



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 099 782 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
**16.05.2001 Bulletin 2001/20**

(51) Int Cl.7: **C25D 21/14**, C25D 3/02,  
C25D 3/30, C25D 3/32,  
B01F 1/00

(21) Numéro de dépôt: **00403078.9**

(22) Date de dépôt: **07.11.2000**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR**  
Etats d'extension désignés:  
**AL LT LV MK RO SI**

(72) Inventeurs:  
• **Fritzinger, Bernard**  
**57840 Waldwisse (FR)**  
• **Sardoy, Marc**  
**57070 Metz (FR)**

(30) Priorité: **12.11.1999 FR 9914186**

(74) Mandataire: **Neyret, Daniel et al**  
**c/o Cabinet Lavoix,**  
**2, Place d'Estienne d'Orves**  
**75441 Paris Cedex 09 (FR)**

(71) Demandeur: **USINOR**  
**92800 Puteaux (FR)**

(54) **Installation et procédé de dissolution électrolytique par oxydation d'un métal.**

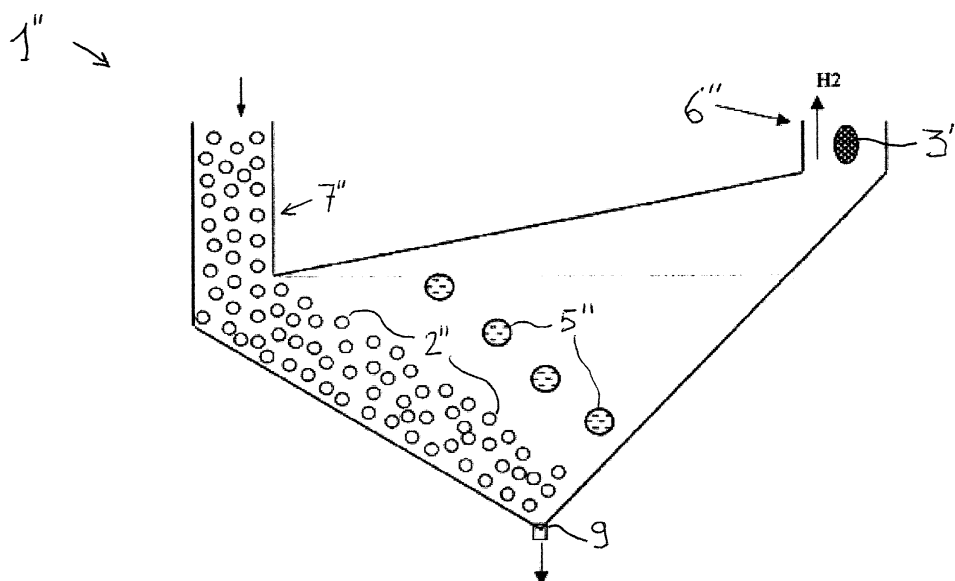
(57) L'installation comprend :

- une cellule d'électrolyse (1'') dotée d'une anode soluble (2'') et d'une cathode insoluble (3'') sans membrane interposée,
- des moyens pour introduire et prélever du bain dans la cellule,
- des moyens pour maintenir un gradient de densité

de bain dans ladite cellule adapté pour que, si D1 est la densité du bain au voisinage de la cathode et si D2 est la densité du bain au voisinage de l'anode,  $(D2 - D1) \geq 100 \text{ g/l}$ .

Procédé associé.

Grâce à la séparation densitométrique, le métal dissous ne se redépote pas sur la cathode et le rendement global de dissolution est amélioré.



**Fig.3**

**EP 1 099 782 A1**

## Description

**[0001]** L'invention concerne une installation de dissolution électrolytique par oxydation d'un métal comprenant :

- une cellule d'électrolyse dotée d'une anode soluble à base dudit métal à dissoudre et d'une cathode insoluble sans membrane interposée,
- des moyens pour introduire dans ladite cellule du bain d'électrolyte à enrichir en ions dudit métal oxydé et des moyens pour prélever de ladite cellule du bain enrichi en ions dudit métal oxydé, adaptés pour maintenir au moins partiellement immergées ladite anode et ladite cathode dans ledit bain,
- des moyens pour faire circuler un courant électrique entre ladite anode soluble et ladite cathode de manière à dissoudre dans ledit bain le métal de ladite anode.

**[0002]** L'invention concerne également un procédé de production en continu de solution d'un métal comprenant les étapes consistant à :

- introduire, dans une cellule d'électro-dissolution dotée d'une anode soluble à base dudit métal et d'une cathode insoluble sans membrane interposée, du bain d'électrolyte à enrichir en ions dudit métal de manière à maintenir au moins partiellement immergées ladite anode et ladite cathode,
- faire circuler un courant électrique d'électro-dissolution entre ladite anode soluble et ladite cathode de manière à dissoudre le métal dans ledit bain par oxydation de ladite anode,
- prélever de la cellule d'électro-dissolution du bain enrichi en ions dudit métal constituant la solution dudit métal.

**[0003]** Les applications des installations et des procédés du type précités concernent les métaux qui se dissolvent mal chimiquement ; une application importante concerne l'enrichissement en ions stanneux ( $\text{Sn}^{2+}$ ) de solutions usées d'électro-étamage ou la production de solutions d'électro-étamage à partir d'électrolyte vierge.

**[0004]** Le document EP 0 550 002 décrit une installation et un procédé de ce type, qui servent à alimenter en solution d'électro-étamage une cellule d'électro-déposition dotée d'une anode insoluble et d'un matériau à surface métallique servant de cathode destiné à être revêtu d'étain ; la cellule d'électro-dissolution de l'installation de production de solution d'électro-étamage et la cellule d'électro-déposition sont reliées en boucle fermée ou quasi-fermée de sorte que la solution d'électro-étamage enrichie est prélevée dans la cellule d'électro-dissolution pour être amenée dans la cellule d'électro-déposition, et que, à l'inverse, la solution d'électro-étamage à enrichir est prélevée dans la cellule d'électro-

déposition pour être amenée dans la cellule d'électro-dissolution.

**[0005]** Pour éviter les inconvénients cités page 2, lignes 47 à 52 de ce document, l'installation d'électro-dissolution ne comporte pas de membrane interposée entre l'anode soluble et la cathode.

**[0006]** Selon le procédé décrit dans ce document, comme l'installation d'électro-dissolution ne comporte pas de membrane, lorsque l'on fait circuler un courant électrique d'électro-dissolution de ladite anode soluble vers ladite cathode, une partie de l'étain dissous à l'anode se dépose sur la cathode, ce qui nuit au rendement global de dissolution de l'installation de production de solution d'électro-étamage.

**[0007]** Selon une caractéristique essentielle du procédé d'électro-dissolution décrit dans ce document, on contrôle la vitesse de dépôt d'étain sur la cathode à un niveau inférieur à la vitesse de dissolution d'étain à l'anode, en renforçant la réaction de production d'hydrogène sur cette cathode.

**[0008]** Selon la revendication 8 de ce document, un moyen pour renforcer la réaction de production d'hydrogène sur cette cathode consiste à augmenter la densité de courant au niveau de cette cathode, par exemple en diminuant la surface de cette cathode en deçà de celle de l'anode soluble.

**[0009]** Selon ce document, cette installation et ce procédé permettent d'enrichir des bains d'électrolyte très variés, comme par exemple des bains d'acide sulfurique, des bains de ferrostannate, des bains de sulfonate de méthane, des bains de sulfonate de crésol, des bains d'halogénure, des bains de fluosilicates, et des bains de fluoroborate.

**[0010]** Comme indiqué à la page 4, lignes 46 à 50 de ce document, au niveau de l'anode, il est préférable de maintenir une densité de courant inférieure à la densité de courant critique à laquelle commence à se former de l'oxygène, ce qui permet d'éviter ou, à tout le moins, de limiter la formation de boues d'oxyde d'étain ( $\text{SnO}$ ).

**[0011]** Comme indiqué à la page 4, lignes 50 à 52 de ce document, le rendement d'électro-dissolution est d'autant meilleur que la température du bain est élevée et que le bain est agité et homogène en composition.

**[0012]** L'invention a pour but d'améliorer sensiblement les rendements d'électrodéposition des procédés et des installations du type précité.

**[0013]** A cet effet, l'invention a pour objet une installation de dissolution électrolytique par oxydation d'un métal comprenant :

- une cellule d'électrolyse dotée d'une anode soluble à base dudit métal à dissoudre et d'une cathode insoluble sans membrane interposée,
- des moyens pour introduire dans ladite cellule du bain d'électrolyte à enrichir en ions dudit métal oxydé et des moyens pour prélever dans ladite cellule du bain enrichi en ions dudit métal oxydé, adaptés pour maintenir au moins partiellement immergées

- ladite anode et ladite cathode dans ledit bain,
- des moyens pour faire circuler un courant électrique entre ladite anode soluble et ladite cathode de manière à dissoudre dans ledit bain le métal de ladite anode,

caractérisée en ce qu'elle comprend des moyens pour maintenir un gradient de densité de bain dans ladite cellule adapté pour que, si D1 est la densité du bain au voisinage de la cathode et si D2 est la densité du bain au voisinage de la partie la plus active de l'anode,  $D2 > D1$  et  $(D2 - D1) \geq 100$  g/l.

**[0014]** Ces moyens pour maintenir un gradient de densité de bain ne sauraient donc comprendre une membrane.

**[0015]** Dans le cas où la température du bain est approximativement homogène dans la cellule, cette différence de densité correspond essentiellement à une différence de concentration en ions du métal oxydé ; de préférence, si C1 est la concentration en ions de ce métal au voisinage de la cathode et si C2 est la concentration en ions de ce métal au voisinage de la partie la plus active d'anode,  $C1 \ll 10\,000 \times C2$  ; de préférence, C1 reste inférieur au seuil de concentration au delà duquel un dépôt dudit métal se forme sur la cathode.

**[0016]** On définit « la partie la plus active d'anode » comme celle regroupant les points de l'anode où les densités de courant sont les plus élevées et représentent 90% du courant circulant entre anode et cathode ; cette précision est importante dans le cas où l'anode est formée de granules dudit métal et où seule une partie des granules immergés concourt directement à l'électrodissolution.

**[0017]** Grâce à la séparation densitométrique, le métal dissous ne se redépote pas (ou peu) sur la cathode et le rendement global de dissolution est amélioré ; l'avantage principal de l'invention est que, comme la concentration en ions métalliques reste faible au voisinage de la cathode, on évite ou du moins on limite le dépôt de métal sur la cathode, ce qui améliore le rendement global d'électro-dissolution de l'installation.

**[0018]** L'invention peut également présenter une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- les moyens pour maintenir ledit gradient de densité comprennent la disposition de la cathode dans le bain à un niveau situé au dessus du niveau moyen de la partie la plus active d'anode, la différence de niveau entre celui de la cathode et celui de la partie la plus active d'anode étant adaptée pour maintenir ledit gradient de densité.

**[0019]** Dans cette configuration, le dégagement d'hydrogène ne perturbe pas la zone de bain comprise entre l'anode et la cathode, ce qui facilite le maintien dudit gradient de densité.

- les moyens pour maintenir ledit gradient de densité

comprennent des moyens pour maintenir un gradient de température dans le bain adapté pour que, si T1 est la température du bain au voisinage de la cathode et si T2 est la température du bain au voisinage de la partie la plus active de l'anode,  $T1 > T2$  et la différence  $(T1 - T2)$  est adaptée pour maintenir ledit gradient de densité ; de préférence,  $(T1 - T2) > 15^\circ\text{C}$ .

On renforce ainsi par des moyens thermiques le gradient de densité de bain ; de préférence, ces moyens comprennent des moyens de refroidissement du bain au voisinage de la partie la plus active d'anode.

- les moyens pour maintenir ledit gradient de densité comprennent :

- la disposition des moyens d'introduction de bain à enrichir adaptée pour introduire le bain au dessus du niveau de la cathode dans ladite cellule d'électrodissolution,
- la disposition des moyens de prélèvement de bain enrichi adaptée pour prélever le bain en dessous du niveau de la partie la plus active d'anode.

**[0020]** Ces dispositions concourent également au maintien du gradient de densité de bain dans la cellule ; le bain à enrichir peut être du bain « usagé » faiblement concentré en métal oxydé et/ou du bain « neuf » ne contenant pas de métal oxydé.

- ladite cellule comprend un compartiment cathodique séparé du reste du bain par une cloison qui traverse la surface du bain et s'étend en profondeur jusqu'au niveau de la cathode.

L'avantage est alors que le dégagement d'hydrogène est canalisé dans ce compartiment et ne perturbe pas l'ensemble du bain, ce qui permet de maintenir au mieux le gradient de densité.

- les moyens d'introduction de bain à enrichir sont adaptés pour introduire du bain « neuf » ne contenant pas d'ions du métal oxydé dans le compartiment cathodique.

**[0021]** On entend par bain « neuf » ne contenant pas d'ions du métal oxydé, de l'électrolyte « vierge » dans lequel aucune addition d'ions du métal oxydé n'a été effectuée.

**[0022]** Comme on introduit alors au voisinage de la cathode du bain ne contenant pas d'ions métalliques, la concentration en ions métalliques au voisinage de la cathode est quasiment nulle, ce qui diminue d'autant le dépôt de métal sur la cathode et améliore le rendement global d'électro-dissolution de l'installation.

- ladite cellule comprend au moins un compartiment anodique séparé du reste du bain par une cloison qui traverse la surface du bain et s'étend en profon-

deur jusqu'au dessus du niveau de la partie la plus active d'anode.

- les moyens d'introduction de bain à enrichir sont adaptés pour introduire du bain dans le compartiment anodique.

Dans cette configuration, l'introduction de bain ne perturbe pas la zone de bain comprise entre l'anode et la cathode, ce qui facilite le maintien dudit gradient de densité.

- ladite anode est essentiellement formée de granulés dudit métal.

**[0023]** Avantages : facilité de remplacement, grande surface de contact avec l'électrolyte entraînant un abaissement de la densité de courant, ce qui diminue les risques de dégagement d'oxygène et de formation de boues.

**[0024]** L'invention a également pour objet un procédé de production de solution d'un métal comprenant les étapes consistant à :

- introduire, dans une cellule d'électro-dissolution dotée d'une anode soluble à base dudit métal et d'une cathode insoluble sans membrane interposée, du bain d'électrolyte à enrichir en ions dudit métal de manière à maintenir au moins partiellement immergées ladite anode et ladite cathode,
- faire circuler un courant électrique d'électro-dissolution entre ladite anode soluble et ladite cathode de manière à dissoudre le métal dans ledit bain par oxydation de ladite anode,
- prélever dans la cellule d'électro-dissolution du bain enrichi en ions dudit métal constituant la solution dudit métal,

caractérisé en ce que, pendant ces étapes, on maintient dans le bain un gradient de densité adapté pour que, si D1 est la densité du bain au voisinage de la cathode et si D2 est la densité du bain au voisinage de la partie la plus active de l'anode,  $D2 > D1$  et  $(D2 - D1) \geq 100$  g/l.

**[0025]** L'invention peut également présenter une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- pendant ces étapes, on maintient dans le bain un gradient de température adapté pour que, si T1 est la température du bain au voisinage de la cathode et si T2 est la température du bain au voisinage de la partie la plus active de l'anode,  $T1 > T2$  et la différence  $(T1 - T2)$  est adaptée pour maintenir ledit gradient de densité ; de préférence,  $(T1 - T2) > 15^\circ\text{C}$ .
- pour mettre en oeuvre le procédé,
  - on introduit le bain à enrichir au dessus du niveau de la cathode dans ladite cellule d'électrodissolution,
  - on prélève le bain enrichi en dessous du niveau

de la partie active d'anode,

- et, les débits d'introduction et de prélèvement étant approximativement égaux pour maintenir un niveau approximativement constant de bain dans ladite cellule et définissant le débit de renouvellement de bain,

ledit débit de renouvellement est adapté pour maintenir ledit gradient de densité.

**[0026]** On prend alors en compte la différence entre la concentration en ions métalliques dans le bain enrichi (sortant) et celle dans le bain à enrichir (entrant).

- ledit métal est à base d'étain.
- ledit bain est choisi dans le groupe comprenant les bains à base d'alcanes sulfoniques, d'aryl sulfonique, d'acide sulfonique, d'acide sulfurique, les bains d'halogénure, les bains de fluosilicates, et les bains de fluoborate.

**[0027]** L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre, donnée à titre d'exemple non limitatif, et en référence aux figures annexées sur lesquelles :

- la figure 1 est un schéma de principe d'une installation de dissolution électrolytique selon l'invention, sans membrane et sans agitation de l'électrolyte, où la cathode est disposée au dessus de l'anode.
- la figure 2 représente un mode particulier de réalisation d'une installation de dissolution électrolytique selon l'invention, avec deux compartiments anodiques et un compartiment cathodique central.
- les figures 3 et 4 sont respectivement un schéma en coupe transversale et un schéma en perspective d'un autre mode de réalisation d'une installation de dissolution électrolytique selon l'invention, avec un compartiment anodique latéral et un compartiment cathodique sur le côté opposé.

**[0028]** A titre d'exemple non limitatif, on va décrire l'invention dans la cas de son application pour l'enrichissement en ions stanneux ( $\text{Sn}^{2+}$ ) de solutions usées d'électro-étamage.

**[0029]** L'installation de dissolution électrolytique d'étain comprend une cellule 1 d'électrolyse dotée d'une anode soluble 2 d'étain et d'une cathode insoluble 3 ; aucune membrane n'est interposée entre l'anode 2 et la cathode 3 ; la cathode 3 est en matériau conducteur choisi de manière adaptée pour résister à l'électrolyte et pour présenter une surtension de dégagement d'hydrogène aussi faible que possible ; d'une manière classique, on prend ici une cathode en acier inoxydable.

**[0030]** Comme indiqué sur la figure 1, la cathode 3 est disposée dans la cellule au dessus de l'anode 2.

**[0031]** L'installation comporte une conduite de prélèvement de bain enrichi débouchant dans le fond de la

cellule, au niveau ou en dessous de l'anode (non représentée sur la figure 1); de préférence, comme illustré aux figures 2 à 4, le fond de la cellule présente une forme conique évasée vers le haut débouchant vers le bas, au sommet du cône, dans la conduite de prélèvement de bain enrichi.

**[0032]** L'installation comporte au moins une conduite d'introduction de bain à enrichir ou d'électrolyte vierge débouchant dans la cellule au niveau ou au dessus de la cathode (non représentée sur la figure 1).

**[0033]** L'installation comprend des moyens classiques 4 pour faire circuler un courant électrique continu entre l'anode soluble 2 et la cathode 3, adaptés pour dissoudre l'étain de l'anode 2 en évitant sinon en limitant le dégagement d'oxygène.

**[0034]** L'installation comprend des moyens pour réguler la température de la cathode de manière à limiter son échauffement.

**[0035]** De préférence, l'installation comprend des moyens 5 pour refroidir le bain au voisinage de l'anode à une température T2 inférieure à la température T1 du bain au voisinage de la cathode ; sur la figure 1, ces moyens correspondent à une double cuve contenant un liquide de refroidissement dans laquelle le fond de la cellule 1 est plongé.

**[0036]** On va maintenant décrire la mise en oeuvre du procédé selon l'invention à partir d'un bain d'électro-étamage à enrichir en ions stanneux  $\text{Sn}^{2+}$ .

**[0037]** Par la conduite d'introduction de bain, on introduit du bain d'électro-étamage à enrichir en ions stanneux dans la cellule 1 jusqu'à immerger la cathode 3.

**[0038]** A l'aide des moyens 4 pour faire circuler un courant électrique, on fait passer un courant électrique continu entre anode 2 et cathode 3 de manière à dissoudre l'étain de l'anode tout en évitant de dégager de l'oxygène à l'anode ; ainsi, il convient que la densité de courant reste, en tout point de l'anode, inférieure à la densité de courant limite ( $J_{\text{lim.}}$ ) au delà de laquelle, dans les conditions d'électro-dissolution, on commencerait à dégager de l'oxygène ; ces conditions d'électro-dissolution comprennent notamment la concentration en  $\text{Sn}^{2+}$ , la température au voisinage de l'anode, et la composition du bain.

**[0039]** En maintenant la densité de courant en deçà de ( $J_{\text{lim.}}$ ), on évite :

- le dégagement d'oxygène qui perturberait le bain, l'agiterait au point d'empêcher la formation du gradient de densité propre à l'invention,
- la formation de boues par réaction de l'oxygène naissant sur l'étain de l'anode.

**[0040]** Le passage du courant provoque donc la formation d'ions  $\text{Sn}^{2+}$  au voisinage de l'anode et le dégagement d'hydrogène à la cathode.

**[0041]** Par la conduite de prélèvement de bain, on prélève alors en continu du bain au voisinage de l'anode (voir flèche pointant vers le bas partant du fond de cel-

lule sur les figures 2 et 3); à cause de la formation des ions  $\text{Sn}^{2+}$ , le bain prélevé est donc enrichi en ions  $\text{Sn}^{2+}$  de manière à être apte à servir d'électrolyte pour une opération d'électro-étamage classique.

**[0042]** Par la conduite d'introduction de bain, on introduit en continu du bain d'électro-étamage ou de l'électrolyte vierge à enrichir en ions stanneux dans la cellule à un débit correspondant approximativement à celui du débit de prélèvement, de manière à maintenir le niveau du bain constant dans la cellule 1.

**[0043]** De préférence, à l'aide des moyens pour réguler la température de la cathode et des moyens 5 pour refroidir le bain au voisinage de l'anode, on maintient dans le bain un gradient de température adapté pour que, si T1 est la température du bain au voisinage de la cathode et si T2 est la température du bain au voisinage de la partie la plus active de l'anode,  $T1 > T2$ ; de préférence,  $T1 - T2 > 15^\circ\text{C}$ .

**[0044]** Ainsi, en régime permanent, comme le bain n'est pas agité dans la cellule contrairement aux bains de l'art antérieur tels que décrits dans EP 550 002 déjà cité, et comme la cathode est disposée au dessus de l'anode, comme le bain pauvre en  $\text{Sn}^{2+}$  est introduit par le haut de la cellule alors que le bain enrichi en  $\text{Sn}^{2+}$  est prélevé par le bas, la concentration en ions  $\text{Sn}^{2+}$  reste plus élevée au niveau de l'anode 2 que de la cathode 3, et la densité du bain reste plus élevée au niveau de l'anode 2 qu'au niveau de la cathode 3.

**[0045]** Avantageusement, le gradient de température accentue encore ce gradient de densité, puisque la température du bain est plus élevée au niveau de la cathode (T1) que de l'anode (T2).

**[0046]** A titre indicatif, la concentration en ions  $\text{Sn}^{2+}$  au voisinage de l'anode 2 peuvent être les suivantes :

- dans un bain à base d'acide phénolsulfonique : 150 g/l;
- dans un bain à base d'acide méthane sulfonique : 200 g/l;
- dans un bain à base d'acide sulfonique : 100 g/l;

**[0047]** Selon l'invention, les conditions de fonctionnement de la cellule portant notamment sur la distance verticale séparant l'anode de la cathode, sur les débits de prélèvement et d'introduction de bain, sur le gradient de température, sont adaptées d'une manière connue en elle-même pour que la concentration en ions  $\text{Sn}^{2+}$  au voisinage de la cathode 3 soit au moins 10 000 fois plus faible qu'au voisinage de l'anode.

**[0048]** Ainsi, il convient que la concentration en ions  $\text{Sn}^{2+}$  au voisinage de la cathode reste inférieure à  $10^{-2}$  g/l, de préférence de l'ordre de  $10^{-6}$  g/l.

**[0049]** Comme la concentration en ions métalliques reste faible au voisinage de la cathode 3, on évite ou du moins on limite le dépôt de métal sur la cathode, ce qui améliore le rendement global d'électro-dissolution du métal.

**[0050]** Ainsi, l'invention réside essentiellement dans

l'établissement et le maintien d'un gradient de concentration en ions métalliques entre la cathode et l'anode, à l'aide, notamment, des moyens suivants, utilisés seuls ou en combinaison:

- disposition de la cathode dans le bain à un niveau situé au dessus du niveau de la partie la plus active de l'anode ; la distance verticale entre ces deux niveaux doit être adaptée pour obtenir le gradient de concentration requis dans les conditions d'utilisation de l'installation.
- maintien et établissement d'un gradient de température (T1-T2) suffisant pour le maintien du gradient de concentration, compte tenu de la distance verticale entre l'anode et la cathode.
- prélèvement du bain enrichi par le fond de la cellule et introduction du bain à enrichir par le haut de la cellule; on adapte alors le débit de renouvellement pour maintenir le gradient de concentration au dessus de la valeur minimum requise, en prenant en compte la différence entre la concentration en ions métalliques du bain prélevé et celle du bain introduit (qui peut être de l'électrolyte vierge).

**[0051]** Selon une première variante de l'invention, on introduit dans la cellule à la fois du bain « neuf » ne contenant pas d'ions métalliques  $\text{Sn}^{2+}$  (« électrolyte vierge ») et du bain « usagé » appauvri en ions  $\text{Sn}^{2+}$ , et on prévoit alors deux conduites différentes d'introduction de bain, de manière à:

- introduire le bain « neuf » au niveau ou au dessus de la cathode comme précédemment, spécifiquement au voisinage immédiat de la cathode 3,
- introduire le bain « usagé » à un niveau intermédiaire du bain situé entre la cathode et l'anode ; de préférence, sur ce niveau intermédiaire, on choisit un point éloigné de la cathode.

**[0052]** Selon cette première variante, comme on introduit au voisinage de la cathode du bain ne contenant pas d'ions métalliques, la concentration en ions métalliques au voisinage de la cathode est encore plus faible et quasiment nulle, ce qui diminue d'autant le dépôt de métal sur la cathode et améliore encore le rendement global d'électro-dissolution.

**[0053]** Une deuxième variante de l'invention est illustrée sur les figures 2 à 4:

- la cellule 1', 1" comprend un compartiment cathodique 6', 6" séparé du reste du bain par une cloison qui traverse la surface du bain et s'étend en profondeur jusqu'au niveau de la cathode 3', 3" ; grâce à cette disposition, le dégagement d'hydrogène  $\text{H}_2$  (voir flèche vers le haut) est canalisé dans ce compartiment et ne perturbe pas le gradient de densité dans la partie active du bain dans la cellule.
- la cellule comprend au moins un compartiment ano-

dique 7'A, 7'B ; 7" séparé du reste du bain par une cloison qui traverse la surface du bain et s'étend en profondeur jusqu'au dessus du niveau de la partie active de l'anode 2', 2" ; grâce à cette disposition, on peut amener le bain à enrichir par le compartiment anodique (flèche vers le bas à l'entrée du compartiment 7" de la figure 3) sans perturber le gradient de densité dans la partie active du bain dans la cellule.

**[0054]** Dans le cas où la cellule comprend à la fois un compartiment cathodique et un compartiment anodique, et où l'on a à introduire dans la cellule à la fois du bain « neuf » ne contenant pas d'ions métalliques  $\text{Sn}^{2+}$  et du bain « usagé » appauvri en ions  $\text{Sn}^{2+}$ , on introduit alors le bain « neuf » dans le compartiment cathodique 6', 6" et le bain « usagé » dans le compartiment anodique 7'A, 7'B, 7".

**[0055]** Selon une autre variante de l'invention dans le cas où l'on prévoit au moins un compartiment anodique 7'A, 7'B, 7", on utilise pour l'anode 2', 2" des granules d'étain, comme représenté sur les figures 2 et 3 ; au fur et à mesure de la dissolution, on reconstitue alors avantageusement en étain en versant les granules dans le compartiment anodique ; cette forme d'anode en granules apporte, outre la facilité de remplacement, une grande surface de contact avec l'électrolyte, ce qui entraîne un abaissement de la densité de courant et diminue les risques de dégagement d'oxygène et de formation de boues.

**[0056]** Selon cette variante, le fond de la cellule est alors garni d'une grille 8' de rétention des granules, pour éviter leur entraînement dans le bain prélevé.

**[0057]** Les exemples suivants illustrent l'invention.

#### Exemple 1:

**[0058]** Les figures 3 et 4 représentent une cellule d'électro-dissolution utilisée, selon l'invention, pour la dissolution d'étain ; l'anode 2" est formée de granules d'étain ; la cathode 3" est creuse pour permettre une circulation d'eau de refroidissement ; il n'y a aucun diaphragme entre l'anode et la cathode.

**[0059]** Les dimensions de la cellule sont (figure 4) : hauteur  $h = 20$  cm entre niveau de la surface du bain et le fond de cellule ; largeur  $l = 30$  cm, profondeur  $p = 40$  cm ; en fonctionnement, la cellule contient alors 8 litres de bain.

**[0060]** La cellule présente un fond conique, le sommet du cône 9 correspondant au point de prélèvement de bain ; au dessus du point de prélèvement, on dispose une grille (non représentée) de maille adaptée pour empêcher l'entraînement des granules d'étain de l'anode 2".

**[0061]** La cellule comporte un compartiment anodique latéral 7" dont la cloison s'étend vers le bas jusqu'à  $q = 12$  cm en dessous de la surface du bain.

**[0062]** La cellule comporte un compartiment cathodi-

que latéral opposé 6" dont la cloison s'étend vers le bas jusqu'immédiatement en dessous du niveau de la cathode 3".

**[0063]** Les moyens de refroidissement du bain à proximité de la surface active 2" de l'anode sont formés par des tuyaux 5" traversant le bain, refroidis par circulation de liquide réfrigérant.

**[0064]** On fait fonctionner la cellule dans les conditions suivantes :

- nature, composition du bain introduit dans la cellule : acide phénolsulfonique dilué 2 fois ;
- débit de renouvellement de bain : 1,25 litres par heure ;
- intensité du courant d'électrodissolution : 80 A ;
- température du bain au niveau de la cathode : T1 = 70°C.
- température du bain au niveau de l'anode : T2 = 35°C.
- aucune agitation du bain.

**[0065]** On constate alors que :

- la concentration en ions stanneux dans le bain prélevé à 1,25 litres par heure est de 125 g/l;
- le rendement d'électrodissolution est de 100 %.

**[0066]** Si C"1 est la concentration en ions  $\text{Sn}^{2+}$  au voisinage de la cathode et si C"2 est la concentration en ions  $\text{Sn}^{2+}$  au voisinage de la partie la plus active d'anode, il convient, en l'absence de différence de température (T1-T2), que  $C"1 \ll 10\,000 \times C"2$ , ce qui permet d'empêcher tout dépôt d'étain sur la cathode.

**[0067]** En l'absence de différence de température, si D"°1 est la densité (g/l) du bain au voisinage de la cathode et si D"°2 est la densité (g/l) du bain stanneux au voisinage de la partie la plus active de l'anode, on aurait :

- $D"°1 = (\text{concentration } C"1 \text{ exprimée en g/l} + \text{densité de l'acide phénolsulfonique dilué : } 1160 \text{ g/l}) \approx \text{densité de l'acide phénolsulfonique dilué} = 1160 \text{ g/l}$ ; cette approximation est possible car, selon l'invention, C"1 est très faible.
- $D"°2 = (\text{concentration } C"2 \text{ exprimée en g/l} + \text{densité de l'acide phénolsulfonique dilué : } 1160 \text{ g/l})$ .

**[0068]** On a donc :  $(D"°2 - D"°1) \approx (\text{concentration } C"2 \text{ exprimée en g/l}) = 125 \text{ g/l}$ .

**[0069]** En pratique, l'invention est applicable dès que  $(D"°2 - D"°1) \geq 100 \text{ g/l}$  environ, que la différence de densité provienne de la différence de concentration en ions  $\text{Sn}^{2+}$  ou, également comme c'est le cas ici, de la différence de température (T1 - T2).

Exemple comparatif 1 :

**[0070]** Pour illustrer les résultats de l'invention, on fait

fonctionner la même cellule dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1, à la différence près que l'on agite vigoureusement le bain de manière à maintenir le même niveau de concentration en ions stanneux et le même niveau de température dans tout le bain, contrairement à l'invention.

**[0071]** La température du bain au niveau de la cathode est alors identique à la température du bain au niveau de l'anode : 50°C.

**[0072]** On constate alors que :

- la concentration en ions stanneux dans le bain prélevé à 1,25 litres par heure est de seulement 15 g/l;
- le rendement global d'électrodissolution est de 15% environ.

## Revendications

1. Installation de dissolution électrolytique par oxydation d'un métal comprenant :

- une cellule d'électrolyse (1 ; 1' ; 1") dotée d'une anode soluble (2 ; 2' ; 2") à base dudit métal à dissoudre et d'une cathode insoluble (3 ; 3' ; 3") sans membrane interposée,
- des moyens pour introduire dans ladite cellule du bain d'électrolyte à enrichir en ions dudit métal oxydé et des moyens pour prélever dans ladite cellule du bain enrichi en ions dudit métal oxydé, adaptés pour maintenir au moins partiellement immergées ladite anode et ladite cathode dans ledit bain,
- des moyens pour faire circuler un courant électrique entre ladite anode soluble et ladite cathode de manière à dissoudre dans ledit bain le métal de ladite anode,

caractérisée en ce qu'elle comprend des moyens pour maintenir un gradient de densité de bain dans ladite cellule adapté pour que, si D1 est la densité du bain au voisinage de la cathode et si D2 est la densité du bain au voisinage de la partie la plus active de l'anode,  $D2 > D1$  et  $(D2 - D1) \geq 100 \text{ g/l}$ .

2. Installation selon la revendication 1 caractérisée en ce que les moyens pour maintenir ledit gradient de densité comprennent la disposition de la cathode (3 ; 3' ; 3") dans le bain à un niveau situé au dessus du niveau moyen de la partie la plus active d'anode (2 ; 2' ; 2") , la différence de niveau entre celui de la cathode et celui de la partie la plus active d'anode étant adaptée pour maintenir ledit gradient de densité.

3. Installation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que les

moyens pour maintenir ledit gradient de densité comprennent des moyens (5 ; 5") pour maintenir un gradient de température dans le bain adapté pour que, si T1 est la température du bain au voisinage de la cathode et si T2 est la température du bain au voisinage de la partie la plus active de l'anode, T1 > T2 et la différence (T1 - T2) est adaptée pour maintenir ledit gradient de densité.

4. Installation selon la revendication 3 caractérisée en ce que (T1 - T2) > 15°C.

5. Installation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que les moyens pour maintenir ledit gradient de densité comprennent :

- la disposition des moyens d'introduction de bain à enrichir adaptée pour introduire le bain au dessus du niveau de la cathode dans ladite cellule d'électrodissolution,
- la disposition des moyens de prélèvement de bain enrichi adaptée pour prélever le bain en dessous du niveau de la partie la plus active d'anode.

6. Installation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que ladite cellule comprend un compartiment cathodique (6' ; 6") séparé du reste du bain par une cloison qui traverse la surface du bain et s'étend en profondeur jusqu'au niveau de la cathode.

7. Installation selon la revendication 6 lorsqu'elle dépend de la revendication 5 caractérisée en ce que les moyens d'introduction de bain à enrichir sont adaptés pour introduire du bain « neuf » ne contenant pas d'ions du métal oxydé dans le compartiment cathodique.

8. Installation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que ladite cellule comprend au moins un compartiment anodique (7'A, 7'B ; 7") séparé du reste du bain par une cloison qui traverse la surface du bain et s'étend en profondeur jusqu'au dessus du niveau de la partie la plus active d'anode.

9. Installation selon la revendication 8 lorsqu'elle dépend de la revendication 5 caractérisée en ce que les moyens d'introduction de bain à enrichir sont adaptés pour introduire du bain dans le compartiment anodique.

10. Installation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que ladite anode (2' ; 2") est essentiellement formée de granulés dudit métal.

11. Procédé de production de solution d'un métal comprenant les étapes consistant à :

- introduire, dans une cellule d'électro-dissolution dotée d'une anode soluble (2 ; 2' ; 2") à base dudit métal et d'une cathode insoluble (3 ; 3' ; 3") sans membrane interposée, du bain d'électrolyte à enrichir en ions dudit métal de manière à maintenir au moins partiellement immergées ladite anode et ladite cathode,
- faire circuler un courant électrique d'électro-dissolution entre ladite anode soluble et ladite cathode de manière à dissoudre le métal dans ledit bain par oxydation de ladite anode,
- prélever dans la cellule d'électro-dissolution du bain enrichi en ions dudit métal constituant la solution dudit métal,

caractérisé en ce que, pendant ces étapes, on maintient dans le bain un gradient de densité adapté pour que, si D1 est la densité du bain au voisinage de la cathode et si D2 est la densité du bain du bain au voisinage de la partie la plus active de l'anode, D2 > D1 et (D2 - D1) ≥ 100 g/l.

12. Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que, pendant ces étapes, on maintient dans le bain un gradient de température adapté pour que, si T1 est la température du bain au voisinage de la cathode et si T2 est la température du bain du bain au voisinage de la partie la plus active de l'anode, T1 > T2 et la différence (T1 - T2) est adaptée pour maintenir ledit gradient de densité.

13. Procédé selon la revendication 12 caractérisé en ce que (T1 - T2) > 15°C.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 13 caractérisé en ce que :

- on introduit le bain à enrichir au dessus du niveau de la cathode dans ladite cellule d'électrodissolution,
- on prélève le bain enrichi en dessous du niveau la partie active d'anode,
- et, les débits d'introduction et de prélèvement étant approximativement égaux pour maintenir un niveau approximativement constant de bain dans ladite cellule et définissant le débit de renouvellement de bain,

ledit débit de renouvellement est adapté pour maintenir ledit gradient de densité.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 14 caractérisé en ce que ledit métal est à base d'étain.



16. Procédé selon la revendication 15 caractérisé en ce que ledit bain est choisi dans le groupe comprenant les bains à base d'alcanes sulfoniques, d'aryl sulfonique, d'acide sulfonique, d'acide sulfurique, les bains d'halogénure, les bains de fluosilicates, et les bains de fluoborate. 5

10

15

20

25

30

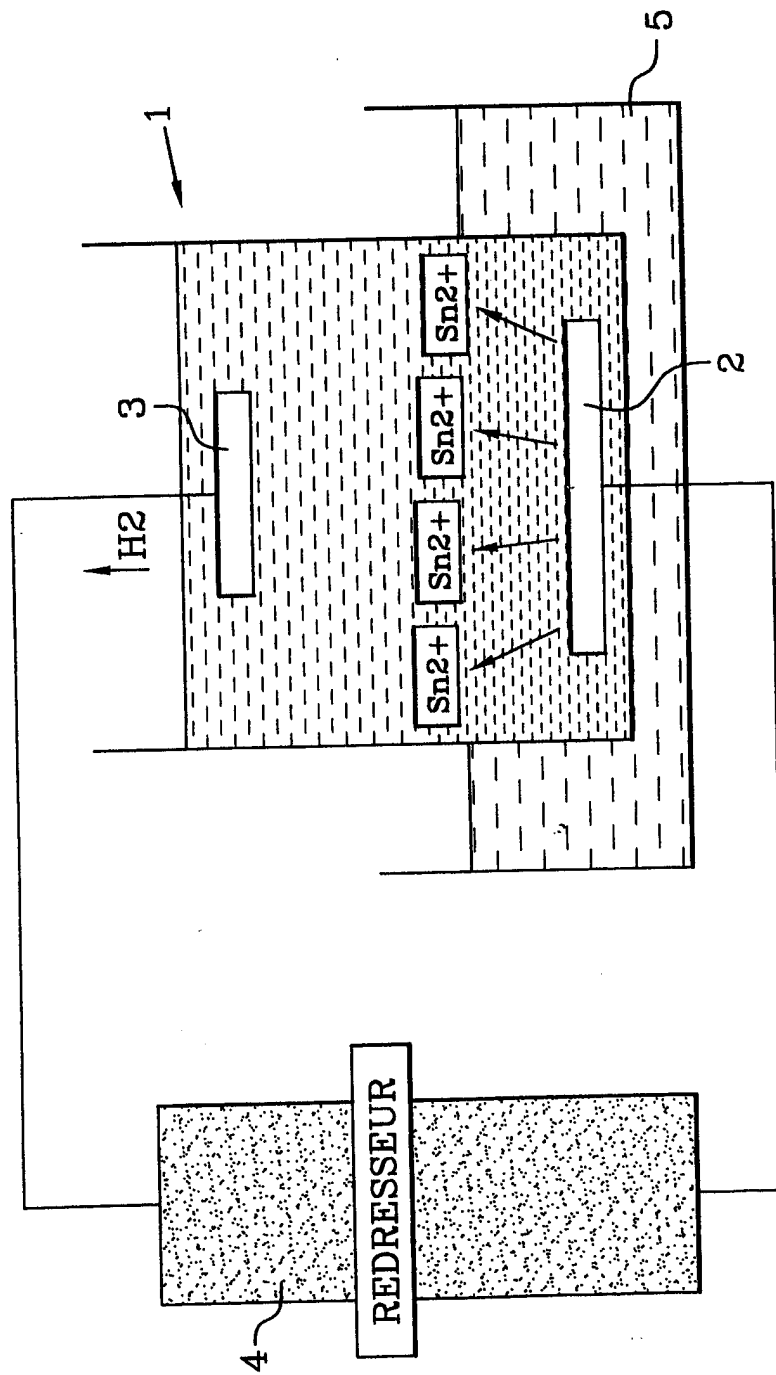
35

40

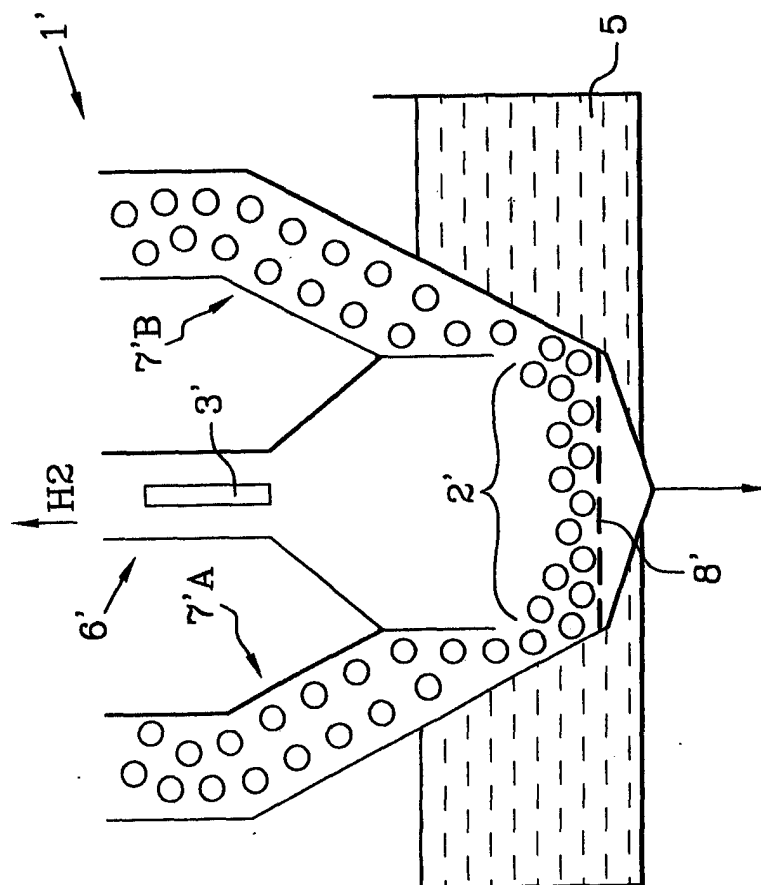
45

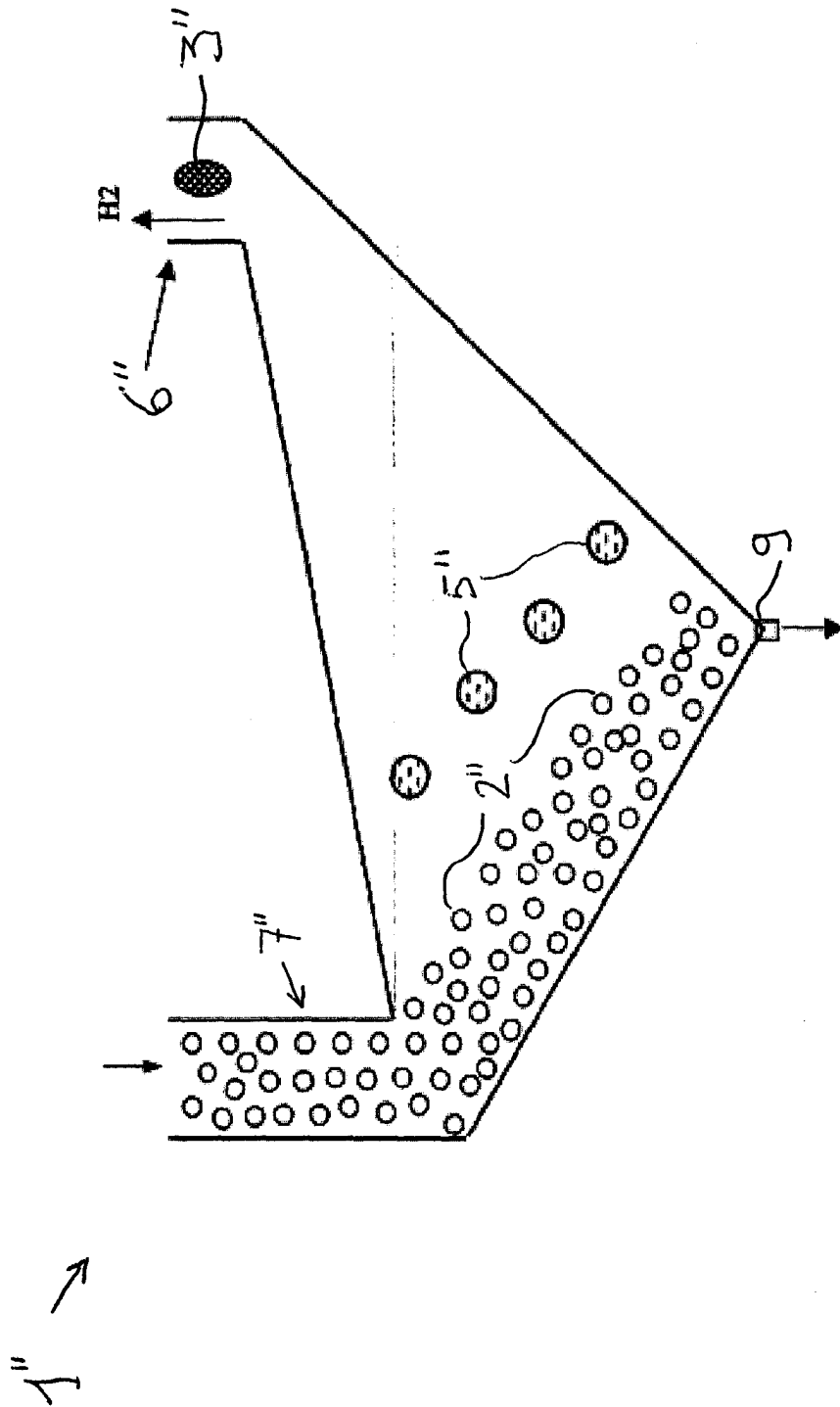
50

55



**FIG.1**





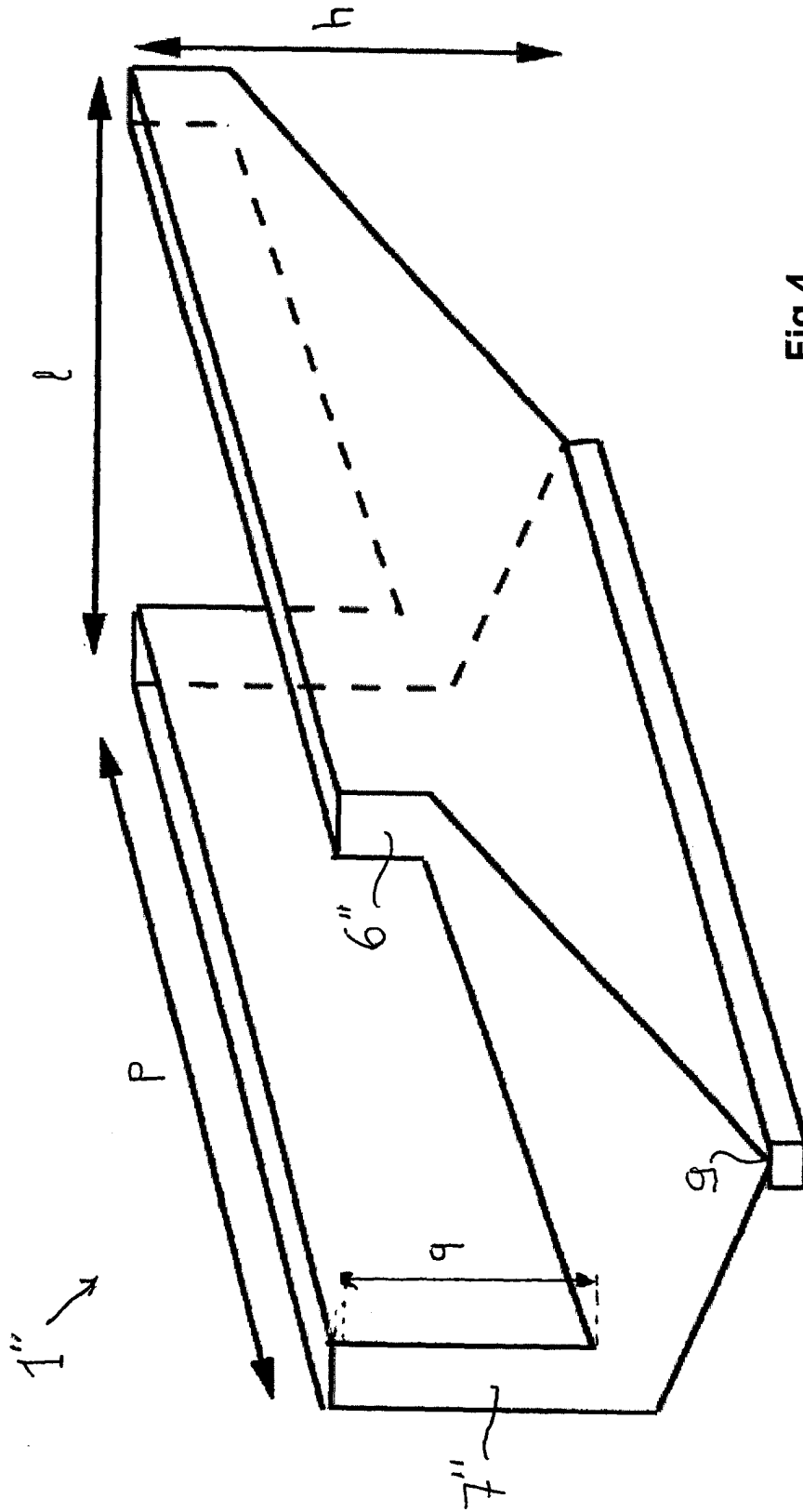


Fig.4



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 00 40 3078

| 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.7)                       |
| A  | EP 0 398 735 A (SUN IND COATINGS)<br>22 novembre 1990 (1990-11-22)<br><br>* colonne 3, ligne 16 - ligne 19 *<br>* colonne 9, ligne 17 - ligne 42 *<br>* figure 1 *<br><br>---                               | 1,5-8,<br>10,11,<br>14,15                                  | C25D21/14<br>C25D3/02<br>C25D3/30<br>C25D3/32<br>B01F1/00 |
| A  | GB 1 226 658 A (AMERICAN BANK NOTE COMPANY) 31 mars 1971 (1971-03-31)<br>* page 2, ligne 83 - page 3, ligne 10 *<br>* page 4, ligne 91 - ligne 106 *<br>* revendications 1,3,4 *<br>* figure 1 *<br><br>--- | 1,10,11  |   |
| A  | EP 0 770 708 A (DAIWA FINE CHEMICALS CO LTD) 2 mai 1997 (1997-05-02)<br>* page 3, ligne 11 - ligne 20 *<br>* figure *<br><br>-----  | 1,10,11,<br>15,16  |   |
|  |   |  | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)                 |
|  |   |  | C25D<br>B01F  |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications   |   |  |   |
| Lieu de la recherche<br><b>LA HAYE</b>   |   | Date d'achèvement de la recherche<br><b>9 janvier 2001</b> | Examineur<br><b>Zech, N</b>                               |
| <p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul<br/>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br/>A : arrière-plan technologique<br/>O : divulgation non-écrite<br/>P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention<br/>E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date<br/>D : cité dans la demande<br/>L : cité pour d'autres raisons<br/>&amp; : membre de la même famille, document correspondant</p> |   |  |   |

EPO FORM 1503 03 92 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 00 40 3078

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

09-01-2001

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| EP 0398735 A                                    | 22-11-1990             | AT 141655 T                             | 15-09-1996             |
|   |                        | BR 9002345 A                            | 06-08-1991             |
|   |                        | CA 2017011 A                            | 19-11-1990             |
|   |                        | CN 1047540 A                            | 05-12-1990             |
|   |                        | DE 69028137 D                           | 26-09-1996             |
|   |                        | DE 69028137 T                           | 02-01-1997             |
|   |                        | DE 637640 T                             | 12-10-1995             |
|   |                        | EP 0637640 A                            | 08-02-1995             |
|   |                        | JP 3036299 A                            | 15-02-1991             |
|   |                        | KR 9602124 B                            | 10-02-1996             |
|   |                        | NO 902210 A                             | 20-11-1990             |
|   |                        | US 5087333 A                            | 11-02-1992             |
|   |                        | US 5152881 A                            | 06-10-1992             |
| GB 1226658 A                                    | 31-03-1971             | DE 1771914 A                            | 03-02-1972             |
|   |                        | US 3474011 A                            | 21-10-1969             |
| EP 0770708 A                                    | 02-05-1997             | DE 69514663 D                           | 24-02-2000             |
|   |                        | DE 69514663 T                           | 21-06-2000             |
|   |                        | JP 8035088 A                            | 06-02-1996             |
|   |                        | US 5618404 A                            | 08-04-1997             |

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82