



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Numéro de publication:

0 053 567
B1

⑫

FASCICULE DE BREVET EUROPÉEN

④⑤ Date de publication du fascicule du brevet:
02.07.86

⑤① Int. Cl.⁴: **C 25 C 3/26, C 25 C 7/00**

②① Numéro de dépôt: **81420175.2**

②② Date de dépôt: **25.11.81**

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.**

③⑩ Priorité: **27.11.80 FR 8025507**

⑦③ Titulaire: **PECHINEY, 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 Roseaie, F-38240 Meylan (FR)**
Inventeur: **Moinard, Philippe, 18, rue Alphonse Allais, F-38400 Saint- Martin- d'Heres (FR)**

④⑤ Mention de la délivrance du brevet:
02.07.86 Bulletin 86/27

⑦④ Mandataire: **Vaniaer, Marcel, PECHINEY 28, rue de Bonnel, F-69433 Lyon Cédex 3 (FR)**

⑧④ Etats contractants désignés:
AT DE GB IT SE

⑤⑥ Documents cités:
DE-B-1 201 567
FR-A-2 423 555
US-A-2 789 943
US-A-3 622 491
US-A-4 167 468

Le dossier contient des informations techniques présentées postérieurement au dépôt de la demande et ne figurant pas dans le présent fascicule.

EP 0 053 567 B1

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

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 alcalinoterreux 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.

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

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.

Figure 2: cellule d'électrolyse modifiée suivant rapport USBM PI8125.

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

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).

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 $ZrCl_4$

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 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, 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 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 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 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 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 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.

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 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 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 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 perforée ou poreuse ouverte vers le bas réalisée en

métal à déposer ou revêtue du métal à déposer.

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.

Au cours de l'électrolyse effectuée avec un courant I entre anode et cathode, cette paroi est maintenue légèrement cathodique par rapport à l'anode en dérivant un courant I_1 , fraction du courant I , à travers cette paroi. Sous l'effet de ce courant, la paroi 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.

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

Revendications

1. 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'extrémité 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 annulaire métallique pleine ou perforée ou poreuse ouverte vers le bas réalisé en métal à déposer ou revêtue du métal à déposer.

2. Cellule selon la revendication 1, 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.

Patentansprüche

1. Elektrolysezelle zur Herstellung von Zr oder Hf durch Elektrolyse ihrer Chloride in einem Bad geschmolzener Alkali- und/oder Erdalkalihalogenide, die oberhalb des Elektrolyten einen Anodenraum aufweist, der durch eine mit Graphit beschichtete oder aus Graphit bestehende Sammeleinrichtung begrenzt ist, deren unteres Ende unter Bildung einer hydraulischen Verbindung ein wenig unterhalb der Oberfläche des Elektrolyten eintaucht, dadurch gekennzeichnet, daß das untere Ende der Sammeleinrichtung mit einer ringförmigen vollen oder Perforierten oder Porösen metallischen Wand verlängert ist, die nach unten offen ist und aus dem abzuscheidenden Metall besteht oder mit ihm beschichtet ist.

2. Elektrolysezelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wand mittels der Sammeleinrichtung mit dem negativen Pol einer Stromquelle verbunden ist, deren positiver Pol an die Anode der Elektrolysezelle angeschlossen ist.

Claims

1. A cell for the preparation of Zr or Hf by electrolysis of chlorides thereof in a bath of molten alkali metal and /or alkaline earth halides, which comprises above the electrolyte, an anodic space defined by a collector comprising graphite or coated with graphite, the lower end of which collector penetrates a little below the surface of the electrolyte to form a hydraulic seal, characterised in that the lower end of the collector is extended by a metal wall which is solid or perforated or porous, which is opened at the bottom, and which is made of metal to be deposited or coated with the metal to be deposited.

2. A cell according to claim 1 characterised in that the wall is connected by way of the collector to the negative terminal of a current source, the positive terminal of which is connected to the anode of the cell.

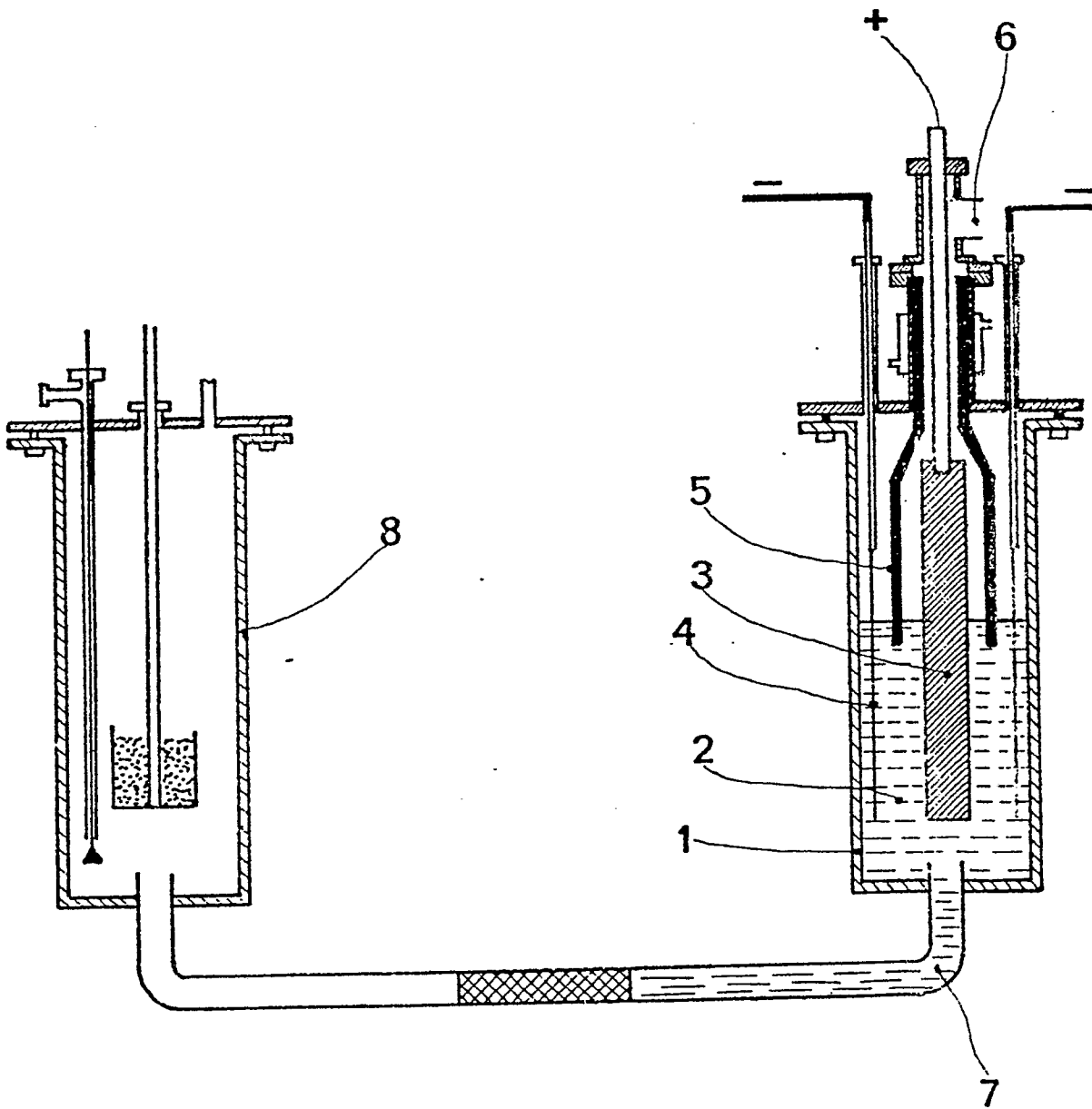


fig.1

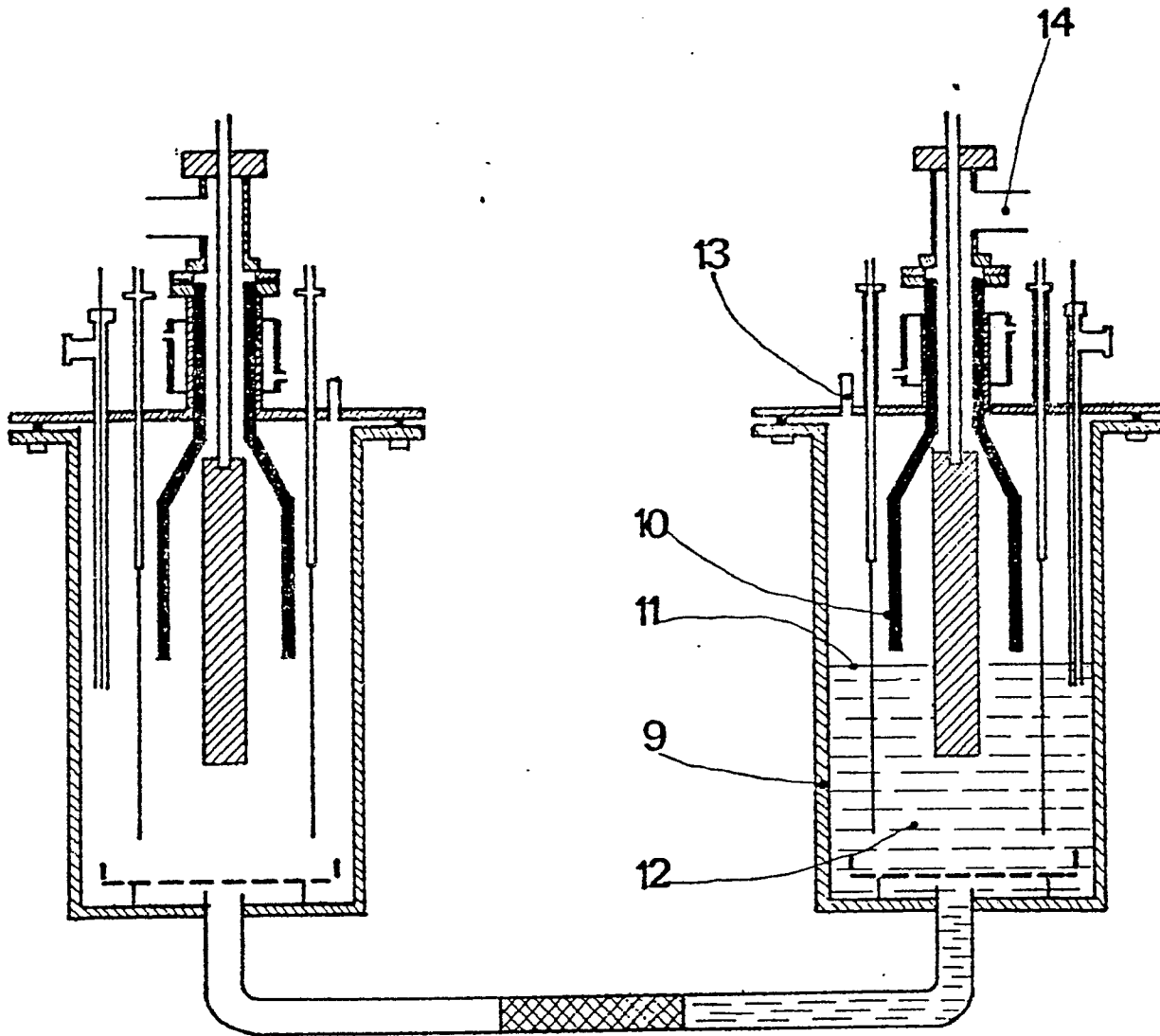


fig.2

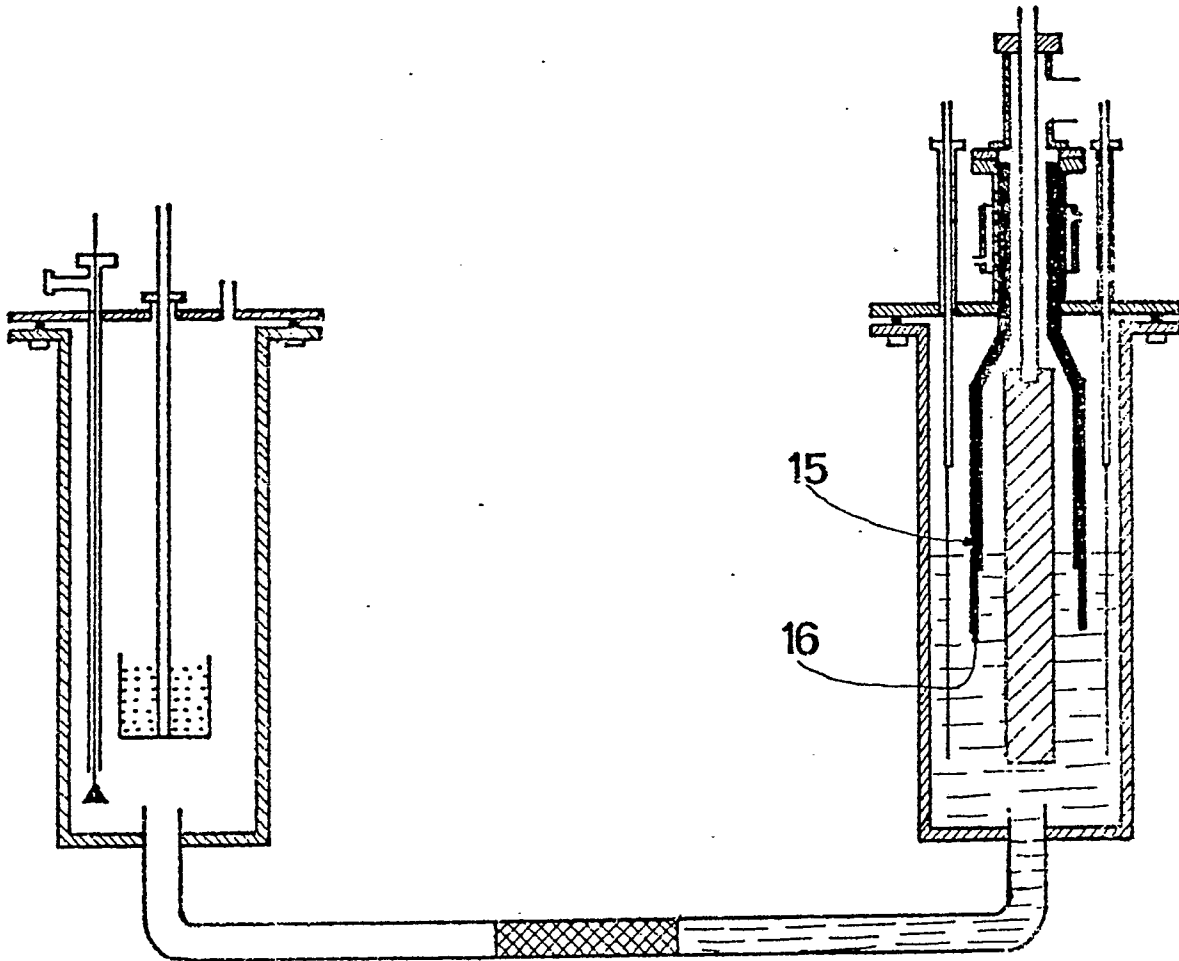


fig.3