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

(11) Numéro de publication: **0 105 896**
B1

(12) # FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication du fascicule du brevet: **11.03.87**

(51) Int. Cl.⁴: **C 25 D 19/00**, C 25 D 3/22, C 25 D 7/06

(21) Numéro de dépôt: **83901324.0**

(22) Date de dépôt: **15.04.83**

(86) Numéro de dépôt international: **PCT/BE 83/00009**

(87) Numéro de publication internationale: **WO 83/03627 (27.10.83** Gazette **83/25)**

(54) **INSTALLATION POUR LA PRODUCTION CONTINUE DE TOLE ELECTROZINGUEE.**

(30) Priorité: **19.04.82 BE 207865**
14.04.83 BE 210551

(43) Date de publication de la demande: **25.04.84 Bulletin 84/17**

(45) Mention de la délivrance du brevet: ***11.03.87 Bulletin 87/11***

(84) Etats contractants désignés: **AT DE FR GB LU NL SE**

(56) Documents cités:
DE - A - 1 558 763
DE - C - 746 852
FR - A - 2 397 472
US - A - 4 056 450

Chemical Abstracts, volume 77, No. 10, 04 September 1972, Columbus, Ohio (US) Won. H. Lee et al.: "Electrorefining of Zinc" see page 531, left hand column, abstract 69255u, Kumsok Hakhoe Chi 1971, 9(3-4) 184-6(Concen)
Journal Officiel des Communautés européennes No. C27/23(29-1-1985)

(73) Titulaire: **CENTRE D'ETUDE ET DE DOCUMENTATION DE L'ENVIRONNEMENT(C.E.B.E.D.E.A.U.), Rue Armant Stévart 2, B-4000 Liège (BE)**
Titulaire: **PHENIX WORKS S.A., Quai Hoover 1, B-4110 Flemalle (BE)**

(72) Inventeur: **HISSEL, *Joseph Alfred*, *Rue du Ruisseau 3*, B-4000 Liège (BE)**

(74) Mandataire: **Vanderperre, Robert et al, Bureau VANDER HAEGHEN 63 Avenue de la Toison d'Or, B-1060 Bruxelles (BE)**

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

EP 0 105 896 B1

Description

La présente invention concerne une technique industrielle pour la production continue de tôle électrozinguée à partir de déchets zincifères industriels, par exemple l'acier. Par déchet zincifère on entend ici tout produit résiduaire industriel ou solution obtenue à partir de résidus industriels.

Le 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 les déchets de l'industrie sidérurgique et des tôleries. Si l'on considère par exemple les industries en aval des unités sidérurgiques, on note que la récupération du zinc des déchets de tôles galvanisées est intéressante car le recyclage de ces déchets vers les unités sidérurgiques sans traitement préalable entraîne des inconvénients que l'on peut résumer comme suit: les réfractaires des convertisseurs sont attaqués par le zinc et son oxyde et d'autre part les poussières recueillies dans les hottes et recyclées vers le haut-fourneau sont contaminées par l'oxyde de zinc qui attaque les réfractaires avec accumulation de dépôts qui perturbent le fonctionnement de l'ensemble. Par ailleurs, ces déchets peuvent être valorisés si l'on en récupère le zinc qui est un élément précieux. Une récupération rationnelle du zinc des déchets galvanisés permettrait enfin de séparer les deux constituants: acier et zinc, et de les valoriser séparément.

Le traitement vers lequel on se tourne d'instinct lorsqu'il s'agit de dégalvaniser l'acier est la dissolution du zinc dans un milieu acide. Cette technique est toutefois loin d'être satisfaisante car si elle débarrasse bien l'acier de son revêtement gênant et le rend ainsi apte à un recyclage en aciérie, elle s'accompagne par contre de l'obligation de se débarrasser de solutions acides chargées de sels de zinc et de fer. Un traitement de neutralisation de ces solutions est par conséquent nécessaire, par exemple à l'aide de chaux, pour permettre le rejet des eaux résiduaires. On note à ce sujet que l'acide utilisé pour la dissolution ne se trouve pas régénéré et qu'en outre un traitement de neutralisation donne lieu à la formation de boues difficilement valorisables sans un traitement coûteux du fait de la présence du zinc. De plus, le traitement de neutralisation doit faire l'objet d'un contrôle soigné pour éviter le rejet en rivière des sels de zinc.

On pourrait également envisager un procédé de récupération par électrolyse en milieu acide, des solutions de décapage des tôles galvanisées, ce qui permettrait d'obtenir immédiatement un dépôt cathodique de zinc micro-cristallin compact et aisément fusible. On peut dans ce cas utiliser une cellule d'électrolyse classique comme cela est pratiqué traditionnellement dans l'électro-métallurgie du zinc. Toutefois, à la cathode apparaît une surtension hydrogénée due au dégagement d'hydrogène, qui pourrait rendre le dépôt de zinc sur la cathode extrêmement difficile sans une purification très poussée des solutions soumises à l'électrolyse afin d'en éliminer dans toute la mesure du possible tous les éléments qui abaissent cette surtension. D'autre part, dans cette hypothèse on se trouverait confronté à des difficultés considérables du fait de la contamination des solutions par les sels de fer. A titre indicatif, on peut signaler que les solutions destinées à l'électrolyse du zinc doivent avoir une teneur maximale en fer de 30 mg/l. Pour limiter l'attaque du fer, le décapage acide des tôles galvanisées devrait être conduit dans des conditions très strictes et nécessiter l'emploi d'inhibiteurs de corrosion coûteux. Le décapage alcalin dont il sera question plus loin ne donne pas lieu aux inconvénients précités.

Un procédé de récupération de métaux par électrolyse en présence de mercure est connu par les publications DE-A 1 558 763 et chemical Abstracts, volume 77, numéro 10, 1972, page 531, abrégé 69255 u. Ce procédé utilise une cellule électrolytique à deux compartiments contenant une nappe de mercure dans l'électrolyte. Une cellule telle que décrite dans ces publications permet la récupération économique de zinc relativement pur sous une forme directement valorisable.

L'invention apporte une solution industrielle attrayante au problème de la production continue de tôle électrozinguée au moyen d'une installation comportant une cellule d'électrolyse, qui se caractérise en ce que ladite cellule comprend une électrode bipolaire à amalgame liquide consistant en une nappe de mercure disposée dans le fond de la cellule divisée en deux compartiments par une cloison verticale disposée à une faible distance au-dessus du fond de la cellule, les deux compartiments contenant chacun une solution électrolytique distincte, en ce que l'installation comprend également une pompe agencée pour maintenir la nappe de mercure en circulation forcée et pour la déplacer de façon continue entre le premier et le second compartiment de la cellule, en ce que l'anode de la cellule est constituée d'un organe porteur de déchets zincifères susceptible de se déplacer à une distance prédéterminée au-dessus de la nappe de mercure dans l'électrolyte du premier compartiment et en ce que la cathode de la cellule est constituée de la tôle métallique à revêtir positionnée parallèlement à une distance prédéterminée au-dessus de la nappe de mercure dans l'électrolyte, constitué par un bain de galvanisation, du second compartiment.

L'électrolyte contenu dans le compartiment anodique est, sans que ce facteur soit limitatif, de préférence une solution alcaline, par exemple une solution de NaOH, et l'électrolyte contenu dans le compartiment cathodique est un bain de galvanisation électrolytique. Les électrodes peuvent être connectées électriquement aux pôles d'une même source de tension électrique ou à des sources de tension électrique distinctes.

La technique selon l'invention permet de réaliser un électrozingage de qualité à partir d'une

matière de départ de faible coût avec notamment les avantages suivants:

a) les réactions de dissolution et d'électrolyse se réalisent avec un rendement très élevé à la température ordinaire et avec une faible consommation d'énergie,

b) la consommation en réactifs est très faible puisqu'on doit simplement compenser les pertes dues à la présence d'impuretés éventuelles (par exemple solubilisation de traces d'aluminium),

c) le zinc récupéré est produit de façon continue sous une forme pure et stable qui assure un bain d'électrozingage d'une grande pureté, l'électro-raffinage du zinc se réalisant en une seule opération avec la récupération électrolytique du zinc,

d) le matériel requis est très simple.

La technique selon l'invention permet un électrozingage de qualité par valorisation de déchets zincifères industriels divers: poussières résiduaires d'aciéries électriques (qui contiennent des teneurs appréciables de zinc pouvant atteindre 20% et davantage), poussières résiduaires de hauts-fourneaux, mattes de galvanisation et même minerais de zinc à la soude. Cette technique confère ainsi une plus-value importante à tous ces déchets résiduaires.

L'invention est exposée dans ce qui suit sur un exemple de réalisation illustré sur les dessins ci-annexés. Sur ces dessins:

la fig. 1 est une vue en coupe transversale d'un exemple de cellule selon l'invention,

la fig. 2 est une vue de dessus de la cellule de la fig. 1.

La technique selon l'invention est basée sur la technologie appelée métallurgie des amalgames qui consiste à utiliser une électrode de mercure pour extraire un métal d'un alliage ou d'un composé. Cette technique se trouve mise en œuvre dans une cellule d'électrolyse telle que montrée par exemple sur les dessins. La cellule 10 comprend deux compartiments 1, 2 séparés par une cloison 3 et communiquant entre eux par une ouverture 4 ménagée à la partie inférieure de la cloison 3. Dans le fond de la cellule se trouve une nappe de mercure 5 qui s'étend dans les deux compartiments 1 et 2 à travers l'ouverture 4 et qui est maintenue en circulation forcée par une pompe 11. Le premier compartiment 1 contient un électrolyte 6 dans lequel est plongée une électrode 7 reliée électriquement à une source de potentiel électrique positif +V. Dans l'exemple d'exécution illustré sur les dessins, l'électrode 7 consiste en une chaîne transporteuse circulant dans le bain électrolytique à une certaine distance au-dessus de la nappe de mercure et est destinée à porter les déchets zincifères à traiter. Dans ce cas, l'électrolyte 6 est de préférence mais sans que ce facteur soit limitatif, une solution alcaline, par exemple une solution de NaOH. L'électrode anodique 7 pourrait aussi être un panier tournant par exemple, qui plongerait les déchets à traiter dans l'électrolyte 6. Dans d'autres modes d'exécution l'électrode anodique pourrait être prévue pour ne pas porter les déchets zincifères à traiter.

Les déchets zincifères à traiter sont plongés dans l'électrolyte 6 du compartiment anodique 1. Les déchets sont soit directement des déchets métalliques (tôles galvanisées, mattes de galvanisation) soit une solution zincifère obtenue par traitement chimique de poussières d'aciéries, boues de hauts-fourneaux ou minerais de zinc par exemple. Dans le compartiment 1 la nappe de mercure 5 fonctionne comme cathode. Lorsque la tension électrique est appliquée à la cellule, le zinc se dépose cathodiquement et s'amalgame avec le mercure. La nature de la réaction anodique dans le compartiment 1 peut être sélectionnée judicieusement par l'agencement de ce compartiment en fonction de la nature des déchets à traiter. Dans le cas de déchets de tôles galvanisées ou de mattes de galvanisation, on choisit par exemple une électrode anodique en acier plongeant dans une solution de NaOH. Il se produit alors une dissolution électrochimique du zinc dans l'électrolyte. Dans le cas de solutions zincifères obtenues à partir de poussières d'aciéries, de boues de hauts-fourneaux ou de minerais de zinc par exemple, la réaction anodique provoque un dégagement d'oxygène.

Lorsqu'on utilise comme électrolyte du compartiment anodique 1 une solution de zincate de soude, la solution sera renouvelée en continu par apport d'électrolyte frais. Si pour l'électrolyte du compartiment anodique 1 on choisit une solution alcaline, on obtient une dissolution sélective du zinc par rapport au fer et aux autres impuretés contenues dans les déchets zincifères traités. On élimine ainsi la dissolution d'éléments indésirables peu ou pas solubles en milieu alcalin (par exemple le fer, le cuivre ...), ce qui permet d'utiliser comme source de zinc pour la galvanisation, du zinc contenu dans des résidus industriels tels que poussières d'aciéries, boues de hauts-fourneaux, mattes de galvanisation, déchets de tôles galvanisées par exemple. De plus, l'électrolyse en milieu alcalin permet d'éliminer les problèmes liés au dégagement d'hydrogène qui ne se manifeste pas avec la même acuité qu'en milieu acide par suite du pH élevé.

L'amalgame de zinc formé dans le compartiment 1 passe dans le compartiment cathodique 2 avec la nappe de mercure 5 en circulation.

Le compartiment cathodique 2 constitue un compartiment de galvanisation électrolytique. Pour ce faire, on choisit pour électrolyte 8 un bain de galvanisation (bain cyanuré alcalin ou bain acide par exemple) et on utilise par exemple une tôle d'acier à galvaniser comme cathode 9, reliée électriquement à un potentiel électrique négatif – V. Le zinc se dépose alors directement sur l'acier sous forme d'un revêtement de galvanisation. La cellule d'électrolyse selon l'invention permet ainsi de constituer un poste de galvanisation directe particulièrement économique grâce à l'utilisation de zinc récupéré à partir de déchets zincifères. A

noter que la cellule d'électrolyse élimine la présence de boues dans le compartiment cathodique.

Une particularité remarquable de la cellule d'électrolyse selon l'invention est que la nappe de mercure 5 joue le rôle d'une électrode bipolaire qui est perméable aux éléments amalgamables tels que zinc, plomb, bismuth, étain par exemple contenus dans le compartiment anodique 1 et qui est imperméable aux ions et au solvant. La nappe de mercure constitue ainsi à la fois une barrière mécanique empêchant le mélange des deux solutions électrolytiques 6 et 8 et une barrière électrochimique sélective vis-à-vis des ions à séparer. Il en résulte que la solution électrolytique 8 du compartiment cathodique ne se contamine pas en impuretés et éléments plus électropositifs que le zinc qui abaissent la surtension hydrogénée.

En choisissant judicieusement le milieu électrolytique du compartiment cathodique on évite le dégagement d'hydrogène gênant.

Les impuretés éventuelles du bain électrolytique se dissolvent dans le mercure en même temps que le zinc pourvu qu'elles soient plus électropositives que celui-ci et qu'elles soient amalgamables avec le mercure. Dans le cas contraire, les impuretés précipitent sous forme de boues ou restent en solution sans gêner: c'est le cas de l'aluminium par exemple. En maintenant le potentiel du mercure à une valeur suffisamment négative pour que seul le zinc se redissolve, on élimine du compartiment cathodique tous les autres éléments indésirables plus électropositifs que le zinc (par exemple le plomb). Les propriétés sélectives de l'électrode bipolaire de mercure expliquent de la sorte que la cellule d'électrolyse selon l'invention permet un électro-raffinage du zinc. Le mercure chargé d'impuretés amalgamées peut être régénéré en continu, par exemple par électrolyse dans une cellule auxiliaire, pour en extraire les éléments amalgamés avant d'être recyclé.

Les électrodes peuvent être connectées aux pôles positif et négatif d'une même source de tension électrique. Les deux compartiments peuvent cependant être également connectés à des sources de potentiel électrique différentes, ce qui permet de réguler séparément le fonctionnement des deux réactions dans les compartiments anodique et cathodique, les rendements électrochimiques des deux réactions n'étant généralement pas égaux. En outre, il est permis de choisir indépendamment les unes des autres la nature et la concentration de chaque composant des électrolytes.

Revendications

1. Installation pour la production continue de tôle électrozinguée, comportant une cellule d'électrolyse, caractérisée en ce que la cellule d'électrolyse comprend une électrode bipolaire à amalgame liquide consistant en une nappe de mercure (5) disposée dans le fond de la cellule divisée en deux compartiments (1, 2) par une cloison verticale (3) disposée à une faible distance (4) au-dessus du fond de la cellule, les deux compartiments contenant chacun une solution électrolytique distincte (6, 8), en ce que l'installation comprend également une pompe agencée pour maintenir la nappe de mercure (5) en circulation forcée et pour la déplacer de façon continue entre le premier et le second compartiment de la cellule en ce que l'anode de la cellule est constituée d'un organe porteur de déchets zincifères (7) susceptible de se déplacer à une distance prédéterminée au-dessus de la nappe de mercure dans l'électrolyte du premier compartiment (1) et en ce que la cathode de la cellule est constituée de la tôle métallique à revêtir (9) positionnée parallèlement à une distance prédéterminée au-dessus de la nappe de mercure dans l'électrolyte constitué par un bain de galvanisation, du second compartiment (2).

2. Installation selon la revendication 1, dans laquelle l'électrode anodique (7) est une chaîne transporteuse portant les déchets zincifères à traiter et susceptible de circuler dans la première solution électrolytique (6) à une certaine distance au-dessus de la nappe de mercure (5).

3. Installation selon la revendication 1, dans laquelle l'électrode anodique (7) est un panier tournant agencé pour plonger les déchets zincifères à traiter dans la première solution électrolytique (6).

4. Installation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle les électrodes (7, 9) sont connectées électriquement aux pôles d'une même source de tension électrique.

5. Installation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle les électrodes (7, 9) sont connectées électriquement à des sources de tension électrique distinctes.

Patentansprüche

1. Eine Elektrolysezelle enthaltende Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von elektroverzinktem Blech, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrolysezelle eine bipolare Flüssigamalgamelektrode aufweist, die aus einer Quecksilberschicht (5) besteht, die am Boden der Zelle vorgesehen ist, die durch eine in geringem Abstand (4) oberhalb des Bodens der Zelle vorgesehene vertikale Trennwand (3) in zwei Abteile (1, 2) geteilt ist, wobei die beiden Abteile jeweils eine andere elektrolytische Lösung (6, 8) enthalten, dass die Vorrichtung auch eine angetriebene Pumpe aufweist, um die Quecksilberschicht (5) in Zwangsumlauf zu halten und um sie kontinuierlich zwischen dem ersten und dem zweiten Abteil der Zelle zu bewegen, dass die Anode der Zelle aus einem Tragorgan für zinkhaltige Abfälle (7) besteht, das geeignet ist, sich in einem vorherbestimmten Abstand oberhalb der Quecksilberschicht im Elektrolyten des ersten Abteils (1) zu bewegen, und dass die Kathode der Zelle aus dem zu beschichtenden Metallblech (9) besteht, das in einem vorherbestimmten Abstand oberhalb der Quecksilberschicht in dem aus einem

Galvanisierbad bestehenden Elektrolyten des zweiten Abteils (2) positioniert ist.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, in der die Anodenelektrode (7) eine Transportkette ist, die die zu behandelnden zinkhaltigen Abfälle trägt und die geeignet ist, in der ersten elektrolytischen Lösung (6) in einem bestimmten Abstand oberhalb der Quecksilberschicht (5) zu zirkulieren.

3. Vorrichtung nach Anspruch 1, in der die Anodenelektrode (7) ein angetriebener Drehkorb ist, um die zu behandelnden zinkhaltigen Abfälle in die erste elektrolytische Lösung (6) zu tauchen.

4. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, in der die Elektroden (7, 9) elektrisch mit den Polen von ein- und derselben elektrischen Spannungsquelle verbunden sind.

5. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, in der die Elektroden (7, 9) elektrisch mit verschiedenen elektrischen Spannungsquellen verbunden sind.

Claims

1. An apparatus for continuous production of zinc electroplated sheet, comprising an electrolysis cell, characterized in that the electrolysis cell includes a liquid amalgam bipolar electrode consisting of a layer of mercury (5) laying on the bottom of the cell which is subdivided into two compartments (1, 2) by a vertical partition (3) disposed at a small distance (4) above the bottom of the cell, said two compartments containing each a distinct electrolytic solution (6, 8), in that the apparatus further comprises a pump arranged for maintaining the layer of mercury in forced circulation and for moving it continuously between the first and the second compartment of the cell, in that the anode of said cell is comprised of carrier means (7) for zinc-bearing waste, said carrier means being arranged for being movable some predetermined distance above the mercury layer in the electrolyte contained in the first compartment (1), and in that the cathode electrode of the cell is comprised of the metal sheet to be recovered (9) which is positioned parallel to and a predetermined distance above the mercury layer in the electrolyte consisting in a galvanization bath in the second compartment (2).

2. The apparatus according to claim 1, wherein the anode electrode (7) is a conveyor chain carrying the zinc-bearing waste to be processed and capable of being moved through the electrolytic solution (6) some distance above the layer of mercury (5).

3. The apparatus according to claim 1, wherein the anode electrode (7) is a rotating basket adapted to immerse the zinc-bearing waste for processing in the first electrolytic solution (6).

4. The apparatus according to any one of claims 1 to 3, wherein the electrodes (7, 9) are electrically connected to the poles of the same power supply.

5. The apparatus according to any one of claims 1 to 3, wherein the electrodes (7, 9) are electrically connected to different power supplies.

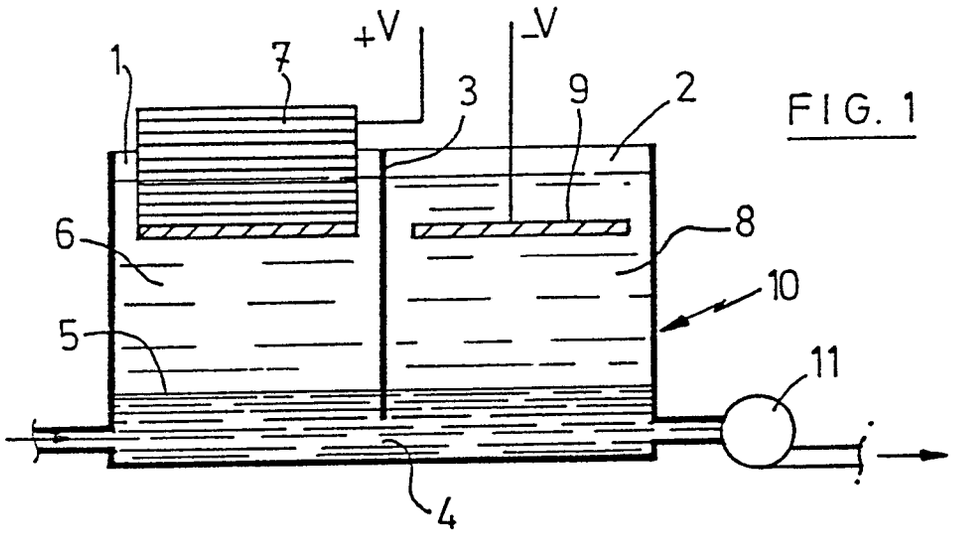

FIG. 1

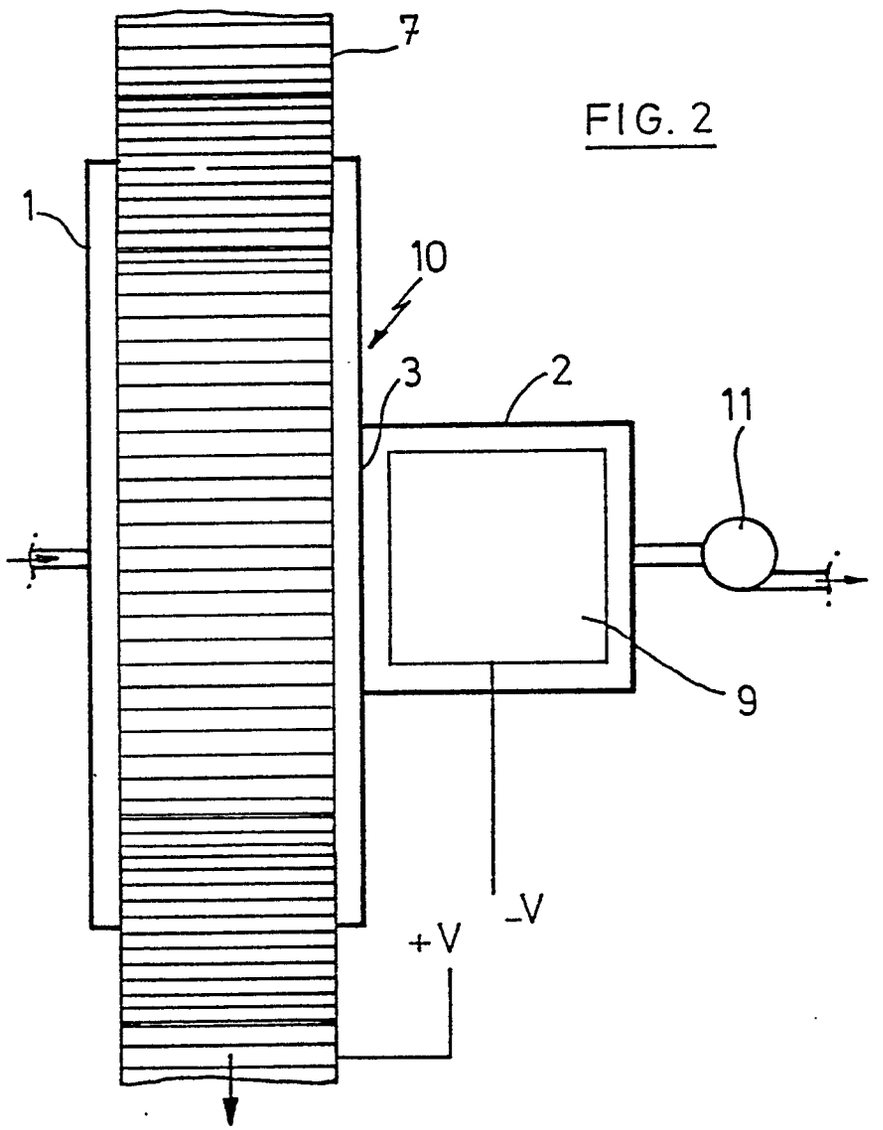

FIG. 2