

Brevet N° **85 832**du **1er avril 1985**Titre délivré : **- 5 NOV. 1986**

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG

cf. 18m.
1 octobre 86

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

L'association sans but lucratif, A.S.B.L.,
Le CENTRE BELGE D'ETUDE ET DE DOCUMENTATION DE L'EAU, sous (1)
l'intitulé "CEBEDEAU", rue A. Stévant, 2, B-4000 Liège
(Belgique), représenté par Maître Alain RUKAVINA, avocat-avoué, (2)
à Luxembourg, agissant en sa qualité de mandataire,

dépose(nt) ce **premier avril 1985** quatre-vingt-cinq (3)
à **15.00** heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :

"Installation pour le dépôt électrolytique d'une
couche de zinc"

C 25 D

2. la délégation de pouvoir, datée de _____ le _____

3. la description en langue **française** de l'invention en deux exemplaires;

4. **une** planches de dessin, en deux exemplaires;

5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,

le **1er avril 1985**

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :

Monsieur Joseph HISSEL, 3, rue du Ruisseau, 4000-Liège, Belgique

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de

(6) _____ déposée(s) en (7) _____
le **//** _____ **//** _____ (8)

au nom de **//** _____ (9)

élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg _____

11A, boulevard Joseph II _____ (10)

solicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les

annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à **dix-huit** mois. (11)

Le **mandataire** _____

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des
Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

1er avril 1985

à **15.00** heures



Pr. le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes,
P. d.

M E M O I R E D E S C R I P T I F

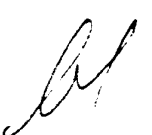
déposé à l'appui d'une demande de

B R E V E T D ' I N V E N T I O N

au Grand-Duché de LUXEMBOURG

au nom de: CENTRE D'ETUDE ET DE DOCUMENTATION
DE L'ENVIRONNEMENT, SOUS L'INTITULE C.E.B.E.D.E.A.U.

pour: "Installation pour le dépôt électrolytique
continu d'une couche de zinc."



La présente invention concerne une installation pour le dépôt électrolytique continu d'une mince couche de zinc uniforme sur une feuille d'acier par récupération du zinc contenu dans des déchets zincifères industriels, par exemple des mattes de galvanisation, des déchets de tôles galvanisées, des poussières d'aciéries, des boues résiduelles de hauts-fourneaux, etc.

La récupération du zinc sous une forme valorisable revêt un intérêt économique considérable pour l'industrie en raison de la plus-value importante qu'elle confère aux déchets zincifères industriels, par exemple de l'industrie sidérurgique et des tôleries. Si l'on considère par exemple les industries de galvanisation, on note que la récupération du zinc des déchets industriels est intéressante car ces déchets peuvent être valorisés si l'on récupère le zinc qui est un élément précieux.

Selon l'invention, l'installation pour le dépôt électrolytique continu de zinc sur une feuille métallique comprend un réacteur contenant une solution pour dissoudre le zinc contenu dans les déchets zincifères; une cellule d'électrolyse à électrode de mercure bipolaire comportant deux compartiments entre lesquels circule une nappe de mercure, le premier compartiment étant connecté pour recevoir la solution de composé de zinc du réacteur et étant agencé pour dissoudre le

zinc dans le mercure et former un amalgame, le second compartiment étant agencé pour recevoir l'amalgame de zinc et produire un sel de zinc (par exemple ZnSO_4); un dispositif connecté pour mesurer en permanence le
 5 potentiel cathodique dans le second compartiment et agencé pour maintenir ce potentiel cathodique à une valeur prédéterminée; un dispositif connecté pour mesurer en permanence le pH de l'électrolyte contenu dans le second compartiment et agencé pour maintenir
 10 le pH à une valeur au moins égale à une valeur prédéterminée, et une unité d'électrozingage alimentée en sel de zinc par le second compartiment de la cellule d'électrolyse et agencée pour galvaniser en continu une feuille métallique.

15

Le dispositif pour mesurer et régler le potentiel cathodique dans le second compartiment de la cellule d'électrolyse comprend une électrode de référence et un voltmètre connecté entre l'électrode de référence
 20 et la cathode dudit second compartiment, le voltmètre étant asservi à la tension appliquée aux bornes de la cellule d'électrolyse.

25

Le dispositif pour mesurer et régler le pH de l'électrolyte contenu dans le second compartiment de la cellule d'électrolyse comprend une électrode de verre couplée à un pH-mètre connecté pour régler une pompe doseuse servant à injecter un complément d'électrolyte dans
 ledit second compartiment.

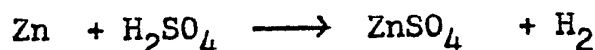
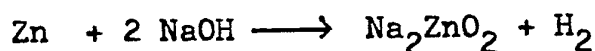
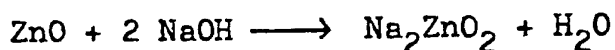
30

L'invention est exposée dans ce qui suit avec référence au dessin schématique ci-annexé.



Se référant au dessin, l'installation selon l'invention comprend un réacteur 1 dans lequel les déchets zincifères sont mis en solution, une cellule d'électrolyse bipolaire à nappe de mercure 2 dans laquelle est récupéré le zinc des déchets zincifères solubilisés afin de produire un sel de zinc (sulfate de zinc) et une unité d'électrozingage 3 alimentée par la cellule d'électrolyse.

Le réacteur 1 contient une solution propre à dissoudre le zinc contenu dans les déchets zincifères D, par exemple une solution de soude caustique ou d'acide sulfurique. La solubilisation du zinc peut se faire par voie chimique ou électrochimique, par exemple selon les équations chimiques suivantes:



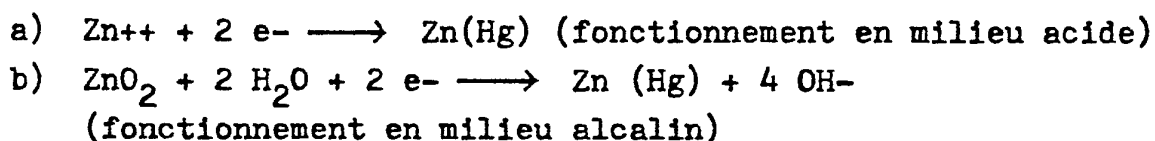
Les composés de zinc obtenus sont généralement contaminés par des impuretés solubles ou insolubles. Les impuretés insolubles peuvent être éliminées par filtration. Le filtre n'est pas représenté sur le dessin ci-annexé pour ne pas surcharger le schéma.

Une pompe doseuse 4 transfère la solution de composé de zinc vers la cellule d'électrolyse 2. Celle-ci comporte un trop-plein 5 qui renvoie vers le réacteur 1 une quantité de solution égale à celle qu'introduit la pompe 4. La cellule d'électrolyse est constituée de deux compartiments 21, 22. Ceux-ci communiquent entre eux par l'intermédiaire d'une cloison verticale 23 percée d'une fente à sa partie inférieure.

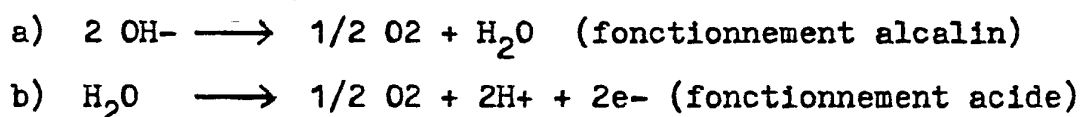
Une nappe de mercure 24, en circulation forcée grâce à une pompe, occupe le fond des deux compartiments. Celle-ci constitue une électrode commune aux deux compartiments : la nappe de mercure se comporte de la sorte comme une électrode bipolaire. Le compartiment de gauche constitue en fait la partie cathodique de la cellule.

La réaction qui s'y déroule consiste à réduire sur le mercure fonctionnant comme cathode, le cation Zn^{++} ou l'anion ZnO_2^{--} à l'état métallique où il forme avec le mercure un amalgame.

Les réactions cathodiques peuvent s'écrire de la façon suivante:



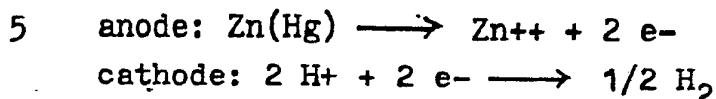
Dans le même compartiment, il se produit, à l'autre électrode 25 (anode), une réaction conduisant à la libération d'oxygène, selon les réactions:



La fonction du compartiment de droite 22 de la cellule bipolaire 2 est de transformer le zinc contenu dans l'amalgame en un sel de zinc (en l'occurrence, le sulfate de Zinc) de très grande pureté servant à l'alimentation d'une unité de production de tôles électrozinguées par le procédé dit à anodes insolubles. Dans le compartiment de droite, le mercure joue le rôle d'une anode. Le zinc contenu dans l'amalgame, s'y oxyde en ion Zn^{++} .

Dans ce compartiment, surmontant le mercure, se trouve

une solution d'acide sulfurique d'acidité modérée. La réaction se produisant à l'autre électrode 27 (cathode) consiste en la libération d'hydrogène. Les réactions se déroulant aux électrodes peuvent s'écrire:



Si on examine à présent le fonctionnement des deux compartiments de la cellule bipolaire 2, on s'aperçoit
 10 qu'il y a formation, en quantités équivalentes, d'acide dans le compartiment de gauche 21 et de base dans le compartiment de droite 22 .

En réalité, dans le compartiment de gauche, les choses
 15 sont quelque peu différentes selon que l'on fonctionne en milieu acide ou basique. En milieu acide, il y a formation de 2 équivalents-grammes de H^+ par atome-gramme de zinc déposé dans l'amalgame. En milieu alcalin, il y a la même formation de 2 équivalents-grammes de H^+ par
 20 atome-gramme de Zinc, mais le zinc qui se forme résulte de la dissociation du complexe ZnO_2^{--} avec libération de 4 OH^- , de sorte que, globalement, il y a formation de 2 équivalents-grammes de OH^- . Dans les 2 cas, le réactif utilisé pour la mise en solution du zinc se trouve ainsi
 25 régénéré.

La cellule bipolaire à nappe de mercure présente, au plan technologique, les avantages suivants:

- a) elle permet de séparer mécaniquement deux milieux
 30 électrolytiques de nature différente, par exemple un milieu acide d'un milieu basique.
- b) par le fait que le dépôt d'un métal dans (ou la dissolution d'un métal à partir de) l'amalgame est contrôlé par la tension de l'électrode à amalgame selon la loi
 35 de NERNST, il est possible de déposer ou de dissoudre

le métal, de façon sélective: il s'agit ainsi, en fait, d'un d'un électroraffinage du zinc. Les deux avantages précités signifient qu'il est possible de transformer, par l'électrode bipolaire à nappe de mercure, un composé de zinc
5 impur (dans le compartiment de gauche) en un composé ultra-pur de zinc (dans le compartiment de droite).

Revenons à présent sur le fonctionnement du compartiment de droite 22 et en particulier sur la réaction cathodique.
10 On a supposé implicitement ci-dessus qu'elle consistait uniquement en un dégagement d'hydrogène. En réalité, toute la finalité du procédé repose sur le fait que l'on favorise cette dernière réaction, à l'exclusion de toute autre et en particulier du dépôt de zinc sur la cathode.

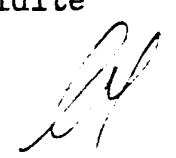
15 Ce dépôt doit être évité pour deux raisons: tout d'abord, le zinc produit cathodiquement constituerait une réaction parasite entraînant une diminution du rendement global de la cellule. Ensuite et surtout, le dépôt de zinc
20 sur la cathode transformerait cette dernière en une électrode de zinc sur laquelle la surtension hydrogénée serait particulièrement élevée, ce qui entraînerait une polarisation importante de la cathode avec un rendement électrochimique de la cellule fortement abaissé.

25 Pour que la réaction de production de sulfate de zinc se fasse avec une dépense d'énergie minimale, il est nécessaire que la tension appliquée aux bornes de la cellule (compartiment de droite) soit, pour une densité
30 de courant déterminée, aussi faible que possible. A la limite, cette tension appliquée pourrait être nulle, la cellule, constituée par un couple galvanique, fonctionnant alors comme pile. Pour réaliser ces conditions, il faut que le potentiel de la cathode soit
35 aussi élevé que possible.



Ceci exige que la cathode se comporte comme une électrode à hydrogène et non comme une électrode de zinc. Pour y arriver, il faut que $E_{H^+/H_2} > E_{Zn^{++}/Zn}$

- 5 En utilisant la loi de Nernst et en tenant compte que la concentration en ion Zn^{++} est très élevée, il est facile de voir que la concentration en ion H^+ doit être suffisamment importante, c'est-à-dire que l'acidité du milieu doit être assez élevée.
- 10 Une deuxième exigence est que le matériau constituant la cathode soit choisi de façon à minimiser la surtension hydrogénée. Ceci est réalisé par des métaux nobles ou des revêtements minces de métaux nobles sur un métal de
- 15 base. Une troisième exigence pour que le potentiel de la cathode soit aussi élevé que possible est que la tension appliquée aux bornes de la cellule constituant le compartiment de droite soit contrôlée de façon à obtenir une densité de courant aussi élevée que possible
- 20 sans que le potentiel cathodique atteigne le potentiel de dépôt du zinc.

- Pour que les trois exigences précédentes soient satisfaites, il faut contrôler et régler en permanence le potentiel
- 25 et le pH dans le compartiment de droite. A cet effet, ce compartiment contient une électrode de référence 6 et une électrode de verre 8. Un voltmètre 7 est connecté entre l'électrode de référence 6 et la cathode 27 du compartiment de droite, ce voltmètre étant asservi à la
- 30 tension appliquée aux bornes de la cellule d'électrolyse 2 de manière que le potentiel cathodique soit maintenu à une valeur prédéterminée. L'électrode de verre 8 est couplée à un pH-mètre 9 qui commande une pompe doseuse 10 servant à injecter un complément d'acide sulfurique dans le
- 35 compartiment de droite de manière à y maintenir l'acidité
- 

au-dessus d'une valeur prédéterminée.

L'unité d'électrozingage 3 comprend une colonne échangeuse d'ions 31 alimentée par le compartiment de droite de la cellule d'électrolyse 2 par l'intermédiaire d'une pompe 11 et une cellule d'électrozingage 32 contenant le bain d'électrozingage dans lequel se déplace la feuille à galvaniser, par exemple une feuille déroulée d'un coil.G. La cellule d'électrozingage 32 consomme du sulfate de zinc et produit à l'anode de l'acide sulfurique qui est éliminé par une pompe 12 et réinjecté dans le compartiment de droite de la cellule d'électrolyse 2. La cellule de production de sulfate de zinc 2 doit travailler en milieu plus acide que la cellule d'électrozingage 32 et c'est pour éliminer l'acide excédentaire qu'est prévu l'échangeur d'ions 31. Celui-ci consiste en une résine anionique faiblement basique dont la particularité est de capter sélectivement les cations H^+ associés à l'ion sulfate tout en laissant inaltérés les ions Zn^{++} du sulfate de zinc.

L'ensemble de l'installation constitue un système dynamique dont les entrées et sorties Zn^{++} , H^+ et OH^- doivent être parfaitement équilibrées.

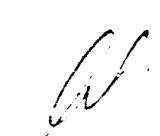


REVENDECATIONS

1. Installation pour le dépôt électrolytique continu de zinc sur une feuille métallique à partir de déchets zincifères industriels (D), comprenant une réacteur (1) contenant une solution pour dissoudre le zinc contenu
5 dans les déchets zincifères (D); une cellule d'électrolyse à électrode de mercure bipolaire (2) comportant deux compartiments entre lesquels circule une nappe de mercure (24), le premier compartiment (21) étant connecté pour recevoir la solution de composé de zinc
10 du réacteur (1) et étant agencé pour dissoudre le zinc dans le mercure et former un amalgame, le second compartiment (22) étant agencé pour recevoir l'amalgame de zinc et produire un sel de zinc (par exemple ZnSO_4); un dispositif (6, 7) connecté pour mesurer en permanence
15 le potentiel cathodique dans le second compartiment (22) et agencé pour maintenir ce potentiel cathodique à une valeur prédéterminée; un dispositif (8, 9, 10) connecté pour mesurer en permanence le pH de l'électrolyte contenu dans le second
20 compartiment (22) et agencé pour maintenir le pH à une valeur au moins égale à une valeur prédéterminée; une unité d'électrozingage (3) alimentée en sel de zinc par le second compartiment (22) de la cellule d'électrolyse (2) et agencée pour galvaniser en continu une feuille
25 métallique.

2. Installation selon la revendication 1, comprenant en outre un dispositif de filtration pour éliminer les impuretés dans la solution de composé de zinc produite
30 par le réacteur (1).

3. Installation selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle le dispositif (6, 7) pour mesurer et régler



le potentiel cathodique dans le second compartiment (22) de la cellule d'électrolyse (2) comprend une électrode de référence (6) et un voltmètre (7) connecté entre l'électrode de référence (6) et la cathode (27) dudit
 5 second compartiment, le voltmètre (7) étant asservi à la tension appliquée aux bornes de la cellule d'électrolyse.

4. Installation selon la revendication 1, 2 ou 3,
 10 dans laquelle le dispositif pour mesurer et régler le pH de l'électrolyse (28) contenu dans le second compartiment (22) de la cellule d'électrolyse (2) comprend une électrode de verre (8) couplée à un pH-mètre (9) connecté pour régler une pompe doseuse (10) servant
 15 à injecter un complément d'électrolyte dans ledit second compartiment (22).

5. Installation selon la revendication 1, dans laquelle le premier compartiment (21) de la cellule d'électrolyse (2)
 20 comporte un trop-plein (5) éliminant une quantité d'électrolyte égale à la quantité de solution de composé de zinc introduite dans ledit premier compartiment.

6. Installation selon la revendication 1, dans laquelle l'unité d'électrozingage (3) comprend un dispositif échangeur d'ions (31) pour éliminer l'acide excédentaire de la solution de sel de zinc introduite dans la cellule d'électrozingage (32).

Dessins : 1 planches

12 pages dont 1 page de garde

8 pages de description

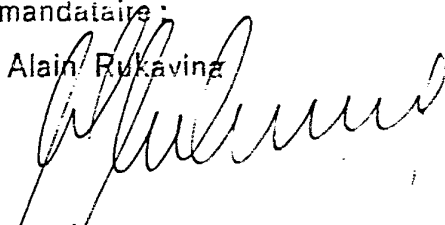
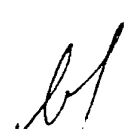
2 pages de revendication

1 abrégé descriptif

Luxembourg, le - 1 AVR. 1985

Le mandataire :

Me Alain Rukavina

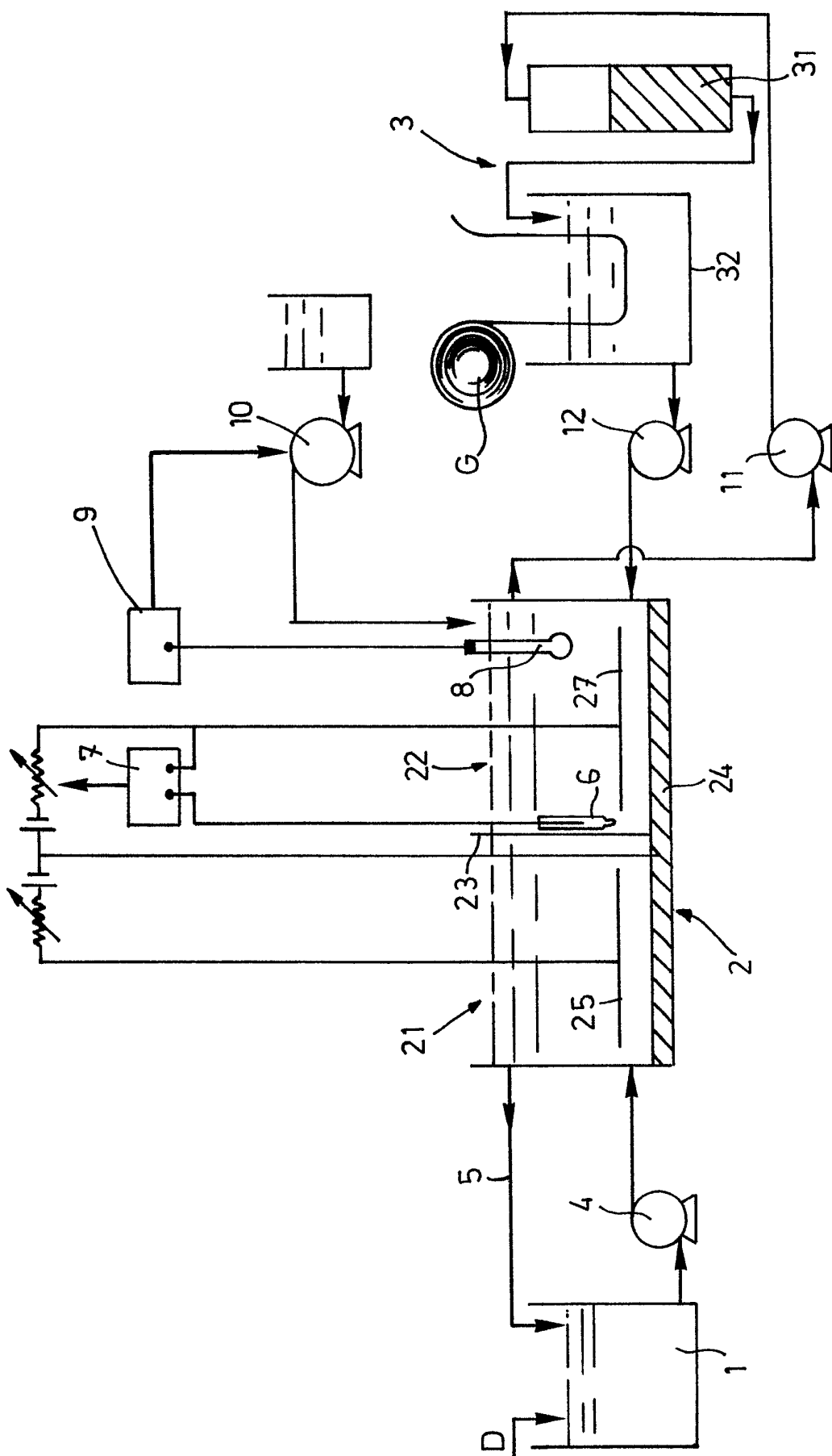



INSTALLATION POUR LE DEPOT ELECTROLYTIQUE CONTINU D'UNE COUCHE DE ZINC

A B R E G E

Une cellule d'électrolyse à électrode de mercure bipolaire (2), recevant une solution de composé de zinc d'un réacteur (1), est agencé pour dissoudre le zinc dans le mercure et produire un sel de zinc alimentant une unité d'électrozingage (3), le potentiel cathodique dans le second compartiment (22) de la cellule d'électrolyse (2) étant réglé (6, 7) pour être maintenu à une valeur prédéterminée tandis que le pH de l'électrolyte contenu dans ce second compartiment (22) est réglé (8, 9, 10) pour être maintenu à une valeur au moins égale à une valeur prédéterminée.





M. K. K.