



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication :

**0 060 791
B1**

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPÉEN

(45) Date de publication du fascicule du brevet :
18.09.85

(51) Int. Cl.⁴ : **C 25 C 7/02**

(21) Numéro de dépôt : **82400468.3**

(22) Date de dépôt : **15.03.82**

(54) Utilisation d'anodes de plomb à armatures dans l'élaboration électrolytique du zinc en solution de sulfate, et procédé de préparation.

(30) Priorité : **18.03.81 FR 8105396**

(48) Date de publication de la demande :
22.09.82 Bulletin 82/38

(45) Mention de la délivrance du brevet :
18.09.85 Bulletin 85/38

(84) Etats contractants désignés :
AT BE CH DE GB IT LI LU NL SE

(56) Documents cités :
FR-A- 2 399 490
FR-A- 2 407 278
GB-A- 869 618
GB-A- 1 394 694
US-A- 3 907 659

(73) Titulaire : Asturienne France
42 Avenue Gabriel
Paris 8-ème (FR)

(72) Inventeur : Dreulle, Noel
6 rue Foucques
F-59500 Douai (FR)
Inventeur : van Ceulen, Alain 1153 boulevard de la
République
Résidence de la Tour des Dames
F-59500 Douai (FR)
Inventeur : Eusebe, Claude
351 boulevard Pasteur Résidence Maupassant
F-59500 Douai (FR)

(74) Mandataire : CABINET BONNET-THIRION
95 Boulevard Beaumarchais
F-75003 Paris (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).

Description

L'invention se rapporte à des anodes de plomb destinées à l'élaboration électrolytique de zinc à partir de solutions aqueuses acides de sulfate et comportant une armature. L'invention se rapporte également à un procédé de fabrication de telles anodes.

A l'heure actuelle la majeure partie du zinc élaboré à partir de minerai est obtenue par hydrométallurgie avec production de zinc métallique par électrolyse de solutions aqueuses acides de sulfate, dans des cuves équipées d'anodes insolubles. Les bains d'électrolyse contiennent de l'acide sulfurique libre, et le dépôt de zinc à la cathode s'accompagne à l'anode d'un dégagement d'oxygène et formation d'acide sulfurique libre.

La nature du métal constituant les anodes insolubles est choisie en fonction des considérations suivantes : les anodes doivent résister à la corrosion en milieu sulfurique et en présence d'oxygène naissant, et la tension de polarisation acquise par l'anode doit être basse. En effet, dans l'élaboration d'un métal par électrolyse, le coût de l'énergie est un élément important du prix de revient, et le rendement énergétique de réduction électrolytique, qui est déterminé en partie par la polarisation d'anode, ne peut être négligé. Les problèmes relatifs aux anodes insolubles sont fréquemment envisagés dans le cadre des dépôts électrolytiques de recouvrements par des métaux de valeur élevée, où les coûts d'énergie interviennent moins, tandis que les qualités du métal déposé sont plus importantes. En outre l'élaboration électrolytique de métaux est une industrie lourde, où les problèmes de tonnages et de manutention acquièrent une importance sérieuse.

Les contraintes de résistance à la corrosion et de polarisation anodique faible ont conduit à choisir, de façon pratiquement universelle le plomb pour constituer le métal d'anode. Ce plomb contient de 0,25 à 1,0 % en poids d'argent, qui améliore la tenue mécanique des anodes (augmentation de la rigidité et de la dureté) ainsi que la résistance à la corrosion en présence d'impuretés des bains, notamment chlorures.

Les anodes de plomb sont généralement des plaques de forme rectangulaire avec des surfaces géométriques allant de 0,55 à 1,7 mètre carré, des épaisseurs allant corrélativement de 8 à 16 mm environ, et des poids de 50 à 300 kg. On précise que les surfaces anodiques des plaques sont doubles des surfaces géométriques, les deux faces de plaque étant actives comme anode. Comme ordre de grandeur, un hall d'électrolyse produisant 100 000 tonnes de zinc par an met en œuvre pour les anodes 2 376 tonnes de plomb, contenant près de 12 tonnes d'argent, soit près de 10 900 plaques d'un poids unitaire de 218 kg. Dans une installation de ce type l'investissement en anodes peut atteindre 20 % de l'investissement total. Il est clair qu'une réduction de poids des anodes aurait des répercussions sensibles sur le capital investi, ainsi que sur les frais relatifs aux manutentions (chaque anode est extraite du bain 6 à 8 fois par an, ce qui représente pour l'ensemble de 220 à 300 manipulations journalières). Mais les propriétés mécaniques du plomb utilisé ne permettent pas de réduire l'épaisseur des plaques sans risquer des déformations aux manutentions et en opérations, et des détériorations prématurées.

On peut envisager d'utiliser des anodes composites avec une armature de raidissement en métal mécaniquement robuste, enfermée dans une gaine de plomb. Il est courant en électrochimie en général d'utiliser des électrodes avec une surface active adaptée à l'application électrochimique, plaquée sur une âme ou une armature dont la nature a été choisie pour répondre à une situation particulière (prix, compatibilité avec la surface active, facilités d'usinage, tenue mécanique, conductivité électrique, et autres).

Ainsi la demande de brevet français n° 78 22839 publiée sous le numéro 2 399 490, propose des anodes de plomb formées de faisceaux de tiges d'aluminium gainées de plomb à l'argent. Ces anodes sont prévues pour, outre les économies de plomb à l'argent, permettre une meilleure circulation de l'électrolyte, mais ne sont pas susceptibles de remplacer les anodes classiques dans les installations existantes. En outre il ressort de la description de cette demande que ces anodes en aluminium gainées sont plus fragiles que les anodes classiques.

Dans sa conception générale, l'invention concerne une anode en plomb pour l'élaboration du zinc, qui soit allégée grâce à une armature intérieure, la nature de l'armature étant telle que les gains résultant de l'allègement ne soient pas compensés par un surcoût de fabrication des anodes par l'apparition d'incidents en fonctionnement, ou une mise hors d'usage accélérée. Bien entendu il est primordial que l'armature ne puisse provoquer une pollution des bains.

Dans ce but l'invention propose l'utilisation d'une électrode formée de plomb contenant de 0,25 à 1 % en poids d'argent, et comportant une armature de raidissement, comme anode dans l'élaboration électrolytique du zinc, à partir de solutions de sulfate de zinc comprenant de l'acide sulfurique libre, caractérisée en ce que ladite armature, plane, est constituée d'un métal choisi parmi le titane et le zirconium, et emprisonnée entre deux couches du plomb à l'argent.

Ces métaux, titane et zirconium présentent des propriétés mécaniques, légèreté et rigidité, qui ne sont pratiquement égalées que par les alliages légers (aluminium, magnésium), ceux-ci étant inutilisables dans l'application visée. Ils sont disponibles sur le marché à un prix non excessif. Et surtout, ils présentent une tenue à la corrosion excellente par passivation. Si l'armature d'anode vient à être mise à nu à la suite de chocs ou d'arcs consécutifs à un court-circuit, la passivation anodique protège le métal mis à nu, et supprime localement le passage de courant par établissement d'un potentiel de contact

supérieur à celui du revêtement de plomb.

Les avantages de faible densité, de prix et de disponibilité commerciale sont particulièrement marqués pour le titane qui sera préféré.

On utilisera de préférence des armatures ajourées, par perforation, tissage, en métal déployé, afin d'obtenir la rigidité désirée de l'armature en utilisant moins de métal ; de plus les ajours et aspérités de l'armature améliorent l'adhérence de la couche de plomb.

Sous un autre aspect l'invention propose un procédé de fabrication de telles anodes à armatures internes, qui consiste à mettre en place les couches extérieures de plomb par laminage à une température comprise entre 100 et 250 °C. Aux températures supérieures à 100°, le plomb est plus malléable (plasticité et aptitude au fluage augmentées, propriétés de recristallisation plus favorables).

Il est également possible de recouvrir l'armature avec du plomb en cours de solidification, soit par immersion de l'armature dans le plomb fondu, par surmoulage du plomb dans un moule convenable, ou projection de plomb fondu par pulvérisation sur l'armature.

Les caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront d'ailleurs de la description qui va suivre à titre d'exemple.

Exemple 1. Fabrication expérimentale

Pour déterminer les conditions de fabrication et d'utilisation d'anodes pour installations industrielles, on a réalisé dans un premier temps des anodes expérimentales de la façon suivante :

Une plaque de titane d'épaisseur 1,0 mm, de longueur 250 mm et de largeur 150 mm, percée de trous de 6 mm de diamètre à entr'axe de 10 mm (taux d'ajourage 30 % environ) est placée en sandwich entre deux plaques de plomb à 0,5 % d'argent, de même longueur et largeur que la plaque de titane, et d'épaisseur 2,86 mm. Cet ensemble, porté à 200 °C, a été laminé dans le sens de la longueur, avec une distance entre cylindres de laminage de 5 mm. Après laminage on a effectué un détournage au ras de l'armature de titane ; le sandwich présente alors les cotes suivantes : longueur 264 mm, largeur 150,5 mm, épaisseur totale 5,05 mm, épaisseur de l'armature de titane 0,95 mm. Puis on a exécuté sur la tranche du sandwich un cordon de soudure thermique avec, comme métal d'apport, du plomb à 0,5 % d'argent.

Cinq anodes ont été ainsi réalisées pour mise en œuvre dans une cellule d'électrolyse de laboratoire, deux anodes présentant des défauts de recouvrement, respectivement de 1 et 4 cm² de surface, exécutés volontairement par enlèvement local de plomb.

Les essais de fonctionnement qui seront décrits plus loin ayant été concluants, des anodes pour installations industrielles seront fabriquées ainsi :

Exemple 2. Fabrication

Pour remplacer des anodes de plomb de surface géométrique 1,36 m² et d'épaisseur 14 mm, ayant un poids de 218 kg soit 160,3 kg/m² et contenant 0,5 % d'argent (1,09 kg soit 0,80 kg/m²) on réalise des anodes comme suit :

De part et d'autre d'une plaque de titane de 1,0 mm d'épaisseur, de 1,50 m de longueur et 0,86 m de largeur, et percée de trous de 6 mm de diamètre à entr'axe de 10 mm, en alignements orientés à 45° de la longueur on dispose deux feuilles de plomb à 0,5 % d'argent, d'épaisseur 2,86 mm et de mêmes dimensions que la plaque titane. L'ensemble porté à 200 °C est laminé à cette température entre cylindres de laminage distants de 5,0 mm. L'anode est ensuite détournée à ses dimensions définitives (1,58 m × 0,86 m) puis garnie sur ses tranches d'un cordon de soudure avec du plomb à 0,5 % d'argent comme métal d'apport.

L'anode ainsi fabriquée pèse 66,9 kg, comprenant 4,1 kg de titane et 62,8 kg de plomb à 0,5 % d'argent, soit 0,314 kg d'argent. Ceci correspond à 49,2 kg au mètre carré dont 3 kg de titane et 46,2 kg de plomb à 0,5 % d'argent (0,23 kg d'argent).

L'économie de plomb à l'argent est donc de 114 kg (0,57 kg d'argent) par mètre carré.

Exemple 3. Utilisation

Pour les essais de fonctionnement on a utilisé une cellule expérimentale équipée des cinq anodes de l'exemple 1, et de quatre cathodes, chacune entre deux anodes successives, et présentant une surface active de 8,52 dm² (surface géométrique 4,26 dm²). La source d'alimentation électrique est stabilisée en courant à une valeur ajustable, la tension entre anodes et cathodes étant mesurée. Le bain, constitué au départ dans la cellule pour contenir 170 g/l d'acide sulfurique libre et du sulfate de zinc à une concentration de 40 g/l comptée en zinc métal, est maintenu à ces concentrations par apport d'une solution neutre de sulfate de zinc, apport asservi à la conductivité du bain ; la cellule est en outre équipée d'un trop plein. L'excès de bain qui s'écoule par ce trop plein, dit usuellement acide de cellule ou acide de

retour, constitue purge de déconcentration en acide libre, et est recueilli, et on effectue des prélèvements (échantillons moyens) qui sont dosés pour contrôler le fonctionnement de l'installation expérimentale.

La seule variable retenue pour les essais a été la densité de courant ; en effet, on peut constater que les concentrations en acide sulfurique libre et en sulfate de zinc diffèrent peu d'une installation à l'autre dans le monde, et que dans les gammes pratiquées les variations de concentration sont pratiquement sans effet sur le processus électrochimique anodique.

Par ailleurs les essais ont été conduits par périodes d'activité de 48 heures environ à courant constant, après quoi les cathodes étaient extraites, pesées et débarrassées du zinc déposé, tandis que les anodes étaient laissées dans le bain, sans passage de courant. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau

	Essai 3 A	Essai 3 B	Essai 3 C
courant de cellule Ampères	68,38	102,58	136,75
densité de courant cathodique Ampères/m ²	200	300	400
tension anode/cathode volts	3,12	3,24	3,45
masse de zinc (en 48 heures) grammes	3 623	5 368	7 181
rendement en courant %	90,5	89,4	89,7

Les valeurs du tableau sont pratiquement identiques aux valeurs que l'on obtient avec les anodes classiques en plomb massif à même teneur en argent.

Après 56 jours d'essais, comprenant 40 jours de fonctionnement actif cumulé, et 16 jours d'arrêt cumulé les anodes ont été retirées de la cellule, lavées, brossées et examinées. Les surfaces de plomb à l'argent ne présentaient aucune altération anormale. Le titane mis à nu (défauts provoqués) était intact et aucune amorce de décollement du plomb autour de ces défauts n'était visible.

L'ensemble de ces essais manifeste que sous les aspects de fonctionnement électrochimique et de résistance à la corrosion les anodes à armature de titane sont équivalentes aux anodes en plomb massif.

L'utilisation d'anodes selon l'exemple 2 permet de n'immobiliser que 30 % environ de la quantité de plomb et d'argent immobilisé dans les installations classiques. Le poids des anodes est réduit à 31 % du poids classique. Compte tenu du prix actuel des armatures de titane, les investissements en anodes seraient réduits de 45 %.

Un certain nombre d'essais ont été exécutés pour évaluer les procédés de fabrication les plus efficaces en rapport avec les structures d'armature. Les structures d'armature étaient la tôle perforée, le grillage et métal tissé, et le métal déployé. Avec la tôle perforée, le laminage vers 200° convient, et une préparation de la tôle par dépolissage s'est avérée intéressante.

Le garnissage de plomb par coulée du plomb dans un moule où l'armature est maintenue centrée est particulièrement recommandé lorsque la structure d'armature est lâche (métal déployé, grillage à grandes mailles).

Les grillages et tissages serrés peuvent être recouverts de plomb par pulvérisation de plomb fondu, par un procédé connu. Le garnissage par immersion dans le plomb fondu des structures d'armature précédentes convenablement préparées donne de bons résultats si la température du plomb fondu et la vitesse d'émersion sont contrôlées avec précision.

Des essais avec le zirconium à la place du titane ont confirmé que le comportement mécanique et électrochimique du zirconium était au moins aussi bon qu'avec le titane. La densité supérieure du zirconium (6,5) ne joue pratiquement pas sur le poids des anodes (1,3 kg de supplément au m² soit 2 %) mais se répercute quelque peu sur le tonnage utilisé (45 % en supplément).

Bien entendu l'invention n'est pas limitée aux exemples décrits, mais en embrasse toutes les variantes d'exécution.

5 Revendications

1. Utilisation d'une électrode formée de plomb contenant de 0,25 à 1 % en poids d'argent, et comportant une armature de raidissement, comme anode dans l'élaboration électrolytique du zinc, à partir de solutions de sulfate de zinc comprenant de l'acide sulfurique libre, caractérisée en ce que ladite armature, plane, est constituée d'un métal choisi parmi le titane et le zirconium, et emprisonnée entre deux couches du plomb à l'argent.
2. Utilisation d'une anode selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'armature est en titane.
3. Utilisation d'une anode selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisée en ce que l'armature est ajourée.
4. Procédé de fabrication d'anodes de plomb destinées à l'élaboration électrolytique de zinc à partir de solutions aqueuses de sulfate de zinc contenant de l'acide sulfurique libre et comportant une armature emprisonnée entre deux couches de plomb contenant de 0,25 à 1 % en poids d'argent, caractérisé en ce que ces couches de plomb, constituées de feuilles, sont mises en place par laminage à une température comprise entre 100° et 250 °C, et l'armature, plane, est en un métal choisi parmi le titane et le zirconium.
5. Procédé de fabrication d'anodes de plomb destinées à l'élaboration électrolytique de zinc à partir de solutions aqueuses de sulfate de zinc contenant de l'acide sulfurique libre et comportant une armature entre deux couches de plomb contenant de 0,25 à 1 % en poids d'argent, caractérisé en ce que lesdites couches de plomb sont mises en place par solidification de plomb fondu et l'armature, plane, est en un métal choisi parmi le titane et le zirconium.
6. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que l'armature est immergée dans le plomb fondu.
7. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que le plomb fondu est déversé dans un moule où est placée l'armature.
8. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que le plomb fondu est projeté pulvérisé sur l'armature.

Claims

1. Use of an electrode made of lead containing 0.25 to 1 % by weight of silver, and incorporating a stiffening reinforcement, as an anode in the electrolytic production of zinc from zinc sulphate solutions containing free sulphuric acid, characterised in that the said reinforcement, which is flat, consists of a metal chosen from titanium and zirconium and is confined between two layers of the silver-containing lead.
2. Use of an anode according to Claim 1, characterised in that the reinforcement is made of titanium.
3. Use of an anode according to Claim 1 or Claim 2, characterised in that the reinforcement is perforated.
4. Process for manufacturing lead anodes intended for the electrolytic production of zinc from aqueous zinc sulphate solutions containing free sulphuric acid, incorporating a reinforcement confined between two layers of lead containing 0.25 to 1 % by weight of silver, characterised in that these layers of lead, consisting of foils, are mounted by rolling at a temperature between 100° and 250 °C, and the reinforcement, which is flat, is made of a metal chosen from titanium and zirconium.
5. Process for manufacturing lead anodes intended for the electrolytic production of zinc from aqueous zinc sulphate solutions containing free sulphuric acid, incorporating a reinforcement between two layers of lead containing 0.25 to 1 % by weight of silver, characterised in that the said layers of lead are mounted by solidification of molten lead, and the reinforcement, which is flat, is made of a metal chosen from titanium and zirconium.
6. Process according to Claim 5, characterised in that the reinforcement is immersed in molten lead.
7. Process according to Claim 5, characterised in that the molten lead is poured into a mould in which the reinforcement is placed.
8. Process according to Claim 5, characterised in that the molten lead is sprayed onto the reinforcement.

60 Patentansprüche

1. Verwendung einer Elektrode, die aus 0,25 bis 1 Gew.-% Silber enthaltendem Blei gebildet ist und über eine Versteifungsbewehrung verfügt, als Anode bei der elektrolytischen Gewinnung von Zink aus freie Schwefelsäure enthaltenden Zinksulfatlösungen, dadurch gekennzeichnet, daß diese plane Bewehrung aus einem Metall gebildet ist, das gewählt ist unter Titan und Zirkonium und zwischen zwei

Schichten von Silberblei eingeschlossen ist.

2. Verwendung einer Anode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Bewehrung aus Titan besteht.

3. Verwendung einer Anode nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die
5 Bewehrung durchbrochen ist.

4. Verfahren zum Herstellen von Bleianoden für die elektrolytische Gewinnung von Zink aus wässrigen Lösungen von Zinksulfat, die freie Schwefelsäure enthalten und mit einer zwischen zwei 0,25 bis 1 Gew.-% Silber enthaltenden Bleischichten eingeschlossenen Bewehrung, dadurch gekennzeichnet, daß diese aus Folien bestehenden Bleischichten durch Walzen bei einer Temperatur zwischen
10 100 und 250 °C aufgebracht werden und die plane Bewehrung ein Metall ist, das aus Titan und Zirkonium gewählt ist.

5. Verfahren zum Herstellen von Anoden aus Blei zur elektrolytischen Gewinnung von Zink aus wässrigen Lösungen von Zinksulfat, welche freie Schwefelsäure enthalten und mit einer Bewehrung zwischen zwei 0,25 bis 1 Gew.-% Silber enthaltenden Bleischichten versehen sind, dadurch gekennzeichnet, daß diese Bleischichten durch Verfestigung des schmelzflüssigen Bleis aufgebracht werden
15 und daß die plane Bewehrung aus einem Metall, das aus Titan und Zirkonium gewählt ist, besteht.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Bewehrung in das schmelzflüssige Blei taucht.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das schmelzflüssige Blei in eine Form,
20 in der die Bewehrung angeordnet ist, vergossen wird.

8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das schmelzflüssige Blei auf die Bewehrung aufgestäubt wird.

25

30

35

40

45

50

55

60

65