(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication: **0 494 563 B1**

(12) # FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication de fascicule du brevet: **21.06.95** (51) Int. Cl.[6]: **C25C 1/16**

(21) Numéro de dépôt: **91403495.4**

(22) Date de dépôt: **20.12.91**

(54) **Procédé d'électroextraction du zinc.**

(30) Priorité: **07.01.91 FR 9100110**

(43) Date de publication de la demande:
15.07.92 Bulletin 92/29

(45) Mention de la délivrance du brevet:
21.06.95 Bulletin 95/25

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

(56) Documents cités:
US-A- 4 040 916

(73) Titulaire: **ELF ATOCHEM S.A.**
4 & 8, Cours Michelet
La Défense 10
F-92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeur: **Cachet, Chantal**
8, Impasse Compoint
F-75017 Paris (FR)
Inventeur: **Mariotte, Valérie**
135, Rue Ordener
F-75018 Paris (FR)
Inventeur: **Wiart, Robert**
15, Rue des Tulipes
F-77420 Champs-Sur-Marne (FR)

(74) Mandataire: **Leboulenger, Jean et al**
ATOCHEM
Département Propriété Industrielle
F-92091 Paris la Défense 10 Cédex 42 (FR)

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

EP 0 494 563 B1

Description

La présente invention concerne l'électroextraction du zinc en milieu acide, notamment en milieu sulfurique.

Dans l'électroextraction du zinc effectuée en milieu sulfate acide, la présence de petites quantités d'impuretés métalliques (Ge, Sb, Ni, Co, As,...) induit des difficultés sur le processus d'électrocristallisation du zinc : baisse du rendement faradique de l'électrocristallisation, stimulation du dégagement d'hydrogène et redissolution du dépôt de zinc. Ainsi, par exemple, pour des concentrations de Ni ou Co supérieures à 5 mg/l, le rendement diminue rapidement après une période stable d'incubation dont la durée dépend de la concentration de l'impureté. Les éléments Ge et Sb ont un effet particulièrement néfaste sur le rendement, même à des concentrations très faibles (environ 0,1 ppm) et pratiquement sans période d'incubation. D'une manière générale, la baisse de rendement provoquée par une impureté va de pair avec une dépolarisation de l'électrode de zinc, après incubation dans le cas du nickel ou du cobalt, mais quasi-immédiate dans le cas du germanium.

Les travaux visant à remédier à ces difficultés sont basés sur l'emploi d'additifs dans l'électrolyte. Ont notamment été étudiés les additifs suivants :

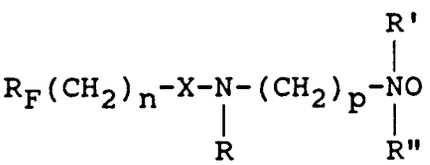
- le plomb (E.J. FRAZER, J. Electrochem. Soc., 135, 1988, p. 2465)
- la gomme arabique (M. MAJA et al, Oberflache-Surface, 24, 1983, p. 234)
- la glu (D.J. MACKINNON et al, J. Appl. Electrochem., 17, 1987, p. 1129)
- la réglisse "liquorice" (T.J. O'KEEFEE et al, J. Appl. Electrochem., 16, 1986, p. 913)
- le 2-butyne-1,4-diol (M. SIDER et al, J. Appl. Electrochem, 18, 1988, p. 54)
- un molybdate (M.M. JAKSIC, Surf. Coat. Technol., 28, 1986, p. 113)
- le chlorure de tétrabutyl ou tétraéthyl ammonium (D.J. MACKINNON et al, J. Appl. Electrochem., 9, 1979, p. 603)
- un mélange d'alcool éthoxyacétylénique ($HOCH_2C \equiv CCH_2OCH_2CH_2OH$), de chlorure de triéthyl benzyl ammonium et de polyéthylèneglycol (Chr. BOZHKOV et al, Proceedings of the 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrare, Suppl. n° 9, 1990, p. 1211).

L'alcool éthoxyacétylénique qui doit être présent à une concentration élevée, n'est pas un produit commercial. Il présente en outre l'inconvénient de se consommer durant l'électrolyse.

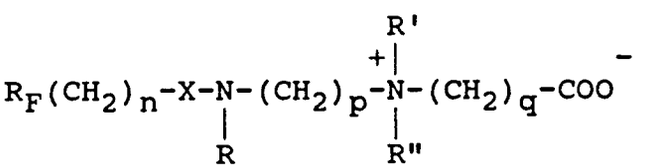
Il a maintenant été trouvé que les conditions d'électrocristallisation du zinc en présence d'impuretés métalliques (en particulier de germanium) peuvent être stabilisées en utilisant comme additif un composé tensio-actif comprenant un groupement perfluoroalkyle relié à un groupement hydrophile polyoxyéthylène, amine-oxyde ou bétaïne.

Le composé tensio-actif selon l'invention peut être choisi parmi les composés connus de formule :

$$R_F\text{-}CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_mH \qquad (I)$$



(II)



(III)

dans lesquelles R_F représente un radical perfluoroalkyle contenant de 4 à 20 atomes de carbone, m est un nombre allant de 6 à 18, n est égal à 0 ou 2, p est égal à 2 ou 3, q est égal à 1 ou 2, X représente un groupe CO ou SO_2, R représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone, et R' et R'', identiques ou différents, représentent chacun un groupe alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone.

Un groupe particulièrement préféré d'additifs selon l'invention est constitué par les composés dans lesquels R_F contient de 6 à 10 atomes de carbone, R est un atome d'hydrogène, R' et R'' des groupes

méthyle, X un groupe SO_2, m un nombre allant de 10 à 12, n est égal à 2, p égal à 3 et q égal à 1.

La quantité de composé tensio-actif fluoré selon l'invention à ajouter à l'électrolyte peut varier dans de larges limites en fonction de la nature et de la concentration des impuretés métalliques présentes dans l'électrolyte. Sans que cela nuise au déroulement du processus d'électroextraction, cette quantité peut généralement aller de 0,01 à 5 millimoles d'additif fluoré par litre d'électrolyte ; elle est de préférence comprise entre environ 0,1 et 2 mmol/l.

Pour une impureté métallique donnée, il existe généralement une concentration optimale d'additif fluoré permettant d'obtenir le meilleur rendement. Cette concentration optimale, variable selon l'additif considéré et la concentration de l'impureté métallique, peut être facilement déterminée par l'homme du métier.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

EXEMPLE 1

On utilise un électrolyte contenant 120 g/l de H_2SO_4, 55 g/l de Zn^{2+} et 90 mg/l de nickel. On effectue l'électrolyse dans les conditions suivantes :

- densité de courant : 50 mA/cm^2
- température : 36 °C
- électrode verticale en aluminium
- sans agitation

En suivant le potentiel de l'électrode au cours du temps, on constate que la période d'incubation (c'est-à-dire le temps de déstabilisation du système) est de 15 minutes.

Ce temps est supérieur à 48 heures lorsqu'on reproduit l'essai en ajoutant à l'électrolyte 0,33 millimole/litre du composé $C_6F_{13}CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_{11}H$.

En présence de manganèse (15,4 g/l) dans l'électrolyte, la période d'incubation retombe à 4 heures, le manganèse stimulant le dégagement d'hydrogène. Cette période remonte à 72 heures en ajustant à 2 millimoles/litre la concentration de l'électrolyte en composé $C_6F_{13}CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_{11}H$.

EXEMPLE 2

L'électrolyse est effectuée dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 1, avec un électrolyte contenant 120 g/l de H_2SO_4, 55 g/l de Zn^{2+} et des concentrations variables en germanium.

En l'absence d'additif, on observe une déstabilisation quasi-immédiate des conditions d'électrolyse avec redissolution du dépôt de zinc.

L'addition du composé $C_6F_{13}CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_{11}H$ permet de stabiliser le potentiel de l'électrode pendant au moins 8 heures. Le rendement faradique de l'électrocristallisation varie alors en fonction des concentrations en germanium et en composé polyfluoré (voir le tableau suivant).

Concentration de l'électrolyte en :		Rendement faradique (%)
Germanium (mg/litre)	$C_6F_{13}C_2H_4O(C_2H_4O)_{11}H$ (millimole/litre)	
0,127	0	0
0,127	0,094	88,9
0,254	0,094	88,3
0,381	0,094	55,7
0,508	0,094	49,2
0,508	0,190	79,6
0,508	0,280	73,8
0,635	0,280	75,4
0,889	0,280	84,5
1,180	0,280	71,7
1,180	0,380	74,0
1,180	0,470	76,2
1,180	0,570	61,0
1,700	0,570	63,0
2,100	0,570	75,7
2,300	0,570	73,4

En présence du composé polyfluoré, le rendement optimal correspond toujours à des dépôts de zinc à grains fins, sans empreinte laissée par les bulles d'hydrogène.

EXEMPLE 3

L'électrolyse est effectuée dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 1, avec un électrolyte contenant 120 g/l de H_2SO_4, 55 g/l de Zn^{2+} et 1,18 mg/l de germanium.

L'addition du composé (A) ou (B) ci-dessous permet de stabiliser le potentiel de l'électrode pendant au moins 8 heures.

(A) = $C_6F_{13}C_2H_4SO_2NHC_3H_6NO(CH_3)_2$

(B) = $C_6F_{13}C_2H_4SO_2NHC_3H_6N^+(CH_3)_2CH_2CO_2^-$

Le tableau suivant montre l'évolution du rendement faradique de l'électrocristallisation en fonction de la concentration en composé A ou B.

Tensio-actif fluoré	Concentration (millimole/litre)	Rendement faradique (%)
A	0,27	47,2
"	0,40	62,0
"	0,53	67,7
"	0,80	68,0
B	0,27	66,9
"	0,36	60,4
"	0,45	68,9
"	0,54	71,3

Avec ces composés A et a, on obtient une bonne homogénéité des rendements. Les dépôts de zinc sont formés d'ensembles de lamelles parallèles et disposées perpendiculairement au substrat d'aluminium.

EXEMPLE 4

On utilise un électrolyte contenant 120 g/l de H_2SO_4, 55 g/l de Zn^{2+} et 4,16 (ou 8,32) mg/l de nickel et on effectue l'électrolyse dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 1.

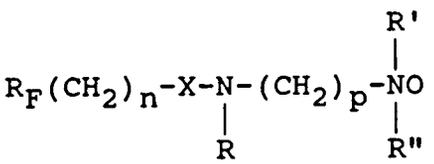
En l'absence de tensio-actif, le potentiel est destabilisé et le rendement faradique tombe à zéro avant huit heures.

Le potentiel de l'électrode est stabilisé pendant plus de 8 heures en ajoutant à l'électrolyte 0,094 millimole/litre du composé $C_6F_{13}CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_{11}H$. Le rendement faradique est égal à environ 86 %.

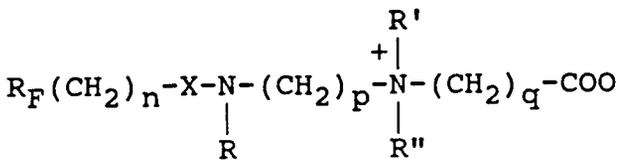
Revendications

1. Procédé d'électroextraction du zinc en milieu acide, caractérisé en ce que l'on ajoute à l'électrolyte un composé tensio-actif fluoré choisi parmi les composés de formule

$$R_F\text{-}CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_mH \qquad (I)$$



(II)



(III)

dans lesquelles R_F représente un radical perfluoroalkyle contenant de 4 à 20 atomes de carbone, m est un nombre allant de 6 à 18, n est égal à 0 ou 2, p est égal à 2 ou 3, q est égal à 1 ou 2, X représente un groupe CO ou SO_2, R représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone, et R' et R'', identiques ou différents, représentent chacun un groupe alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le radical R_F contient de 6 à 10 atomes de carbone, R est un atome d'hydrogène, R' et R'' sont des groupes méthyle, X est un groupe SO_2, m est un nombre allant de 10 à 12, n est égal à 2, p est égal à 3 et q est égal à 1.

3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le composé $C_6F_{13}CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_{11}H$ est utilisé comme additif.

4. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le composé $C_6F_{13}CH_2CH_2SO_2NHC_3H_6NO(CH_3)_2$ est utilisé comme additif.

5. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'additif est le composé $C_6F_{13}C_2H_4SO_2NHC_3H_6N^+(CH_3)_2CH_2CO^-{}_2$.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel l'électrolyte contient de 0,01 à 5 millimoles d'additif fluoré par litre.

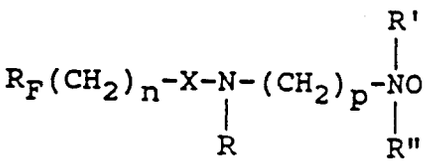
7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel l'électrolyte contient entre 0,1 et 2 millimoles/litre d'additif fluoré.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel on opère en milieu acide sulfurique.

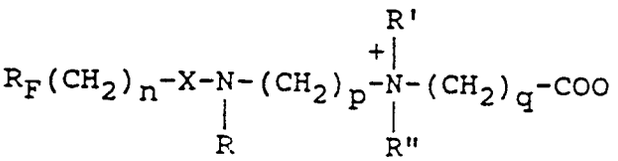
Claims

1. Process for the electroextraction of zinc in an acidic medium, characterised in that there is added to the electrolyte a fluorinated surface-active compound selected among the compounds of formulae :

$$R_F\text{-}CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_mH \qquad (I)$$



(II)



(III)

wherein R_F denotes a perfluoroalkyl radical containing from 4 to 20 carbon atoms, m is a number ranging from 6 to 18, n is equal to 0 or 2, p is equal to 2 or 3, q is equal to 1 or 2, X denotes a CO or SO_2 group, R denotes a hydrogen atom or an alkyl radical containing from 1 to 4 carbon atoms, and R' and R'', which may be identical or different, each represents an alkyl radical containing from 1 to 4 carbon atoms.

2. Process according to Claim 1, in which R_F contains from 6 to 10 carbon atoms, R is a hydrogen atom, R' and R'' are methyl groups, X is SO_2, m is a number ranging from 10 to 12, n is equal to 2, p is equal to 3, and q is equal to 1.

3. Process according to Claim 1, in which the compound $C_6F_{13}CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_{11}H$ is employed as additive.

4. Process according to Claim 1, in which the compound $C_6F_{13}CH_2CH_2SO_2NHC_3H_6NO(CH_3)_2$ is employed as additive.

5. Process according to Claim 1, in which the compound $C_6F_{13}C_2H_4SO_2NHC_3H_6N^+(CH_3)_2CH_2CO_2^-$ is employed as additive.

6. Process according to one of Claims 1 to 5, in which the electrolyte contains from 0.01 to 5 millimoles of fluorinated additive per litre.

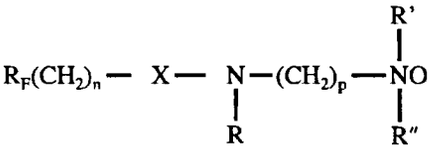
7. Process according to Claim 6, in which the electrolyte contains between 0.1 and 2 millimoles/litre.

8. Process according to one of Claims 1 to 7, in which the operation is carried out in a sulphuric acid medium.

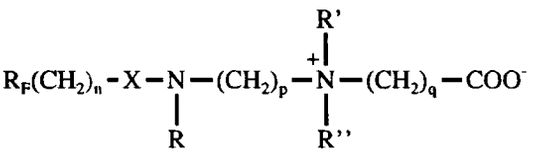
Patentansprüche

1. Verfahren zur Elektroextraktion von Zink in saurem Medium, dadurch gekennzeichnet, daß dem Elektrolyten eine fluorierte oberflächenaktive Verbindung zugegeben wird, die aus den Verbindungen der Formeln

R_F-$CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_mH$ (I)



(II)



(III)

ausgewählt wird,
in denen R_F eine Perfluoralkylgruppe mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellt, m eine Zahl von 6 bis 18, n 0 oder 2, p 2 oder 3, q 1 oder 2 ist, X eine CO- oder SO_2-Gruppe darstellt, R ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt und R' und R'' gleich oder unterschiedlich sind und jeweils eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der R_F-Rest 6 bis 10 Kohlenstoffatome enthält, R ein Wasserstoffatom ist, R' und R'' Methylgruppen sind, X eine SO_2-Gruppe ist, m eine Zahl von 10 bis 12, n 2, p 3 und q 1 ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Verbindung $C_6F_{13}CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_{11}H$ als Additiv verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Verbindung $C_6F_{13}CH_2CH_2SO_2NHC_3H_6NO(CH_3)_2$ als Additiv verwendet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Additiv die Verbindung $C_6F_{13}C_2H_4SO_2NHC_3H_6N^+(CH_3)_2CH_2CO^-{}_2$ ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Elektrolyt 0,01 bis 5 mmol an fluoriertem Additiv pro Liter enthält.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei der Elektrolyt zwischen 0,1 und 2 mmol/l an fluoriertem Additiv enthält.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, das in schwefelsaurem Medium durchgeführt wird.