



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(21) Numéro de dépôt : **93420096.5**

(51) Int. Cl.⁵ : **C25B 1/00**

(22) Date de dépôt : **04.03.93**

(30) Priorité : **05.03.92 FR 9202873**

(43) Date de publication de la demande :
08.09.93 Bulletin 93/36

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

(71) Demandeur : **SORAPEC S.A.**
192, rue Carnot
F-94120 Fontenay-sous-Bois (FR)

(71) Demandeur : **Lumbroso, Roger**
36, rue de Picpus
F-75012 Paris (FR)

(72) Inventeur : **Lumbroso, Roger**
36, rue de Picpus
F-75012 Paris (FR)

(74) Mandataire : **Moinas, Michel**
Cabinet Michel Moinas 13 Chemin du Levant
F-01210 Ferney-Voltaire (FR)

(54) **Procédé d'obtention d'hydroxydes métalliques.**

(57) Pour l'obtention d'hydroxydes métalliques sous une forme pulvérulente aisément séparable, à partir de ce métal en solution, on provoque, par passage d'un courant électrique à travers la solution, la formation du précipité d'hydroxyde contre une membrane échangeuse d'ions solide (4), cette membrane séparant le compartiment anodique (3) du compartiment cathodique (2).

Si la solution est une solution acide, la membrane est une membrane anionique. Si la solution est une solution basique, la membrane est une membrane cationique.

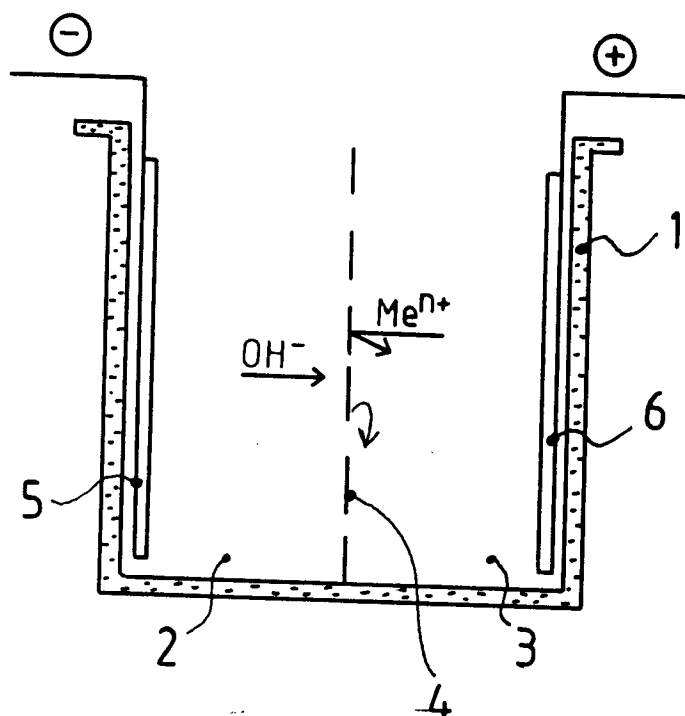


FIG 1

La présente invention se rapporte à un procédé d'obtention d'hydroxydes métalliques sous une forme pulvérulente aisément séparable, ainsi qu'à diverses applications de ce procédé.

Les hydroxydes métalliques, de formule générale $\text{Me}(\text{OH})_n$ se préparent ordinairement par action de solution alcaline sur des sels métalliques solubles, les hydroxydes précipités se présentant sous un aspect divisé et très souvent gélatineux.

La forme gélatineuse obtenue ne facilite pas le lavage de l'hydroxyde et sa séparation par filtration de la solution de départ et des eaux de lavage. Il est de la sorte ardu de l'obtenir sous une forme pulvérulente et à un degré de pureté convenable.

Dans d'autres cas, en particulier lorsque les hydroxydes sont solubles en milieu alcalin, par exemple ceux de métaux ayant un caractère amphotère, ils peuvent être théoriquement obtenus comme précipités à partir d'un milieu fortement basique par neutralisation à l'acide. Souvent, dans de nombreuses applications pratiques, on ne récupère pas les métaux dissous dans des milieux fortement basiques et les solutions qui les contiennent sont purement et simplement envoyées à la décharge, avec les risques de pollution et de toxicité que cela comporte.

La présente invention va permettre de remédier à ces inconvénients et d'obtenir des hydroxydes métalliques tant à partir de solutions acides que de solutions alcalines, sous une forme divisée pulvérulente, facilement lavable et, par voie de conséquence, à un degré de grande pureté.

Ce procédé se caractérise en ce qu'on provoque, par passage d'un courant électrique à travers la solution dans laquelle le métal est dissous, la formation du précipité d'hydroxyde contre une membrane échangeuse d'ions solide, cette membrane séparant le compartiment anodique du compartiment cathodique.

En utilisant ci-dessus l'expression "contre une membrane échangeuse d'ions solide" on entend signifier que la précipitation intervient sur la membrane, ou à proximité immédiate de celle-ci, dans une zone de l'ordre de 1 mm d'épaisseur à partir de la membrane.

Selon une première forme d'exécution, la solution est une solution acide et la membrane est une membrane anionique, par exemple une membrane comprenant des groupes ammonium quaternaires. Cette forme d'exécution permet la précipitation et l'isolation de l'hydroxyde métallique à partir d'une solution acide.

Selon une deuxième forme d'exécution, la solution est une solution basique et la membrane est une membrane cationique, par exemple une membrane comprenant des groupes SO_3H^- .

Dans un cas comme dans l'autre, la membrane est par exemple un polymère insoluble dans laquelle a été incluse une résine échangeuse d'ions, ou bien une membrane en polymère insoluble, par exemple en polytétrafluoroéthylène, qui a été irradiée de façon à pouvoir y greffer des polystyrènes porteurs de groupes chargés, comme ceux indiqués ci-dessus.

L'invention sera mieux comprise en référence aux dessins annexés, donnés à titre d'exemples non limitatifs. Dans ces dessins :

- la figure 1 correspond à la forme d'exécution où l'hydroxyde métallique est précipité à partir d'une solution acide, et
- la figure 2 correspond à la forme d'exécution dans laquelle l'hydroxyde métallique est précipité à partir d'une solution alcaline.

Sur la figure 1, on a représenté une cuve 1 dans laquelle on va faire passer un courant électrique et qui est divisée en deux parties, un compartiment cathodique 2 et un compartiment anodique 3, par une membrane anionique 4. Dans cette cuve sont placées dans le compartiment cathodique 2 une cathode 5 et dans le compartiment anodique 3 une anode 6.

Le compartiment cathodique 2 est rempli du catholyte, par exemple une solution basique de soude ou de potasse, et est muni d'une cathode 5 fait dans un métal inaltérable en milieu alcalin, par exemple en nickel.

Le compartiment anodique 3 est rempli de l'anolyte, en l'occurrence une solution du sel du métal Me dont on veut précipiter l'hydroxyde. L'anode est par exemple réalisée dans ce même métal, selon la technique de l'anode soluble.

On fait passer un courant électrique, avantageusement sous une différence de potentiel comprise entre 5 et 20 V, sous une intensité comprise de préférence entre 5 et 20 A/dm², ce qui induit les mouvements suivants.

Les ions du métal Me^{n+} de l'anolyte se déplacent en direction de la cathode, mais leur passage dans le catholyte est interdit par la présence de la membrane anionique ; les ions OH^- du catholyte se déplacent en direction de l'anode, et ils rencontrent les ions Me^{n+} en traversant la membrane anionique.

La formation de l'hydroxyde $\text{Me}(\text{OH})_n$ se fait alors sur la face anionique de la membrane, en raison de sa basicité élevée, qui est renouvelée en permanence du fait de la régénération constante de la membrane par l'apport continu d'ions OH^- .

L'hydroxyde formé se détache de la membrane et tombe dans l'anolyte. Il présente un aspect pulvérulent et sec qui permet sa filtration et son lavage sans aucune difficulté.

Il est important pour la formation de l'hydroxyde que l'anolyte soit maintenu à un pH compris entre 0,5 et

un pH inférieur à celui qui entraînerait l'hydrolyse de la solution d'anolyte, ce qui provoquerait une précipitation intempestive de l'hydroxyde sous forme gélatineuse. Ce pH est par exemple de l'ordre de 4,5 lorsque l'anolyte est une solution de ZnSO_4 , le précipité obtenait étant évidemment $\text{Zn}(\text{OH})_2$. La concentration de l'anolyte en métal Me est maintenue constante par dissolution de l'anode.

5 Dans une variante où on ne travaille pas en anode soluble, on reconstitue la concentration de la solution traitée par addition et dissolution d'un sel du métal dont on veut obtenir l'hydroxyde, par exemple du carbonate. L'anode, inaltérable, est par exemple en plomb ou en titane ruthénié.

On peut ainsi préparer des hydroxydes de métaux tels que le chrome, le nickel, le cadmium, le cobalt, le zinc ou l'uranium, ou des hydroxydes doubles ou triples tels que l'hydroxyde double de nickel et de cadmium
10 ou l'hydroxyde triple de nickel, cadmium et cobalt.

Des applications de ce procédé se situent notamment dans le domaine du traitement du minerai d'uranium pour récupérer le métal par l'intermédiaire de son hydroxyde, la solution acide de départ contenant le sel d'uranium étant une solution d'attaque acide d'un minerai d'uranium.

La figure 2 représente une installation analogue, comprenant une cuve 1, un compartiment cathodique 2 avec la cathode 5 et un compartiment anodique 3 avec l'anode 6. Cette fois-ci, les compartiments cathodique
15 2 et anodique 3 sont séparés par une membrane cationique 7.

Le compartiment anodique est rempli de la solution à traiter ou anolyte dont on veut précipiter l'hydroxyde qui, rappelons-le, est une solution du métal en milieu alcalin, avantageusement une solution fortement concentrée en soude ou en potasse, par exemple de la soude ou de la potasse 8N. Le compartiment cathodique est
20 rempli du catholyte, par exemple une solution 0,5N de potasse et les compartiments cathodique et anodique sont respectivement équipés d'électrodes en un métal inaltérable, comme indiqué plus haut par exemple.

Le passage du courant électrique induit les mouvements suivants.

Les cations alcalins, par exemple Na^+ ou K^+ , cheminent du compartiment anodique 3 vers le compartiment cathodique 2 à travers la membrane cationique 7. Le catholyte s'enrichit en alcali au fur et à mesure de ce
25 passage et, par voie de conséquence, l'anolyte voit son pH diminuer. Lorsque la diminution de pH est suffisante, l'hydroxyde métallique $\text{Me}(\text{OH})_n$ précipite sous une forme aisément filtrable. On peut alors parler d'un phénomène d'électro-dialyse.

Une application intéressante de cette forme d'exécution est la régénération des solutions fortement basiques obtenues lors du formage électro-chimique des métaux, par exemple de l'aluminium. Dans ce cas, la solution de départ contenant l'aluminium engagé sous forme d'ions AlO_2^- a une concentration de 8N et perd ses propriétés lorsque la concentration a une valeur aux environs de 2N. Il s'agit alors de reformer une solution
30 alcaline 8N dans le compartiment cathodique et de retrouver l'aluminium sous forme d'hydroxyde, précipité dans le compartiment anodique.

Une autre application est la régénération par la récupération des métaux dissous dans les solutions basiques que sont les électrolytes basiques de piles d'accumulateurs, par exemple les piles aluminium/air.

L'invention va être maintenant illustrée par quelques exemples, donnés à titre non limitatif.

Exemples 1 à 5

40 En utilisant les conditions résumées sur le tableau qui suit où les % sont des pourcentages pondéraux, on obtient les hydroxydes sous une forme aisément filtrable et purifiable, étant bien entendu que ces hydroxydes, par suite de leur forme pulvérulente peuvent facilement être soumis à des cycles de purification ultérieures.

45

50

55

Exemple	Hydroxyde préparé	Anolyte	Catholyte	Courant	Produit obtenu	Rendement
1	Hydroxyde de nickel	Solution de sulfate de nickel 12N Anode de nickel	Solution de soude N Cathode de nickel	10 A/dm ² V 12 à 18 V	Hydroxyde de nickel à 70 % de nickel	65 à 85 %
2	Hydroxyde de cadmium	Solution de sulfate de cadmium 12N Anode de cadmium	Solution de soude N Cathode de nickel	10 A/dm ² V 15 à 19 V	Hydroxyde de cadmium à 81,5 % de cadmium	70 à 80 %
3	Hydroxyde de nickel et de cadmium	Solution de sulfate de nickel 12N Solution de sulfate de cadmium 0,3N Cd/Ni 5 % Anode de nickel	Solution de soude N Cathode de plomb	10 A/dm ² V 12 à 18 V	Hydroxyde de nickel et de cadmium contenant 67,6 % Ni 3,3 % Cd Cd/Ni 5 %	

Exemple	Hydroxyde préparé	Anolyte	Catholyte	Courant	Produit obtenu	Rendement
4	Hydroxyde triple de nickel, cadmium et cobalt	Solution de sulfate de nickel 12N Solution de sulfate de cadmium 0,3N Cd/Ni 5 % Solution de sulfate de cobalt 1,2N Co/Ni 10 % Anode de nickel	Solution de soude N Cathode de nickel	10 A/dm ² V 12 à 18 V	Hydroxyde triple de nickel, de cadmium et de cobalt comprenant 62,6 % Ni 3 % Cd 6,2 % Co Cd/Ni 5 % Co/Ni 10 %	65 à 85 %
5	Hydroxyde d'aluminium	Potasse 2N Aluminate de potassium 495 g/l Anode de plomb	Potasse 0,5N Cathode de plomb	15 A/dm ² V 6 à 15 V	Hydroxyde d'aluminium comprenant 39 % Aluminium dans le produit sec de l'anolyte Potasse 7N dans le catholyte	

Revendications

- 5 **1.** Procédé d'obtention d'hydroxydes métalliques sous une forme pulvérulente aisément séparable, à partir de ce métal en solution, caractérisé en ce qu'on provoque, par passage d'un courant électrique à travers la solution, la formation du précipité d'hydroxyde contre une membrane échangeuse d'ions solide, cette membrane séparant le compartiment anodique du compartiment cathodique.
- 10 **2.** Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution est une solution acide et la membrane est une membrane anionique.
- 3.** Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution est une solution basique et que la membrane est une membrane cationique.
- 15 **4.** Application du procédé selon la revendication 2, à l'obtention d'hydroxydes de métaux choisis dans le groupe comprenant le chrome, le nickel, le cambium, le cobalt, le zinc ou l'uranium.
- 5.** Application selon la revendication 4, à l'obtention d'hydroxydes doubles de nickel et de cambium ou d'hydroxydes triples de nickel, cambium et cobalt.
- 20 **6.** Application selon la revendication 4, à l'obtention d'hydroxydes d'uranium, caractérisée en ce que la solution acide est une solution d'attaque acide d'un minerai d'uranium.
- 7.** Application du procédé selon la revendication 3, à la régénération de solutions basiques de métaux par élimination du précipité d'hydroxyde formé.
- 25 **8.** Application selon la revendication 7, caractérisée en ce que la solution basique est une solution de formage électrochimique des métaux.
- 9.** Application selon la revendication 7, caractérisé en ce que la solution basique est un électrolyte basique de piles d'accumulateurs.
- 30 **10.** Application selon la revendication 9, caractérisé en ce que les piles sont des piles aluminium/air.

35

40

45

50

55

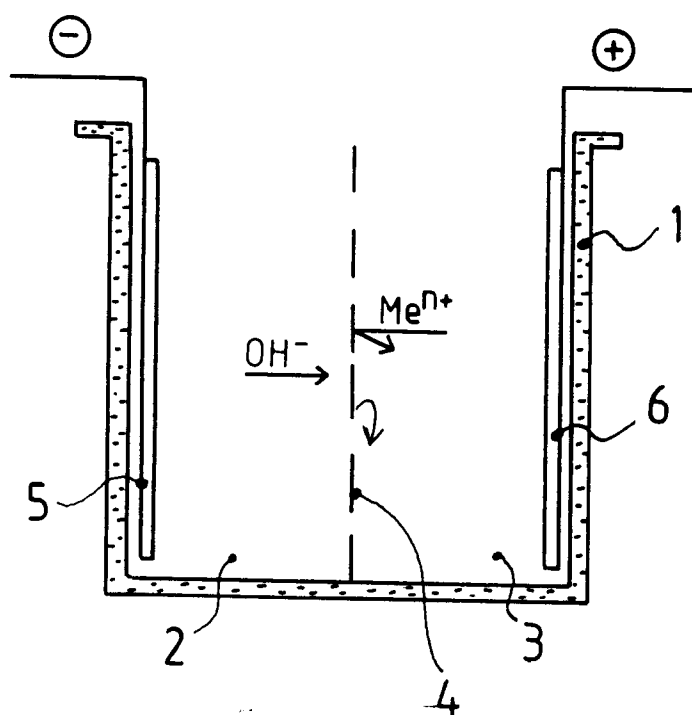


FIG 1

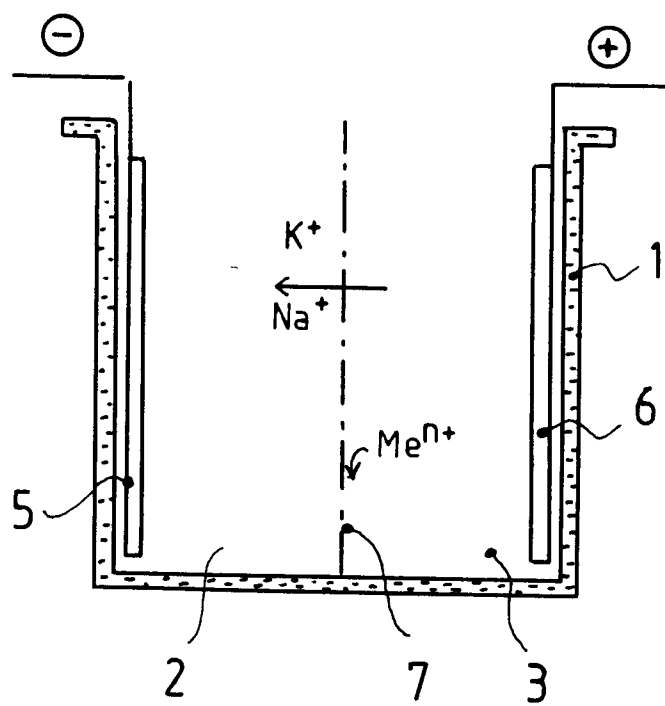


FIG 2



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 93 42 0096

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	Section Ch, Week 8847, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class J03, AN 88-334249 & JP-A-63 247 385 (TOYO SODA MFG KK) 14 Octobre 1988 * abrégé *	1,2	C25B1/00
X	US-A-2 832 728 (R.KUNIN) 29 Avril 1958 * colonne 2, ligne 20 - colonne 3, ligne 9 * * colonne 4 - colonne 6; revendications 1-10 * * figure X *	1,2,3,4, 6	
A	EP-A-0 014 111 (SOCIETE METALLURGIQUE LE NICKEL) 6 Août 1980 * page 2, ligne 24 - page 6, ligne 15 *	1	
A	US-A-4 067 788 (F. SOLOMON) 10 Janvier 1978 * colonne 3, ligne 46 - ligne 55 * * colonne 4 - colonne 6; revendications 1-12 *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C25B
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 16 JUIN 1993	Examineur GROSEILLER P.A.
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			

EPO FORM 1503 03.82 (P0402)