), un copolymère comportant 90 % en poids de 4-styrène sulfonate de sodium et 10 % en poids d'acide acrylique.

Du tableau 3, il apparaît que la hauteur de mousse peut être réglée par la sélection de comonomères hydrophiles non ionisés.

5

#### Deuxième série d'essais :

On introduit différents polymères comportant des parties hydrophobes à la concentration de 10 p.p.m. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 4 ci-après.

10

**T A B L E A U   4**

15

Polymère	Hauteur de mousse à 20°C	Stabilité au stockage	Hauteur de mousse à 45°C
Poly(4-styrène sulfonate de sodium)	2,6 cm	bonne	11,0 cm
Copoly(4-styrène- sulfonate de sodium /acide acrylique) 90:10	11,9 cm	bonne	19,3 cm

20

25

30

35

Du tableau 4, il apparaît que la hauteur de la mousse peut être réglée par l'incorporation d'un comonomère hydrophobe.

#### Troisième série d'essais :

40

On introduit différents polymères à une concentration de 10 p.p.m. comportant plusieurs espèces ionisées. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 5 ci-après.

45

50

55

**T A B L E A U 5**

5

	Polymère	Hauteur de mousse à 20°C	Stabilité au stockage	Hauteur de mousse à 45°C
10	Poly(4-styrène sulfonate de sodium)	2,6 cm	bonne	11,0 cm
15	Copoly(4-styrène- sulfonate de sodium /acide acrylamido- méthylpropane sul- fonique) 90:10	4,3 cm	bonne	13,0 cm
20				
25	Copoly (4-styrène sulfonate de sodium 2-vinyl pyridine) 90:10	3,2 cm	-	-
30				

35 Il ressort du tableau 5 que l'on peut régler la hauteur de la mousse en copolymérisant plusieurs espèces ionisées sous les conditions électrolytiques. Comme on pouvait le prévoir, l'effet n'est pas aussi important qu'avec des comonomères non ionisés.

#### Quatrième série d'essais

40 On introduit le même polymère, à savoir le poly(4-styrène sulfonate de sodium) à une concentration de 40 p.p.m., mais présentant des poids moléculaires différents. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 6 ci-après.

45

50

55

**T A B L E A U    6**

5

10

15

20

Poids moléculaire	Hauteur de mousse à 20°C	Stabilité* de la mousse une fois générée
3.0 x 10 <sup>6</sup>	mousse grossière	aucune
1.5 x 10 <sup>6</sup>	10 cm	2 minutes
8.0 x 10 <sup>5</sup>	8 cm	40 secondes
7.0 x 10 <sup>4</sup>	4 cm	12 secondes

25

\* stabilité estimée en mesurant le temps nécessaire à la disparition de la mousse après sa génération.

30

Du tableau 6, il apparaît qu'on peut contrôler la hauteur de mousse et sa stabilité, en réglant le poids moléculaire du polymère.

En faisant varier les paramètres illustrés dans les 4 séries d'essais ci-dessus, on voit que l'on peut choisir un polymère qui soit adapté à l'obtention d'une hauteur de mousse et d'une stabilité de mousse optimum pour un système donné.

35

### **Revendications**

40

1. Un procédé pour la récupération électrolytique d'un métal qui consiste à électrolyser une solution acide du métal, la solution contenant, à l'état dissous, un polyélectrolyte anionique ou cationique qui est ionisé dans les conditions d'électrolyse employées et dont la molécule possède un fragment hydrophobe de sorte que la tension superficielle de la surface du bain soit suffisamment réduite pour produire une mousse.

2. Un procédé selon la revendication 1, dans lequel le métal est le zinc.

45

3. Un procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le polyélectrolyte possède un fragment hydrophile qui n'est pas ionisé dans les conditions d'électrolyse.

4. Un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel les groupes ionisants dudit polyélectrolyte ne font pas partie du squelette du polymère.

50

5. Un procédé selon la revendication 4, dans lequel le polyélectrolyte contient des groupes sulfonate latéraux.

55

6. Un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le polyélectrolyte est dérivé d'acide styrène-sulfonique, d'acide vinylsulfonique, d'acide vinylphosphonique, d'acide 2-acrylamidométhylpropane-sulfonique ou de 2- ou 4-vinylpyridine, ou d'un sel de ceux-ci.

7. Un procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le fragment hydrophobe

est dérivé de styrène, d'un alkylstyrène ou d'une oléfine aliphatique.

8. Un procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 7, dans lequel le fragment hydrophile est dérivé d'acide acrylique, méthacrylique, crotonique, itaconique ou maléique.
9. Un procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le polyélectrolyte est un copolymère de 4-vinylpyridine et de styrène ou un poly(acide 4-styrène-sulfonique).
10. Un procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le polyélectrolyte est présent en une quantité de 0,25 à 5 parties par million.
11. Un procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le polyélectrolyte a un poids moléculaire de  $10^4$  à  $10^7$ .



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 91 40 3156

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)
A	US-A-2 978 394 (S.P. MOYER) 4 Avril 1961  * colonne 1, ligne 15 - ligne 21 * * colonne 1, ligne 65 - colonne 2, ligne 60 * ---	1, 2, 3, 7, 8, 10, 11	C25C1/16 C25C1/00
A	GB-A-2 077 765 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 23 Décembre 1981 * page 10; revendication 1 * ---	1	
A	US-A-2 913 377 (H. BROWN) 17 Novembre 1959 * colonne 3; exemple 1 * ---	1, 2	
A	EP-A-0 027 322 (INCO LIMITED) 22 Avril 1981 * page 4, ligne 1 - ligne 20 *  -----	1	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C25C
Lien de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 28 FEVRIER 1992	Examineur GROSEILLER P.A.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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			

EPO FORM 1503 01.82 (P0402)