

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Numéro de publication:

0 053 567
A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21)

Numéro de dépôt: 81420175.2

(51)

Int. Cl.³: **C 25 C 3/26, C 25 C 7/00**

(22)

Date de dépôt: 25.11.81

(30)

Priorité: 27.11.80 FR 8025507

(71)

Demandeur: **PECHINEY UGINE KUHLMANN**, 23, rue Balzac, F-75360 Paris Cedex 03 (FR)

(43)

Date de publication de la demande: 09.06.82
Bulletin 82/23

(72)

Inventeur: **Armand, Marcel**, 2, Allée de la Roseraie, F-38240 Meylan (FR)
Inventeur: **Moinard, Philippe**, 18, rue Alphonse Allais, F-38400 Saint-Martin-d'Heres (FR)

(84)

Etats contractants désignés: **AT DE GB IT SE**

(74)

Mandataire: **Givord, Jean-Pierre et al, PECHINEY UGINE KUHLMANN** 28, rue de Bonnel, F-69433 Lyon Cedex 3 (FR)

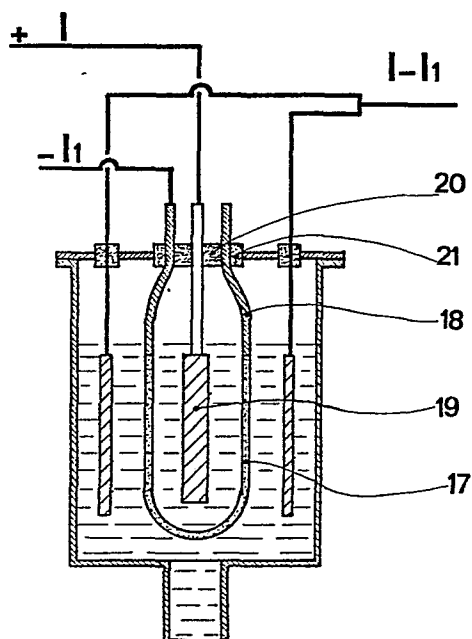
(54)

Cellule pour la préparation de métaux polyvalents tels que Zr ou Hf par électrolyse d'halogénures fondus et procédé de mise en oeuvre de cette cellule.

(57) La cellule d'électrolyse suivant l'invention concerne la préparation par électrolyse de Zr ou Hf à partir d'un mélange fondu de chlorures et de fluorures alcalins ou alcalinoterreux.

Elle comporte un collecteur en graphite qui délimite l'espace anodique et qui est prolongée à l'extrémité inférieure au-dessous du niveau de l'électrolyte par une paroi métallique réalisée en métal à déposer ou revêtue de ce métal.

Cette paroi peut être réalisée avantageusement sous forme d'un diaphragme poreux.



EP 0 053 567 A1

CELLULE POUR LA PREPARATION DE METAUX POLYVALENTS TELS QUE
Zr OU Hf PAR ELECTROLYSE D'HALOGENURES FONDUS ET PROCEDE
DE MISE EN OEUvre DE CETTE CELLULE

- 5 La nouvelle cellule d'électrolyse qui fait l'objet de l'invention concerne la préparation par électrolyse de Zr ou Hf.

Elle concerne plus particulièrement la préparation de Zr ou Hf par électrolyse de mélanges de chlorures et de fluorures alcalins ou alcalino-
10 terreux fondus dans lesquels Zr ou Hf se trouvent en solution sous forme de complexes. Les essais ont montré que la présence de fluorures dans ces mélanges fondus a pour effet essentiel de permettre la mise en solution de plusieurs pour cent en poids de Zr ou Hf à partir de $ZrCl_4$ ou $HfCl_4$. La présence de ces fluorures permet aussi, semble-t-il, de stabiliser la valence 4 du zirconium et du hafnium dans ces électrolytes.
15

Différents types de cellules d'électrolyse ont été proposés pour permettre la préparation de Zr à partir de tels électrolytes.

- 20 Les figures ci-après permettent de mieux comprendre les caractéristiques des cellules d'électrolyse qui ont été proposées, et celles de la cellule qui fait l'objet de l'invention.

Figure 1 : cellule d'électrolyse suivant rapport USBM RI8125.

- 25 Figure 2 : cellule d'électrolyse modifiée suivant rapport USBM RI8125.

Figure 3 : cellule d'électrolyse suivant l'invention.

Figure 4 : cellule d'électrolyse suivant l'invention avec dispositif de régulation.

- 30 La figure 1 représente une cellule d'électrolyse pour la préparation du zirconium, qui est décrite dans le rapport RI8125 du USBM : "Investigation of a cell design for electrowinning zirconium metal from zirconium tetrachloride", G.M. Martinez et al, (1976).

- 35 Dans la configuration représentée sur la droite de cette figure, la cellule (1) en acier inoxydable, type 316, est remplie d'un électrolyte (2) contenant initialement en poids % :



90,9 NaCl

9,1 NaF

et 2,0 Zr (rapporté à NaCl+NaF) sous forme $ZrCl_4$

5 Une anode (3) en graphite est reliée au pôle positif d'une source de courant non représentée et une cathode annulaire (4) en nickel entoure l'anode et est reliée au pôle négatif de la source de courant. Entre les deux, un collecteur en graphite (5) rassemble le chlore qui se dégage à l'anode et le dirige vers la canalisation d'évacuation des gaz (6). La
10 partie inférieure du collecteur pénètre un peu au-dessous de la surface de l'électrolyte de façon à faire joint hydraulique. Enfin, une canalisation de liaison (7) avec un récipient (8) sur la gauche de la figure, également en acier inoxydable 316, permet de vider la cellule en transférant l'électrolyte dans le récipient (8). Une telle opération est effectuée,
15 par exemple, après dépôt électrolytique sur la cathode (4) du zirconium initialement contenu dans l'électrolyte, afin de le récupérer.

Les essais d'électrolyse, effectués par Martinez et al., ont montré qu'il est possible d'effectuer l'électrolyse avec un assez bon rendement global des ampères. Cependant, on a constaté que, malgré le joint hydraulique réalisé au niveau du collecteur, de petites quantités de chlore passent dans le compartiment cathodique et attaquent les parois de la cellule. Ce phénomène est attribué au fait que la partie inférieure du collecteur en graphite, qui plonge dans l'électrolyte, joue le rôle d'une électrode bipolaire. Ceci veut dire qu'elle fonctionne comme cathode sur la
25 face qui regarde l'anode axiale avec redissolution de chlore sous forme ionique ; sur la face qui regarde la cathode, elle fonctionne, au contraire, comme anode avec dégagement d'un peu de chlore dans ce compartiment cathodique. Ce chlore est une cause de corrosion des parois de la
30 cellule.

Afin d'éviter ces inconvénients, il est proposé dans le même rapport, de ne plus réaliser de joint hydraulique entre le collecteur et l'électrolyte mais, au contraire, de laisser un petit espace annulaire entre les deux. On voit, figure 2, un assemblage de deux cellules identiques ainsi
35 proposé. On voit sur la cellule de droite (9) que la base du collecteur (10) n'entre pas en contact avec la surface (11) de l'électrolyte (12). Pour empêcher le chlore de passer dans le compartiment cathodique, de



l'hélium est introduit dans la cellule à travers le couvercle par le tube (13) qui débouche dans la zone cathodique. Le courant d'hélium diffuse sous le collecteur et parcourt la zone anodique en entraînant le chlore qui se dégage le long de l'anode. Le mélange gazeux sort de la
5 cellule par le tube (14) qui est relié à un système de captation non représenté.

Bien qu'une telle disposition permette d'éviter le fonctionnement du collecteur en électrode bipolaire, elle ne permet pas de résoudre entièrement
10 ment le problème qui se pose.

En effet, un balayage efficace nécessite une vitesse d'écoulement relativement importante de gaz neutre à travers le passage entre le collecteur et la surface de l'électrolyte.

15

Ceci veut dire, qu'au niveau d'une cellule industrielle, de gros débits de gaz neutre seraient nécessaires. Ce gaz viendrait diluer le chlore de façon très importante et les frais de séparation et de recyclage deviendraient élevés. Enfin, ce courant gazeux risquerait de perturber l'équilibre
20 libre thermique de la cellule et un préchauffage serait probablement nécessaire.

Les tentatives, faites par le passé, d'utiliser des collecteurs en oxydes réfractaires, tels que alumine ou zircone, ont donné de mauvais résultats
25 car ces oxydes étaient attaqués par l'électrolyte et le métal obtenu à la cathode était contaminé par l'oxygène et par le métal de l'oxyde.

La nouvelle cellule d'électrolyse, qui fait l'objet de l'invention, permet de résoudre ces difficultés. Elle comporte au-dessus de l'électrolyte un espace anodique délimité par un collecteur en graphite ou revêtu de
30 graphite, dont l'extrémité inférieure pénètre un peu au-dessous de la surface de l'électrolyte pour faire joint hydraulique. Cette extrémité est prolongée dans l'électrolyte par une paroi métallique pleine, ou encore perforée ou poreuse, réalisée en métal à déposer ou revêtue du métal à déposer.

35

On peut avantageusement réaliser cette paroi sous forme d'un diaphragme et dériver à travers celui-ci une fraction du courant anodique. L'intensité de ce courant dérivé peut être asservie à une différence de potentiel

de référence.

Une première réalisation, conforme à l'invention, consiste, comme le montre la figure 3, à disposer dans une cellule analogue à celle décrite à la figure 1, un collecteur (15) en graphite ou en métal inattaquable par l'électrolyte revêtu de graphite du côté anodique. Le revêtement de graphite peut être effectué par exemple au moyen d'un feutre à base de graphite expansé. L'extrémité de ce collecteur ne pénètre dans l'électrolyte que sur une faible profondeur ; elle est prolongée dans l'électrolyte par une paroi annulaire (16) en métal polyvalent à déposer (zirconium ou hafnium). Cette paroi (16) de hauteur limitée peut être perforée ou non. Elle peut être réalisée, par exemple, au moyen d'une tôle perforée ou non, d'un profilé, ou encore d'une tôle déployée. Dans ces conditions, les ions chlore produits dans l'électrolyte par la dissolution du chlore anodique au contact du collecteur viennent dissoudre, à l'état de chlorure, le métal polyvalent de la paroi, supprimant ainsi tout dégagement de chlore gazeux sur la face cathodique du collecteur et il suffit simplement de remplacer périodiquement la paroi en métal polyvalent qui joue le rôle d'une anode sacrificielle.

Un tel dispositif, qui supprime les dégagements de chlore du côté cathodique, permet d'éviter tout phénomène de corrosion dans cette zone de la cellule et permet aussi d'accroître de façon très sensible les rendements des ampères aussi bien en ce qui concerne le rendement en chlore que le rendement en Zr ou Hf. De plus, l'utilisation dans la cellule de matériaux uniquement métalliques, et de graphite, permet d'obtenir des dépôts de Zr ou de Hf d'une grande pureté, dont les teneurs en oxygène sont particulièrement faibles.

Une deuxième réalisation conforme également à l'invention, mais encore plus avantageuse, consiste à réaliser la paroi en métal polyvalent sous la forme d'un diaphragme de porosité convenable entourant complètement l'anode, réalisé en un métal inattaquable par l'électrolyte tel que le nickel, le cobalt ou les aciers inoxydables.

Au cours de l'électrolyse effectuée avec un courant I entre anode et cathode, ce diaphragme est maintenu légèrement cathodique par rapport à l'anode en dérivant un courant I_1 , fraction du courant I , à travers ce

diaphragme. Sous l'effet de ce courant, le diaphragme se recouvre du métal polyvalent et, à condition que le courant I_1 soit suffisant, c'est ce dépôt constamment renouvelé qui sert d'anode sacrificielle.

5 Le maintien de l'intensité I_1 à une valeur optimale est possible grâce aux propriétés d'un tel diaphragme recouvert du métal à déposer. En effet, par exemple dans le cas de l'électrolyse du zirconium, le diaphragme se comporte vis-à-vis de l'électrolyte comme une électrode de zirconium en équilibre de potentiel par rapport à cet électrolyte. Côté cathodique, ce
10 potentiel est défini par la formule :

$$e_o^{Zr^{4+}/Zr^0} + \frac{RT}{4F} \ln a^{Zr^{4+}}_{\text{cathodique}} \quad (1)$$

Dans cette formule, " $e_o^{Zr^{4+}/Zr^0}$ " représente le potentiel normal de l'élec-
15 trode à zirconium : " $Zr^0 \longrightarrow Zr^{4+} + 4e$ ", " $a^{Zr^{4+}}_{\text{cathodique}}$ " représentant l'activité des ions Zr^{4+} dans le catolyte. Côté anodique, le potentiel du diaphragme par rapport à l'électrolyte est défini dans la formule :

$$20 \quad e_o^{Zr^{4+}/Zr^0} + \frac{RT}{4F} \ln a^{Zr^{4+}}_{\text{anodique}} \quad (2)$$

Dans cette formule, les conventions sont les mêmes que dans la précédente et " $a^{Zr^{4+}}_{\text{anodique}}$ " représente l'activité des ions Zr^{4+} dans l'anolyte. Au démarrage de l'électrolyse avec un courant I et l'alimentation en
25 $ZrCl_4$ correspondante, du fait de la conductivité électronique élevée du matériau constituant le diaphragme, celui-ci fonctionne d'abord comme une électrode bipolaire. Il en résulte :

- sur sa face anodique, un dépôt de zirconium aux dépens des ions Zr^{4+} de l'anolyte : " $a^{Zr^{4+}}_{\text{anodique}}$ " diminue ;
- 30 - sur sa face cathodique, une dissolution équivalente de zirconium métal aux dépens du métal déposé par le courant I_1 , cependant, le volume du catolyte étant grand par rapport à celui de l'anolyte, " $a^{Zr^{4+}}_{\text{cathodique}}$ " n'est que peu modifié.

35 Une différence de potentiel apparaît dans l'électrolyte entre les deux faces du diaphragme et un courant ionique à travers l'électrolyte imprégnant le diaphragme, tend progressivement à se substituer au courant électronique initial et en régime permanent, on a finalement l'équilibre

stable :

$$e_o \text{Zr}^{4+}/\text{Zr}^0 + \frac{RT}{4F} \ln a^{\text{Zr}^{4+}}_{\text{cathodique}} - IR_D = e_o \text{Zr}^{4+}/\text{Zr}^0 + \frac{RT}{4F} \ln a^{\text{Zr}^{4+}}_{\text{anodique}}$$

où R_D représente la résistance de l'électrolyte imprégnant le diaphragme.

5 Cette résistance R_D dépend non seulement de la porosité initiale du diaphragme mais aussi de la quantité de zirconium déposé qui résulte elle-même de l'intensité du courant I_1 qui tend à l'augmenter et du courant de corrosion qui tend à la diminuer. Il suffit donc, pour annuler les ef-
10 fets de ce dernier, d'ajuster I_1 , de telle façon que R_D reste constante, c'est-à-dire, pour une intensité I constante, d'asservir I_1 aux variations de IR_D , de manière à maintenir ce dernier constant.

La figure 4 est un schéma analogue à celui de la partie droite de la fi-
15 gure 3 montrant une cellule d'électrolyse du zirconium fonctionnant suivant cette deuxième variante améliorée. Pour cela, comme le montre la figure, le diaphragme (17) en toile de nickel est relié par l'intermédiaire du collecteur (18) en nickel également, recouvert sur sa face en regard de l'anode par un feutre de graphite expansé, au pôle négatif
20 d'une source de courant non représentée, dont le pôle positif est relié à l'anode (19). Le collecteur est isolé de l'anode (19) et du couvercle de la cellule par le passage isolant (20) (21). On peut ainsi dériver dans le diaphragme un courant d'intensité I_1 qui est une fraction du courant d'électrolyse d'intensité I qui traverse l'anolyte. Grâce à ce cou-
25 rant I_1 , du zirconium métallique se dépose sur le diaphragme et peut ainsi compenser celui qui est dissous par le courant de corrosion résultant de la redissolution du chlore sous forme ionique au contact de la face anodique du collecteur.

30 Il est important de pouvoir ajuster I_1 en fonction de ce courant de corrosion. Pour cela, on compare la chute de potentiel IR_D à travers le diaphragme ou une tension fonction de cette chute de potentiel, à une tension de référence. Lorsque IR_D ou la tension fonction de IR_D devient inférieure à la tension de référence, on dérive dans le diaphragme un cou-
35 rant I_1 d'autant plus intense que la différence entre IR_D ou la tension fonction de IR_D et la tension de référence est plus grande. L'intensité du courant qui parcourt le catolyte est bien sûr $I - I_1$.

Une mesure approchée de IR_D peut être effectuée en mesurant la différence de potentiel entre deux électrodes de référence telles que des électrodes sensibles aux ions chloré, disposées de part et d'autre du diaphragme sans contact avec celui-ci. On peut aussi se contenter plus
5 simplement de mesurer la différence de potentiel entre diaphragme et anode, qui n'est fonction que de IR_D et de caractéristiques constantes de la cellule.

La porosité du diaphragme n'est pas critique. Il faut seulement qu'elle
10 soit suffisante pour ne pas gêner l'égalisation des pressions entre les compartiments cathodique et anodique et, cependant, suffisamment faible pour donner naissance à une chute de potentiel facilement mesurable.

Un tel dispositif présente sur le précédent l'avantage de ne nécessiter
15 aucune intervention sur la cellule pour remplacer la paroi sacrificielle qui est, dans ce cas, autorégénératrice.



REVENDICATIONS

- 1°/ - Nouvelle cellule pour la préparation de Zr ou Hf par électrolyse de leurs chlorures en bain d'halogénures fondus alcalins et/ou alcalino-terreux. qui comporte au-dessus de l'électrolyte un espace anodique délimité par un collecteur en graphite ou revêtu de graphite dont l'extré-
5 mité inférieure pénètre un peu au-dessous de la surface de l'électrolyte pour faire joint hydraulique, caractérisée en ce que l'extrémité inférieure de ce collecteur est prolongée par une paroi métallique pleine, ou encore perforée ou poreuse, réalisée en métal à déposer ou revêtue du métal à déposer.
- 10 2°/ - Nouvelle cellule suivant revendication 1, caractérisée en ce que la paroi métallique est un diaphragme en métal non attaquable par l'électrolyte, revêtu du métal à déposer.
- 15 3°/ - Nouvelle cellule suivant revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la paroi est reliée par l'intermédiaire du collecteur au pôle négatif d'une source de courant dont le pôle positif est relié à l'anode de la cellule.
- 20 4°/ - Nouvelle cellule suivant revendication 2 ou 3, caractérisée en ce que, dans le cas où la paroi est un diaphragme, deux électrodes de référence sont disposées de part et d'autre de celui-ci et reliées à un moyen de mesure de leur différence de potentiel.
- 25 5°/ - Procédé de mise en oeuvre de la cellule suivant l'une des revendications 2, 3 ou 4, caractérisé en ce que, dans le cas où la paroi est un diaphragme, on maintient constante la résistance électrique de l'électrolyte qui l'imprègne en dérivant dans le diaphragme un courant dont l'intensité est asservie à l'écart entre la différence de potentiel à
30 travers cet électrolyte et une différence de potentiel de référence.

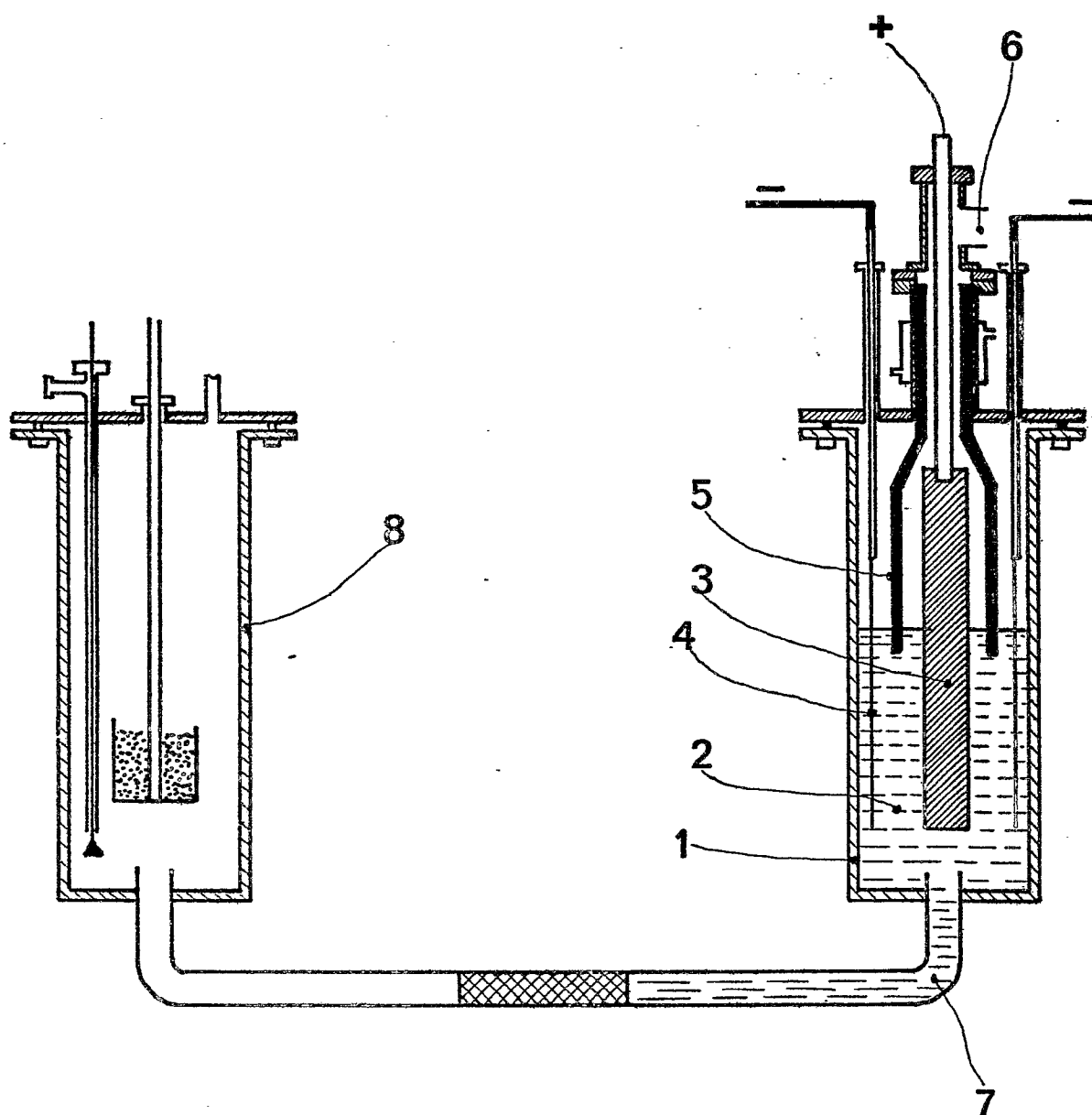


fig.1

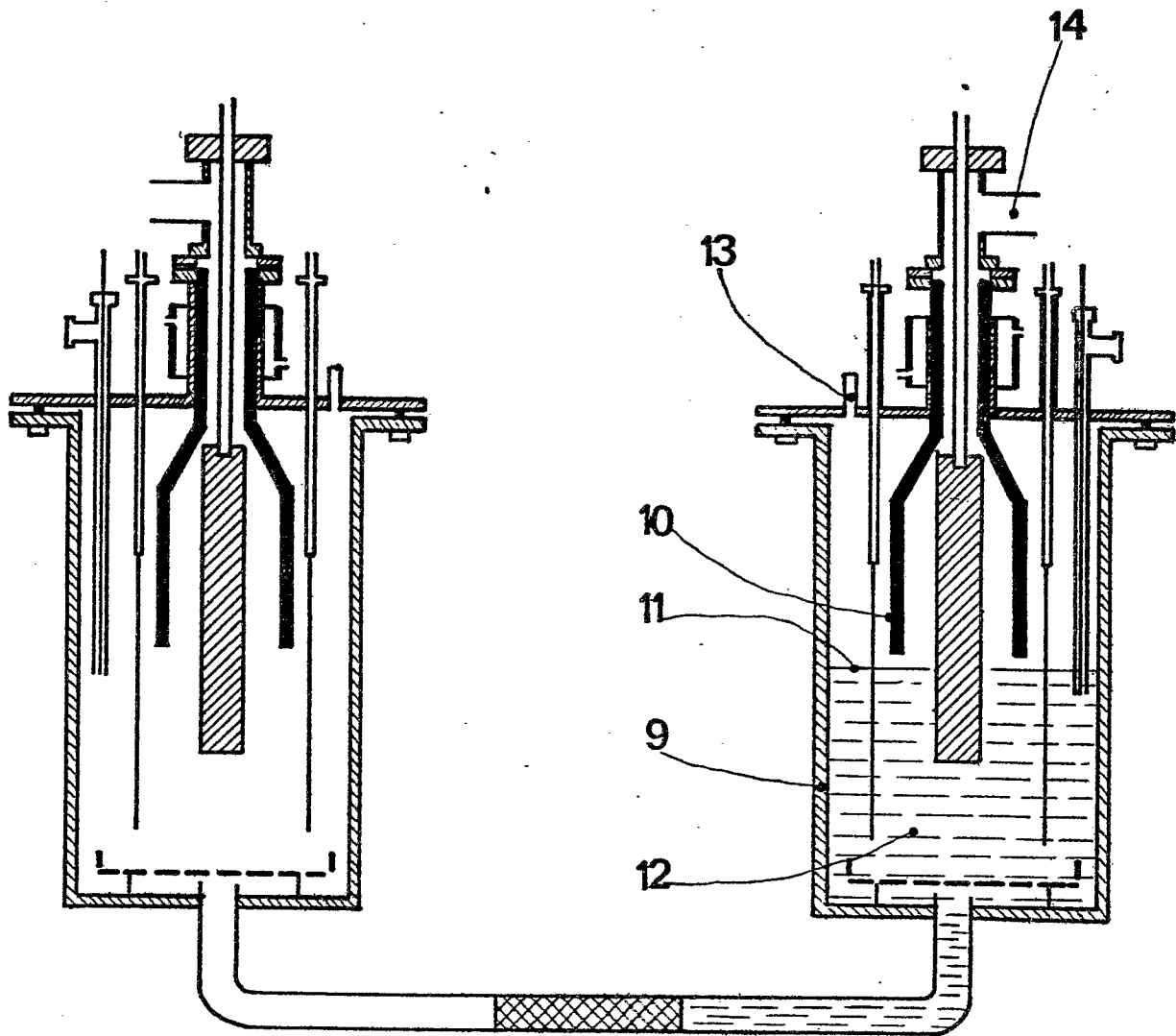


fig.2

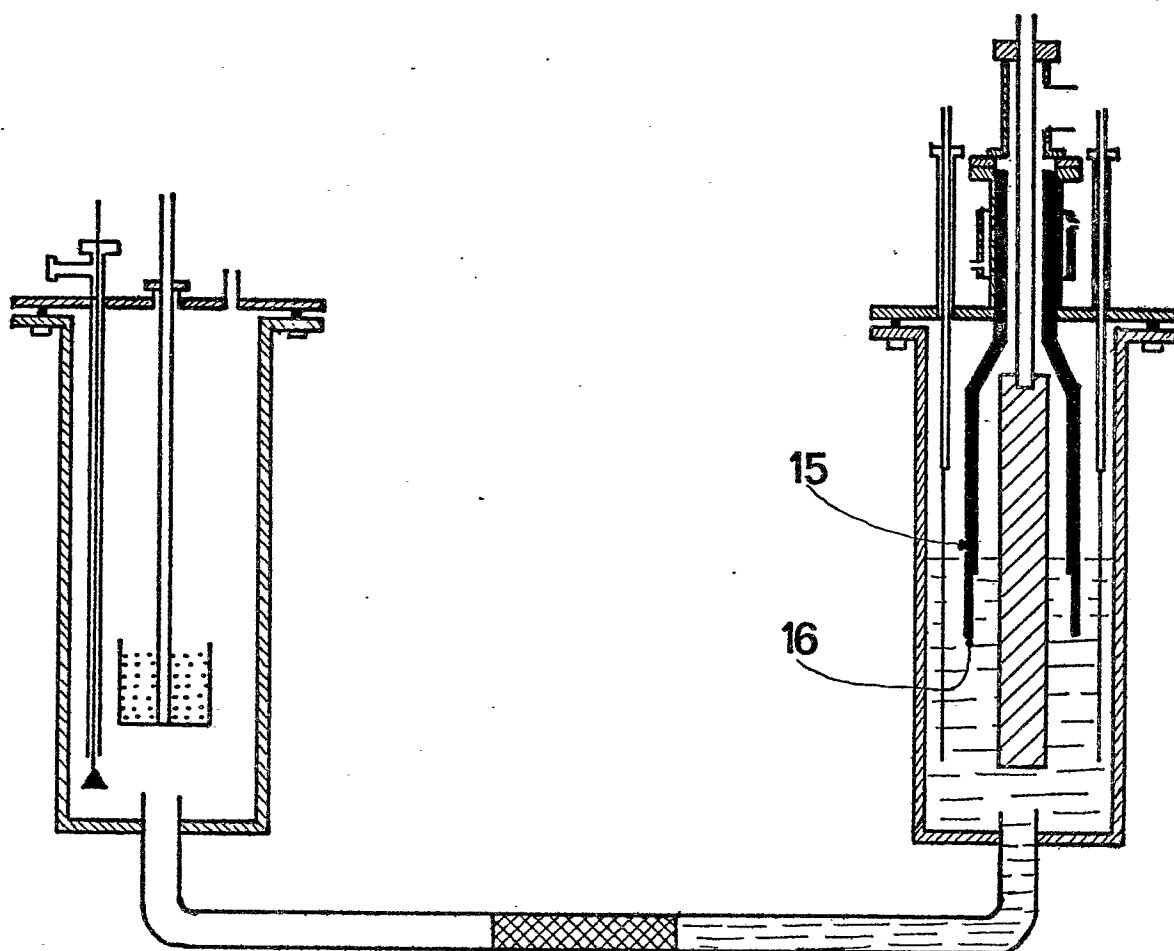


fig.3

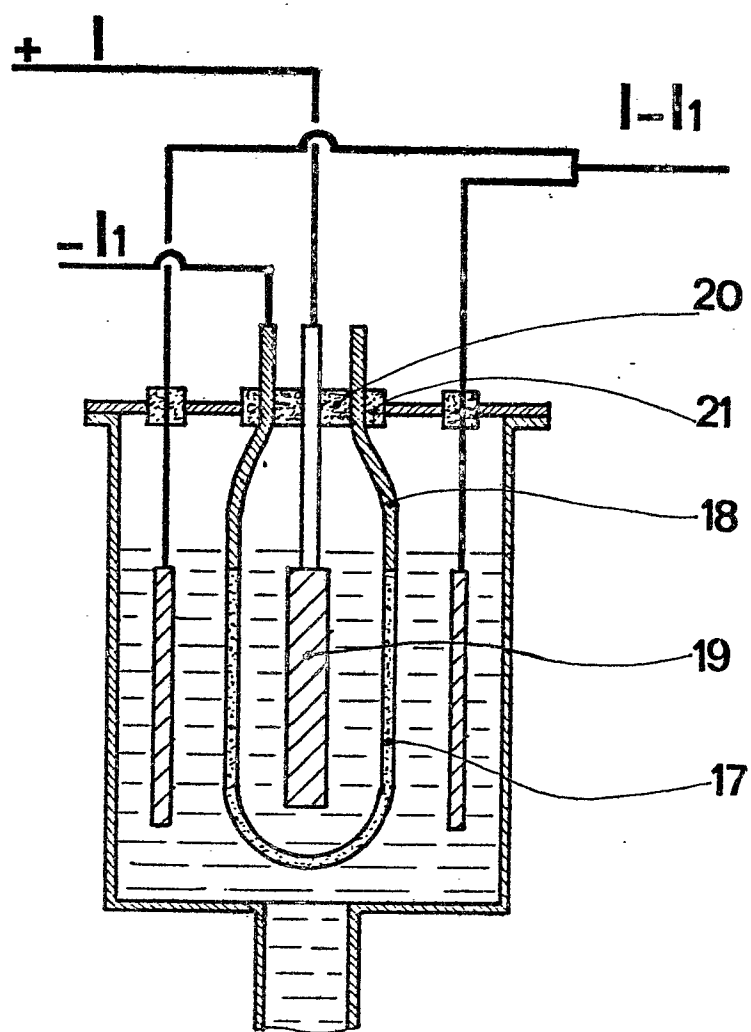


fig.4



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0053567

Numéro de la demande

EP 81 42 0175

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
A	<u>US - A - 4 167 468</u> (P.R. JUCKNIESS)		
A	<u>US - A - 3 622 491</u> (M.M. WONG) --- * colonne 1, lignes 46 à 62 *	1	C 25 C 3/26 7/00
A	<u>DE - B - 1 201 567</u> (W.R. OPIE) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)
			C 25 C 3/26 3/28 7/00 7/04
			CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES
			X: particulièrement pertinent à lui seul Y: particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A: arrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire T: théorie ou principe à la base de l'invention E: document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D: cité dans la demande L: cité pour d'autres raisons
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			&: membre de la même famille, document correspondant
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examineur	
La Haye	11-02-1982	GROSEILLER	