

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 82420065.3

(51) Int. Cl.³: **C 25 C 3/08**
C 25 C 7/02

(22) Date de dépôt: 26.05.82

(30) Priorité: 28.05.81 FR 8111021

(43) Date de publication de la demande:
12.01.83 Bulletin 83/2

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

(71) Demandeur: **ALUMINIUM PECHINEY**
28, rue de Bonnel
F-69433 Lyon Cedex 3(FR)

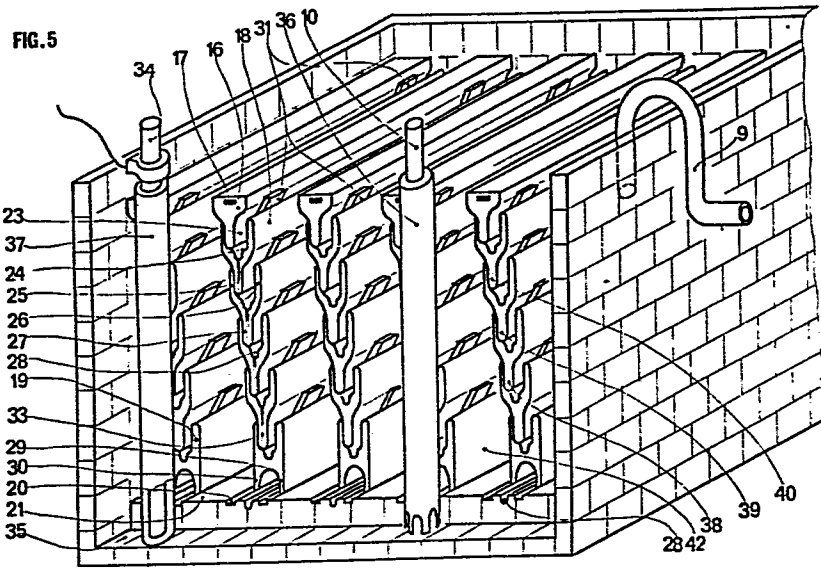
(72) Inventeur: Bertaud, Yves
l'Echaillon
F-73300 Saint-Jean-de-Maurienne(FR)

(74) Mandataire: Gaucherand, Michel et al,
PECHINEY UGINE KUHLMANN 28 rue de Bonnel
F-69433 Lyon Cedex 3(FR)

(54) Cellule de production électrolytique d'un métal à partir de son halogénure.

(57) Cellule de production électrolytique d'un métal par électrolyse de son halogénure anhydre en bain de sels fondus qui comprend une enveloppe externe de forme sensiblement parallélépipédique disposant de moyens de refroidissement, d'orifices d'entrée et de sortie des fluides liquides et gazeux, ainsi que des moyens d'alimentation en énergie électrique, enveloppe à l'intérieur de laquelle se trouvent, dans sa partie inférieure, une zone réceptacle pour recueillir le métal produit, dans sa partie médiane au moins une série d'électrodes disposées en pile, chaque pile comportant dans le sens vertical et de haut en bas une électrode d'amenée de courant, des éléments multipolaires intermédiaires et une électrode de sortie de courant définissant des espaces interpolaires réguliers, et, dans sa partie supérieure, une zone de collecte des gaz, ladite cellule se caractérisant par le fait que les éléments multipolaires sont assemblés en un empilage vertical et que les espaces interpolaires sont sensiblement verticaux.

La cellule selon l'invention est particulièrement bien adaptée à la production de l'aluminium par électrolyse du chlorure correspondant.



CELLULE DE PRODUCTION ELECTROLYTIQUE D'UN METAL
A PARTIR DE SON HALOGENURE

L'invention concerne une cellule de production électrolytique de métaux par électrolyse, en bain de sels fondus, de leur halogénure anhydre, et, plus particulièrement, de la production électrolytique de l'aluminium à partir du chlorure anhydre correspondant.

5

Depuis longtemps, l'homme de l'art s'est inspiré du procédé d'électrolyse ignée de l'alumine dans un mélange fondu de fluorures de sodium et d'aluminium, pour concevoir des dispositifs destinés à l'électrolyse ignée de chlorure d'aluminium anhydre en un bain de sels fondus.

10

Le grand nombre de documents publiés par la littérature spécialisée dans ce domaine, est, d'abord, la conséquence de certaines observations de l'homme de l'art sur les avantages qu'un tel procédé pourrait avoir à l'égard du procédé Hall-Héroult, tel que, par exemple, celui d'un fonctionnement de l'électrolyse à une température plus basse, d'une consommation plus réduite des électrodes par oxydation du graphite qui les compose, due à l'oxygène dégagé lors de l'électrolyse de l'alumine.

20

Mais, des inconvénients majeurs se sont très rapidement manifestés reculant l'échéance de l'exploitation industrielle d'un tel procédé.

25

En effet, l'homme de l'art a été confronté, comme l'exprime le brevet français 2.158.238, à des phénomènes particulièrement gênants puisque les inconvénients les plus importants procèdent de la présence d'oxydes métalliques dissous ou non, tels que l'alumine, la silice, l'oxyde de titane, l'oxyde de fer dans le bain électrolytique.

30

Tout d'abord, les oxydes métalliques non dissous sont à l'origine d'une accumulation graduelle, sur les cathodes en graphite, d'une couche visqueuse de solides finement divisés, de composants liquides du bain et de gouttelettes d'aluminium fondu, qui gênent l'accès

35

aux cathodes du bain d'électrolyse et qui peuvent conduire à des perturbations du mécanisme cathodique normal, c'est-à-dire la réduction des cations contenant à des degrés d'oxydation divers le métal à produire. Ainsi, le chlorure d'aluminium présent dans la couche visqueuse, puis consommé par électrolyse, est de plus en plus difficile à
5 renouveler, et, dès lors, les autres chlorures constituant le bain de sels fondus peuvent être électrolysés, entraînant comme conséquences une perte d'efficacité de l'énergie électrique utilisée et une pollution du métal.

10

Ensuite, parce que les chlorures constituant le bain de sels fondus, tels que les chlorures alcalins (par exemple de sodium et/ou de potassium et/ou de lithium) et alcalinoterreux (par exemple de magnésium et/ou de calcium et/ou de baryum), sont partiellement électroly-
15 sés par manque de renouvellement du chlorure d'aluminium à proximité de la cathode, en donnant les métaux correspondants qui s'insèrent, sous potentiel cathodique, dans le graphite des électrodes et provoquent leur désagrégation et leur effritement. Cette usure prématurée des cathodes provoque l'introduction de particules de carbone dans
20 le bain, qui contribuent à la formation de boues à la cathode, et, de plus, provoquent une diminution du rendement.

Enfin, un autre inconvénient, également majeur, lié à la présence des oxydes métalliques dissous dans le bain, tel que l'alumine, est
25 celui de la libération d'oxygène à l'anode, qui en consomme le carbone, consommation qui perturbe le fonctionnement de l'électrolyse puisqu'elle change les caractéristiques géométriques des anodes, en particulier la distance anode-cathode.

30 Parce que les procédés mis à sa disposition étaient à l'origine des inconvénients précités, l'homme de l'art fit porter ses efforts de recherche sur les appareillages destinés à l'électrolyse ignée du chlorure d'aluminium anhydre en bain de sels fondus, car, outre les inconvénients précités, devait être examinée et résolue l'obtention
35 d'un haut rendement électroénergétique, par exemple, par l'intermédiaire d'une tension basse et d'un rendement élevé en courant en limitant toute réaction inverse du type chlore-aluminium.

C'est ainsi que l'homme de l'art a proposé la création et l'utilisation de cellules à électrodes bipolaires afin d'obtenir au moins certaines des améliorations souhaitées, et précédemment évoquées.

De telles cellules ont été réalisées permettant l'usage de telles
5 électrodes, soit en position horizontale, soit en position inclinée, afin que le métal formé sur chaque surface cathodique se dépose par gravité dans le fond de la cellule et que le chlore produit sur chaque surface anodique se déplace dans une direction opposée à celle du métal, c'est-à-dire migre librement vers le haut de la cellule
10 sans que soit établi un contact avec le métal liquide.

Une cellule du type précité à électrodes bipolaires est décrite dans le brevet français 2.152.814 qui comprend, empilées horizontalement, et du haut vers le bas, une anode, au moins une électrode bipolaire
15 intermédiaire et une cathode, superposées et régulièrement espacées au moyen d'entretoises réfractaires isolantes, créant ainsi des espaces sensiblement horizontaux entre électrodes dans le but de réaliser l'électrolyse du chlorure d'aluminium en bain de sels fondus dans chaque espace interpolaire, qui conduit au dégagement du chlore
20 sur chaque surface anodique et au dépôt d'aluminium sur chaque surface cathodique.

Pour permettre une bonne circulation du bain dans chaque espace interpolaire et favoriser l'entraînement du métal formé hors de ces
25 espaces, le chlore produit joue le rôle d'une pompe refoulante qui, par des passages appropriés, entraîne vers la surface le bain le plus léger, et favorise la décantation vers le fond de la cellule de l'aluminium obtenu.

Dans ce but, chaque électrode bipolaire est munie d'une surface cathodique absolument plate et d'une surface anodique creusée de canaux transversaux.
30

Ainsi, chaque surface anodique comporte plusieurs de ces canaux qui s'étendent transversalement jusqu'au bord latéral de chaque électrode du côté du passage réservé pour le retour du bain et pour la montée du gaz. Ces canaux se veulent servir à éloigner le chlore, dégagé de l'espace interpolaire, de l'aluminium déposé sur la surface
35

cathodique pour limiter la rechloruration du métal produit.

Une autre cellule du type précité à électrodes bipolaires est également décrite dans le brevet français 2.301.443. Perfectionnement à
5 la cellule décrite dans le brevet français 2.152.814, cette cellule comporte du haut vers le bas, et placées horizontalement, tout d'abord une anode supérieure, ensuite des électrodes bipolaires intermédiaires empilées les unes sur les autres de manière espacée et maintenues à égales distances par des entretoises réfractaires isolantes créant des espaces réguliers inter-électrodes pratiquement hori-
10 zontaux, chaque espace étant limité, au-dessus, par une surface inférieure d'électrode qui agit comme une surface anodique et, au-dessous par une surface supérieure d'électrode qui agit comme une surface cathodique, enfin une cathode inférieure.

15

De même que dans le brevet précité, les surfaces anodiques peuvent comporter des canaux transversaux qui favorisent l'écoulement du chlore hors de l'espace inter-électrode vers une zone de montée de gaz ménagée dans la partie médiane de la cellule entre les empile-
20 ments d'électrodes, cette zone allant en s'évasant du fond vers le sommet de la cellule. Ainsi, l'existence de canaux sur la surface anodique débouchant sur une zone de montée des gaz, ménagée dans la partie médiane de la cellule entre les empilements d'électrodes, est destinée à éloigner rapidement le chlore dégagé de l'espace inter-
25 polaire, mais surtout, à l'éloigner de l'aluminium déposé sur la surface cathodique pour en limiter la rechloruration.

Bien que de telles technologies puissent apporter des améliorations substantielles et remarquables dans le domaine de l'électrolyse du
30 chlorure d'aluminium, force est de constater que les dispositifs proposés présentent encore des inconvénients suffisamment importants pour entraver leur exploitation industrielle optimale.

Outre le fait de la nécessité d'aménager sur la surface anodique des
35 canaux d'évacuation des gaz dégagés pour éviter leur accumulation dans l'espace interpolaire, rendant plus particulièrement coûteuse la réalisation industrielle de ces types d'électrodes, de telles

cellules d'électrolyse sont tout d'abord le siège de nombreuses perturbations liées à l'existence de courants parasites de dérivation en raison du rapprochement excessif d'électrodes non consécutives.

5

De telles cellules d'électrolyse sont aussi le siège de mauvais équilibres thermiques par suite de la disproportion entre la puissance énergétique dissipée au centre desdites cellules et la surface extérieure rayonnante.

10

De telles cellules, enfin, sont le siège d'un maintien prolongé des gouttellettes d'aluminium produites à faible distance de l'anode avec apparition d'un risque non négligeable de réoxydation d'une fraction de l'aluminium produit, cette réoxydation perturbant l'équilibre

15 thermique en raison de son caractère exothermique.

Consciente de l'intérêt que peut offrir à l'homme de l'art une cellule nouvelle et bien adaptée à l'électrolyse des halogénures métalliques et, plus précisément, du chlorure d'aluminium en bain de sels fondus, mais également consciente des inconvénients attachés aux technologies décrites antérieurement dans ce domaine, la demanderesse, poursuivant ses recherches, a conçu et mis au point une cellule perfectionnée pour l'électrolyse de ces halogénures pratiquement exempte des inconvénients précédemment énumérés.

25

Selon l'invention, la cellule de production électrolytique d'un métal par électrolyse de son halogénure anhydre en bain de sels fondus comprend une enveloppe externe de forme sensiblement parallélépipédique disposant de moyens de refroidissement, d'orifices d'entrée et de sortie des fluides liquides et gazeux, ainsi que des moyens d'alimentation en énergie électrique, enveloppe à l'intérieur de laquelle se trouvent, dans sa partie inférieure, une zone réceptacle pour recueillir le métal produit, dans sa partie médiane, au moins une série d'électrodes disposées en piles, chaque pile comportant dans le sens vertical et de haut en bas une électrode d'amenée de courant, des éléments multipolaires intermédiaires et une électrode de sortie de courant définissant entre elles des espaces

35

interpolaires réguliers, et, dans sa partie supérieure, une zone de collecte des gaz, ladite cellule se caractérisant par le fait que les éléments multipolaires sont assemblés en un empilage vertical et que les espaces interpolaires sont sensiblement verticaux.

5

Les éléments multipolaires intermédiaires sont composés d'éléments prismatiques empilés dont la section droite a généralement une forme ressemblant à la lettre Y.

Chaque élément multipolaire prismatique comporte une partie supérieure en forme d'auge jouant le rôle de surface cathodique, définie par les deux branches supérieures du Y, dont les parois ont une épaisseur constante, et une partie inférieure jouant le rôle de surface anodique, arête ventrale verticale ou oblique, définie par la branche inférieure du Y, dont l'épaisseur est au moins égale à l'épaisseur des parois de l'auge, mais qui est préférentiellement égale au double de l'épaisseur de chacune des branches supérieures. Ainsi, par ce moyen, est assurée une distribution la plus homogène possible des lignes de courant dans les espaces interpolaires.

Les extrémités de chaque branche supérieure de la section droite de l'auge, c'est-à-dire la section en forme de Y, peuvent s'écarter de l'axe de symétrie des deux branches supérieures, de manière à éviter les perturbations qui pourraient se produire dans cette zone entre les éléments multipolaires.

25

L'épaisseur des parois de l'auge de chaque élément multipolaire est généralement comprise entre 10 et 100 millimètres, et, de préférence, entre 25 et 50 millimètres.

Le fond de l'auge, formé par les branches supérieures de la section en forme de Y, peut être muni d'un canal longitudinal constitué par une rainure qui favorise la collecte et l'évacuation du métal obtenu lors de l'électrolyse.

L'élément multipolaire est généralement obtenu par filage d'une pâte carbonée, suivi d'une cuisson, et enfin, d'une graphitisation selon les procédés bien connus.

En outre, la partie cathodique des éléments multipolaires peut être revêtue d'une couche à base de diborure de zirconium ou de diborure de titane.

- 5 La hauteur de chaque élément multipolaire est généralement au moins égale à 200 millimètres et peut être comprise, de préférence, entre 300 et 500 millimètres. Cette hauteur n'est ni limitée ni critique à l'égard de l'opération d'électrolyse. Elle est généralement définie par l'utilisateur pour chaque cas particulier et ne comporte, par
10 sa structure, aucune limitation.
- De même, la longueur de chaque élément multipolaire est définie par les caractéristiques dimensionnelles de la cellule elle-même.

- Pour constituer les électrodes implantées dans la cellule selon l'in-
15 vention, les éléments multipolaires prismatiques sont empilés les uns au-dessus des autres, et calés entre eux au moyen de pièces réfractaires isolantes et résistantes à l'action agressive du milieu. L'élément supérieur, amenée du courant, est constitué par une pièce prismatique préférentiellement démunie d'auge, dont la section droi-
20 te peut être cruciforme, en T ou en I, ou encore pratiquement formée de la seule branche inférieure de la section en Y. L'élément inférieur, de sortie de courant, est une pièce prismatique dont la section droite se rapproche de la lettre H, de la lettre M ou de la lettre N.

- 25 Les divers éléments prismatiques peuvent être empilés d'une manière horizontale ou encore très légèrement inclinée selon la pente de l'élément reposant sur le fond de la cellule. Dans ce dernier cas, l'écoulement du métal liquide est alors favorisé.

- 30 Selon une variante particulièrement intéressante, il est possible de ménager sur chaque empilement un décalage longitudinal des éléments multipolaires, de telle manière que les filets de métal liquide s'échappant des auges des éléments superposés ne puissent être
35 en contact, empêchant ainsi la création de courts-circuits entre les divers éléments du même empilement.

Selon une autre variante, qui peut être combinée à la précédente, l'extrémité inférieure de l'arête ventrale de l'élément multipolaire peut être munie d'un dispositif de guidage du filet de métal liquide, par exemple du type "bec verseur" canalisant au mieux son écoulement.

5

L'empilement des éléments multipolaires permet, par l'interposition des pièces de calage, d'assurer une distance régulière entre les éléments et de créer des zones interpolaires homogènes assurant la bonne recirculation du bain d'électrolyse.

10

L'élément inférieur plonge dans au moins un filet de métal liquide en contact avec le dispositif de sortie du courant.

De même, l'élément supérieur est relié aux conducteurs électriques
15 par l'intermédiaire de moyens connus tels que, par exemple, le scellement de pièces en graphite, de barres en cuivre ou en acier.

Dans le cas où l'amenée de courant électrique à l'anode est constitué par des pièces cylindriques creuses en graphite, celles-ci peuvent
20 jouer le rôle d'orifices d'évacuation pour les effluents gazeux produits lors de l'électrolyse.

Ainsi, dès lors que les éléments multipolaires sont régulièrement empilés, plusieurs de ces empilements sont placés parallèlement les uns
25 aux autres et reliés aux sources d'énergie électrique précitées.

Dès lors, le métal liquide se trouvant dans la zone réceptacle de la partie basse de la cellule, peut servir d'équipotentielle à l'ensemble des empilements placés en parallèle.

30 Les empilements adjacents ainsi créés, sont régulièrement positionnés, tant les uns par rapport aux autres que par rapport aux parois de la cellule, grâce aux pièces de formes de calage, et, éventuellement, à d'autres pièces de forme en matériaux réfractaires, isolants, ainsi que grâce à des saignées horizontales ou pentues pratiquées
35 dans la sole de la cellule.

Le bain d'électrolyse, préalablement enrichi en chlorure métallique,

puis épuré, est introduit dans la cellule par des orifices se trouvant dans sa partie inférieure, tandis que l'excès de bain appauvri par l'opération d'électrolyse est évacué par débordement dans sa partie haute ou par siphon.

5

La recirculation du bain dans les espaces interpolaires est assurée par l'entraînement mécanique provoqué par le dégagement du chlore gazeux, principalement le long des parois latérales.

10 L'invention sera mieux comprise grâce à la description chiffrée des figures illustrant l'invention :

La figure 1 est une vue en élévation, en coupe et à l'extrémité, d'une cellule d'électrolyse selon l'invention.

15

La figure 2 est une coupe horizontale de la cellule d'électrolyse, permettant de voir la disposition des empilements d'électrodes.

La figure 3 est une coupe d'un empilement d'électrodes.

20

La figure 4 est une coupe agrandie d'un élément intermédiaire.

La figure 5 est une vue en perspective déchiquetée de l'intérieur de la cellule selon l'invention.

25

Selon la figure 1, la cellule d'électrolyse du chlorure métallique anhydre en bains de sels fondus, comprend une enveloppe (1) en acier réfractaire, munie d'ailettes de refroidissement (2) et garnie intérieurement d'un revêtement (3) résistant à l'action du chlore et du bain de sels fondus, tel que, par exemple, nitrure de silicium, oxynitrure de silicium, carbonitrure de silicium, ou encore du nitrure de bore. Un couvercle (4) muni d'un rebord (5) et fermant la cellule en sa partie haute grâce à la présence d'un moyen étanche (6), est muni d'orifices permettant le passage des amenées de courant (7),
30 de l'introduction du bain enrichi en chlorure métallique (8), de l'évacuation du bain appauvri en chlorure (9), de l'évacuation du métal liquide (10), ainsi que d'autres orifices (11) destinés à

l'évacuation des effluents gazeux.

La surface interne du couvercle (4), qui est directement exposée aux vapeurs agressives du bain de sels fondus et aux effluents gazeux résultant de l'électrolyse, est réalisée en un matériau résistant approprié tel que des alliages contenant du nickel, du chrome, du fer, du cuivre, du molybdène, et, éventuellement, revêtu de céramiques protectrices et/ou muni de moyen de refroidissement.

10 L'intérieur de la cellule d'électrolyse comprend, dans sa partie inférieure, une zone (12) recueillant le métal liquide produit, dans sa partie médiane, une zone (13) d'électrolyse remplie du bain de sels fondus enrichi en chlorure métallique, enfin, dans sa partie supérieure, une zone (14) permettant de collecter les effluents gazeux en vue de leur évacuation par (11).

Les divers orifices précités, nécessaires au bon fonctionnement de la cellule et se situant sur le couvercle (4) de ladite cellule, assurent, pour chacun, une fonction particulière. Un premier orifice (10) se prolongeant à travers le couvercle dans les zones supérieure (14), médiane (13) et inférieure (12), permet l'insertion d'un tube d'évacuation du métal liquide. Un autre orifice (8) constitue le moyen d'entrée du bain enrichi en chlorure métallique, tandis que l'orifice (9) sert à l'évacuation du bain appauvri, et l'orifice (11) constitue un moyen de sortie des effluents gazeux.

A l'intérieur de la cuve de la cellule d'électrolyse selon l'invention, des empilements verticaux (15) d'électrodes sont placés en parallèle et à égale distance. Chaque empilement (15) comporte une électrode d'amenée de courant (16) munie d'une barre d'amenée (17) noyée dans ladite électrode et reliée à l'amenée de courant (7) traversant le couvercle (4), des éléments multipolaires intermédiaires (18), une électrode de sortie de courant (19) s'emboîtant, par des saignées (20) dans le fond (21) de la cuve, dans lequel peuvent être noyées des barres (22) de sortie de courant.

Les éléments multipolaires intermédiaire (18) créent entre eux des

espaces interpolaires (23), réguliers et sensiblement verticaux.

Selon la figure 2, qui est une coupe horizontale de la cellule selon l'invention, ladite cellule comprend l'enveloppe (1) en acier réfractaire, munie d'ailettes de refroidissement (2), garnie intérieurement du revêtement résistant (3) à l'action du bain de sels fondus et du chlore, ainsi que des orifices (7) pour les amenées du courant, (8) pour l'introduction du bain enrichi en chlorure métallique, (9) pour l'évacuation du bain appauvri par électrolyse en ce chlorure, (10) pour l'évacuation du métal liquide et (11) pour la sortie des effluents gazeux.

Ladite cellule comprend également dix empilements verticaux (15) comportant les électrodes multipolaires précitées.

Selon les figures 3 et 4, vues en coupe d'un empilement d'électrodes, ledit empilement se compose d'une électrode d'amenée du courant (16), d'éléments multipolaires intermédiaires (18) et d'une électrode de sortie de courant (19).

L'électrode d'amenée de courant (16), constituée d'une pièce prismatique en graphite, dont la section droite est formée de la branche inférieure de la lettre Y, est également munie d'une barre d'amenée du courant (17) noyée dans la masse et reliée à l'alimentation (7) non représentée.

Les éléments multipolaires intermédiaires (18), également constitués d'une pièce prismatique en graphite, offrent une section droite rappelant la lettre Y, et dont le plan de symétrie est vertical.

Chaque élément multipolaire intermédiaire (18) comporte une partie supérieure (24) en forme d'auge, définie par les deux branches supérieures (25) et (26) du Y, et une partie inférieure (27) appelée arête ventrale, définie par la branche inférieure du Y dont l'épaisseur est au moins égale à celle des parois (25) et (26). Le fond de l'auge (24) est muni d'un canal longitudinal (28), constitué par une rainure favorisant la collecte et l'évacuation du métal obtenu par

électrolyse.

L'électrode de sortie du courant (19) est également une pièce prismatique dont la section droite rappelle la forme de la lettre H, dont les branches inférieures (29) et (30) sont emboîtées dans les saignées (20) de la sole (21), dans laquelle est noyée la barre (22) de sortie du courant.

Ainsi, les divers éléments prismatiques constituant l'empilement (15), assurent, grâce à l'interposition de pièces de calage en réfractaire (31) isolant, une distance régulière entre ces éléments en créant des zones interpolaires (23) encore appelées espaces interpolaires, assurant une bonne recirculation du bain d'électrolyse, une récupération favorable du métal fondu, et une excellente évacuation des effluents gazeux entre les parois (25), (26) de l'auge et (27) de l'arête ventrale.

Grâce à cette technologie nouvelle, les éléments multipolaires sont assemblés en un empilage vertical et des espaces interpolaires verticaux, empêchant ainsi la rencontre entre le métal fondu coulant vers le fond de la cuve et les effluents gazeux migrant vers la partie haute de ladite cellule.

Selon la figure 5, vue en perspective déchiquetée de l'intérieur de la cellule selon l'invention, les empilements (15) d'électrodes sont placés en parallèle et à égale distance, comme cela a déjà été exprimé. Chaque empilement comporte une électrode (16) d'amenée du courant puis des éléments multipolaires intermédiaires (18) et une électrode (19) qui permet la sortie du courant.

L'électrode (16) d'amenée du courant, constituée par une pièce prismatique en graphite, est munie d'une barre (17) d'amenée du courant reliée à l'alimentation en courant (non représentée).

Chaque élément multipolaire intermédiaire (18), formé d'une pièce prismatique en graphite, comporte une partie supérieure (24) en forme d'auge, définie par les parois (25) et (26) et une partie inférieure (27), arête ventrale. Le fond de l'auge (24) est muni d'un

canal longitudinal (28) constitué par une saignée favorisant collecte et évacuation du métal obtenu lors de l'électrolyse du chlorure métallique.

5 L'électrode permettant la sortie de courant (19), constituée d'une pièce prismatique en graphite, dispose de deux parois inférieures (29) et (30) qui s'emboîtent dans des saignées inclinées (20) de la sole (21) de la cellule.

10 L'électrode (19) est reliée à la borne de sortie (34) du courant par l'intermédiaire du métal liquide se trouvant dans le collecteur (35) en fond de cuve, dans lequel sont immergées les extrémités inférieures du tube d'évacuation (10) du métal fondu et de la borne de sortie de courant (34), protégées par leur gaine (36) et (37) en réfractaires isolants.

Les divers éléments prismatiques constituant un empilement sont tenus à distance régulière les uns des autres par l'interposition de pièces de calage (31) en réfractaire isolant, en créant les espaces interpo-
20 laires (23).

Les divers éléments prismatiques (16), (18) et (19) disposent d'une légère pente favorisant l'écoulement du métal par les canaux longitudinaux (28).

25

De plus, ces divers éléments prismatiques (16), (18) et (19) d'un empilement sont décalés longitudinalement les uns par rapport aux autres comme le montrent les éléments intermédiaires (38), (39) et (40) par exemple, de telle manière que les filets de métal liquide
30 s'échappant de l'auge (24) de chacun des éléments prismatiques par l'intermédiaire du canal longitudinal (28), ne puissent être en contact les uns avec les autres, empêchant ainsi la création de courts-circuits entre les divers éléments prismatiques du même empilement.

35 De même, l'arête ventrale (27) est munie d'un dispositif de guidage (33) du filet de métal liquide, du type bec verseur, canalisant au mieux l'écoulement dudit métal.

Le bain de sels fondus n'a pas été représenté dans le cas de la figure 5, pour permettre de mieux percevoir et comprendre la structure interne de la cellule selon l'invention.

Le niveau du bain d'électrolyse dans ladite cellule peut varier au cours de l'opération, mais doit baigner tous les espaces interpolaires.

Lors de l'électrolyse du chlorure métallique, en bain de sels fondus, un passage préférentiel de montée des effluents gazeux est établi dans les espaces interpolaires (23) délimités par les parois supérieures (25) et (26) d'un élément prismatique intermédiaire et l'arête ventrale (27) d'un autre élément prismatique intermédiaire emboîté dans le précédent. Le passage, ainsi réservé pour la montée des effluents gazeux de part et d'autre de chaque élément intermédiaire formant un empilement, permet la circulation du bain de sels fondus dans les espaces interpolaires, l'écoulement dudit bain étant créé par l'effet de montée des effluents gazeux produits par l'électrolyse dans les espaces interpolaires (23).

Ainsi, quand les effluents gazeux sortent de chaque espace interpolaire (23), ils débouchent et se rassemblent dans un espace inter-empilements (42) et s'écoulent dans le sens désiré, c'est-à-dire du fond vers le haut de la cellule et sortent de celui-ci par l'intermédiaire de l'orifice (11) traversant le couvercle (4).

Pendant cette même électrolyse du chlorure métallique en bain de sels fondus, le métal fondu disposé sur les surfaces cathodiques s'écoule dans l'auge (24) de chaque espace interpolaire (23) par le canal longitudinal d'évacuation (28), tombe dans la zone du métal liquide (12) et est recueilli dans le collecteur de métal liquide (35) à partir duquel le métal est évacué par l'intermédiaire du puisard (10).

La sortie de courant peut également se faire grâce à la borne de sortie (34) qui plonge dans le métal liquide se trouvant dans le collecteur (35).

Dès lors, grâce aux espaces interpolaires (23), sensiblement verticaux, qui guident la montée des effluents gazeux, et grâce aux canaux longitudinaux (28) d'évacuation de métal liquide se trouvant en fond

d'auge (24), à la légère pente des éléments multipolaires intermédiaires (18) et au décalage de chaque élément multipolaire, tels que ceux illustrés par (38), (39) et (40), qui conduisent le métal liquide de chaque élément multipolaire intermédiaire vers le fond de la cellule

5 séparant le cheminement des effluents gazeux et du métal liquide, il ne peut pas se produire, d'une part, une rechloruration du métal électrolysé au moyen des effluents gazeux et, d'autre part, des courts-circuits entre les éléments multipolaires intermédiaires.

10 Enfin, le niveau du bain en sels fondus à l'intérieur de la cellule étant maintenu pratiquement constant, le bain épuisé en chlorure métallique électrolysé est évacué par l'orifice (9), tandis que le bain enrichi en chlorure métallique à électrolyser est introduit par l'intermédiaire de l'alimentation (8) (non visible).

15

Exemple 1 (selon les figures 1 et 5) :

On a réalisé une cellule d'électrolyse de chlorure d'aluminium anhydre, selon l'invention, constituée par une enveloppe (1) en acier ré-

20 fractaire, munie d'ailettes de refroidissement (2) et garnie intérieurement d'un revêtement (3) résistant à l'action du chlore et des bains de sels fondus à base de chloroaluminates alcalins. Ce revêtement était constitué par un empilement de briques en carbonitrures de silicium à joints croisés, maintenues par un coulis à base de ni-

25 trure de silicium.

A l'intérieur de la cellule se trouvaient deux empilements verticaux (15) constituant cinq espaces interpolaires, réalisés avec des éléments intermédiaires de section ayant sensiblement la forme de la

30 lettre Y, d'une hauteur de 35 centimètres, d'une longueur de 50 centimètres, et dont la plus grande largeur était de 14 centimètres.

Ces éléments multipolaires étaient réalisés en graphite et leurs branches supérieures (25) et (26) avaient une épaisseur de 3 centimètres, tandis que la branche inférieure (27), appelée arête ventrale,

35 le, avait une épaisseur de 6 centimètres.

Une très légère pente (de 5% par rapport à l'horizontal) était maintenue entre chaque élément intermédiaire multipolaire (18) de chaque empilement (15) afin d'accélérer l'évacuation des effluents de l'espace interpolaire (23).

5

La séparation entre chaque élément multipolaire intermédiaire était assurée par des cales en nitrure de silicium, matériau résistant à la corrosion du milieu, assurant ainsi une distance entre chaque élément intermédiaire multipolaire égale à 1 centimètre dans la partie

10 sensiblement verticale.

Le fond de l'auge (24), un peu plus éloigné de l'arête ventrale (27), définie par les parois (25) et (26) était muni d'un canal longitudinal (28) de 2 centimètres de large et 3 centimètres de haut.

15

L'électrode d'amenée de courant (16) était elle-même reliée au circuit électrique d'alimentation par l'intermédiaire d'une barre d'amenée de courant (17).

20 L'électrode permettant la sortie de courant (19) était en contact avec le métal liquide. La sortie du courant s'effectuait par une barre d'acier scellée dans la sole en carbone.

25 Le bain d'électrolyse du chlorure d'aluminium était composé, à l'entrée de la cuve, de 18,8% de LiCl, 28,2% de NaCl et 53% de $AlCl_3$ en poids.

Le bain était maintenu à la température de $720^{\circ}C \pm 10^{\circ}C$.

L'apport en $AlCl_3$ s'effectuait par l'orifice d'alimentation (8), tandis que le bain appauvri s'évacuait par surverse à l'aide de l'orifice (9).

30 Le débit d'alimentation en bain enrichi était de 62 kg/h et était réglé par mesure de la conductivité du bain à l'aide d'une cellule conductimétrique et d'un détecteur de niveau (non représenté).

35 Les conditions de fonctionnement de ladite cellule étaient les suivantes :

- densité de courant par cm^2	: 1,2 A/ cm^2
- intensité traversant la cellule	: 3840 A

- poids moyen journalier d'Al produit : 144 kg
 - rendement en courant : ≈ 93 %
 - chute de tension aux bornes : 13,5 V
 - consommation électrique en heure par tonne
- 5 d'aluminium produit : 8640 Kwh/t
- masse AlCl_3 introduite par heure : 33 kg
 - masse de bain enrichi introduit par heure : 62 kg
 - temps de fonctionnement : 3700 h
- 10 L'aluminium produit était extrait par aspiration à l'intérieur du puisard (10) ménagé dans un tube réfractaire isolant.
Le chlore était évacué avec les autres effluents gazeux par l'intermédiaire du tube (11).
- 15 Ainsi, la demanderesse a constaté des sorties régulières du chlore et de l'aluminium sans que se produisent des phénomènes importants de rechloruration du métal ou de court-circuit entre les éléments multipolaires intermédiaires bien connus de l'homme de l'art.
- 20 Exemple 2 :
- On a réalisé une cellule d'électrolyse de chlorure d'aluminium selon l'invention, comportant, comme dans l'exemple 1, les mêmes éléments intermédiaires multipolaires, mais dont la partie cathodique (paroi interne de l'auge) avait été recouverte d'un mélange composé de 60% en poids de diborure de zirconium et de 40% en poids de goudron de houille de haute température, puis calcinés à 1200°C.
- 25
- A l'intérieur de la cellule, cinq paires d'empilements adjacents
- 30 comportant cinq espaces interpolaires ont été disposées à une distance de 5 centimètres, l'électrode d'amenée du courant de chaque empilement étant liée par une équipotentielle en graphite. Les empilements étaient symétriques par rapport au canal collecteur.
- 35 Le bain d'électrolyse du chlorure d'aluminium avait la composition suivante en poids, à l'entrée de la cellule :
- LiCl : 18,8 %

-18-

NaCl : 28,2 %

AlCl₃ : 53 %

et était maintenu à la température de $720^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$.

Le débit d'alimentation en bain enrichi était de 248 kg/h. Son introduction était réglée en fonction de la réponse d'une cellule conductimétrique et d'un détecteur de niveau (non représenté).

Les conditions de fonctionnement de ladite cellule étaient les suivantes :

- 10 - densité de courant par cm^2 : 0,94 A/ cm^2
- intensité traversant la cellule : 15000 A
- poids moyen journalier d'Al produit : 575 kg
- rendement en courant : 95 %
- chute de tension aux bornes : 12,4 V
- 15 - consommation électrique en heure par tonne d'aluminium produit : 7760 Kwh/t
- masse AlCl₃ introduite par heure : 131 kg
- masse de bain enrichi en AlCl₃ par heure : 248 kg
- temps de fonctionnement : 2500 h

20

Dans le cas de cet exemple, la sortie de courant s'effectuait à l'aide d'une barre en acier scellée dans la sole.

Ainsi, on a pu observer, par rapport à l'exemple 1, un gain de 1100 millivolts aux bornes de la cuve. Cette amélioration était la conséquence, d'une part, d'une sensible réduction de la densité de courant, phénomène bien connu de l'homme de l'art et, d'autre part, du rendement dû à une rediffusion plus faible vers l'anode de l'aluminium produit, grâce au revêtement à base de borure de zirconium.

30

Exemple 3 :

On a réalisé une cellule d'électrolyse de chlorure d'aluminium selon l'invention en conservant le même type d'empilement que dans l'exemple 2, mais dont les éléments cathodiques intermédiaires ainsi que les électrodes de sortie du courant étaient revêtues de diborure de titane.

Le bain d'électrolyse du chlorure d'aluminium avait la même composition que précédemment et était maintenu à la température de $720^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$. Le débit d'alimentation en bain enrichi était de 248 kg/h et était réglé à partir de la mesure de la conductivité du bain et d'un détecteur de niveau.

Les conditions de fonctionnement de ladite cellule étaient les suivantes :

	- densité de courant par cm^2	: $0,94 \text{ A/cm}^2$
10	- intensité traversant la cellule	: 15000 A
	- poids moyen journalier d'Al produit	: 575 kg
	- rendement en courant	: $\approx 95 \%$
	- chute de tension aux bornes	: 12,7 V
	- consommation électrique en heure par tonne	
15	d'aluminium produit	: 7950 Kwh/t
	- masse AlCl_3 introduite par heure	: 131 kg
	- masse de bain enrichi en AlCl_3 par heure	: 248 kg
	- temps de fonctionnement	: 3000 h

20 Ainsi, on a pu constater, par rapport à l'exemple 1, une diminution de la chute cathodique liée à la présence du revêtement de diborure de titane.

25 La substitution aux barres en acier de sortie du courant, noyées dans la sole et émergeant du fond de la cellule, de la borne (34) en graphite recouverte de diborure de titane, a conduit à une légère augmentation de la chute de tension aux bornes de la cellule, mais a permis une meilleure étanchéité de la cellule et une réduction des risques d'infiltration.

REVENDEICATIONS

1. Cellule de production électrolytique de métal par électrolyse de son halogénure en bain de sels fondus, qui comprend une enveloppe externe de forme sensiblement parallélipédique, disposant de moyens de refroidissement, d'orifices d'entrée et de sortie des fluides liquides et gazeux, ainsi que des moyens d'alimentation en énergie électrique, enveloppe à l'intérieur de laquelle se trouvent, dans sa partie inférieure, une zone réceptacle pour recueillir le métal produit, dans sa partie médiane, au moins une série d'électrodes disposées en pile, chaque pile comportant dans le sens vertical et de haut en bas, une électrode d'amenée de courant, des éléments multipolaires intermédiaires et une électrode de sortie de courant définissant des espaces interpolaires réguliers et, dans sa partie supérieure, une zone de collecte des gaz, caractérisée en ce que les éléments multipolaires sont assemblés en un empilage vertical et que les espaces interpolaires sont sensiblement verticaux.

2. Cellule de production électrolytique selon la revendication 1, caractérisée en ce que les éléments multipolaires intermédiaires sont composés d'éléments prismatiques en carbone.

20

3. Cellule de production électrolytique selon les revendications 1 et 2, caractérisée en ce que les éléments multipolaires intermédiaires comportent une partie supérieure en forme d'auge et une partie inférieure constituée par une arête ventrale, la section droite desdits éléments ayant une forme rappelant la lettre Y.

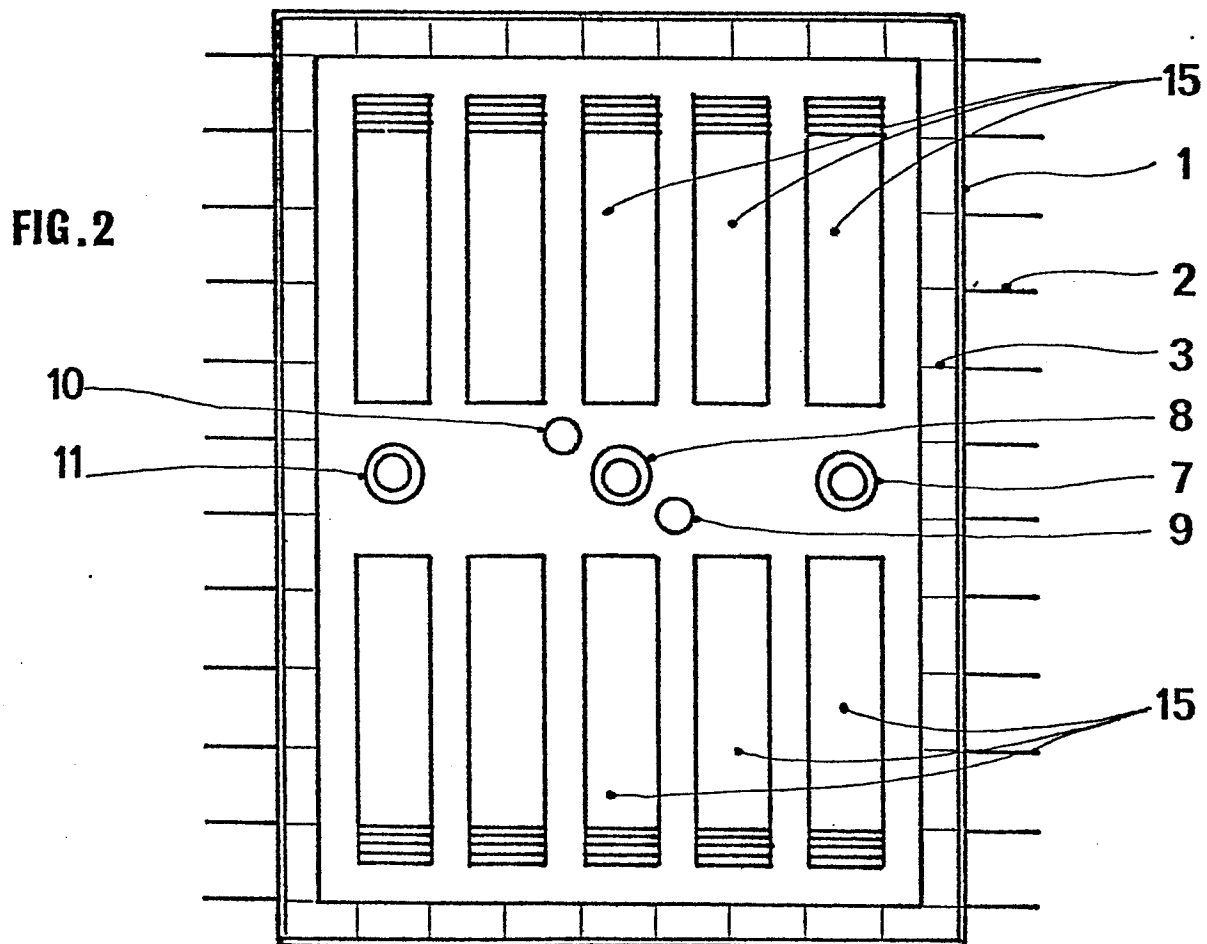
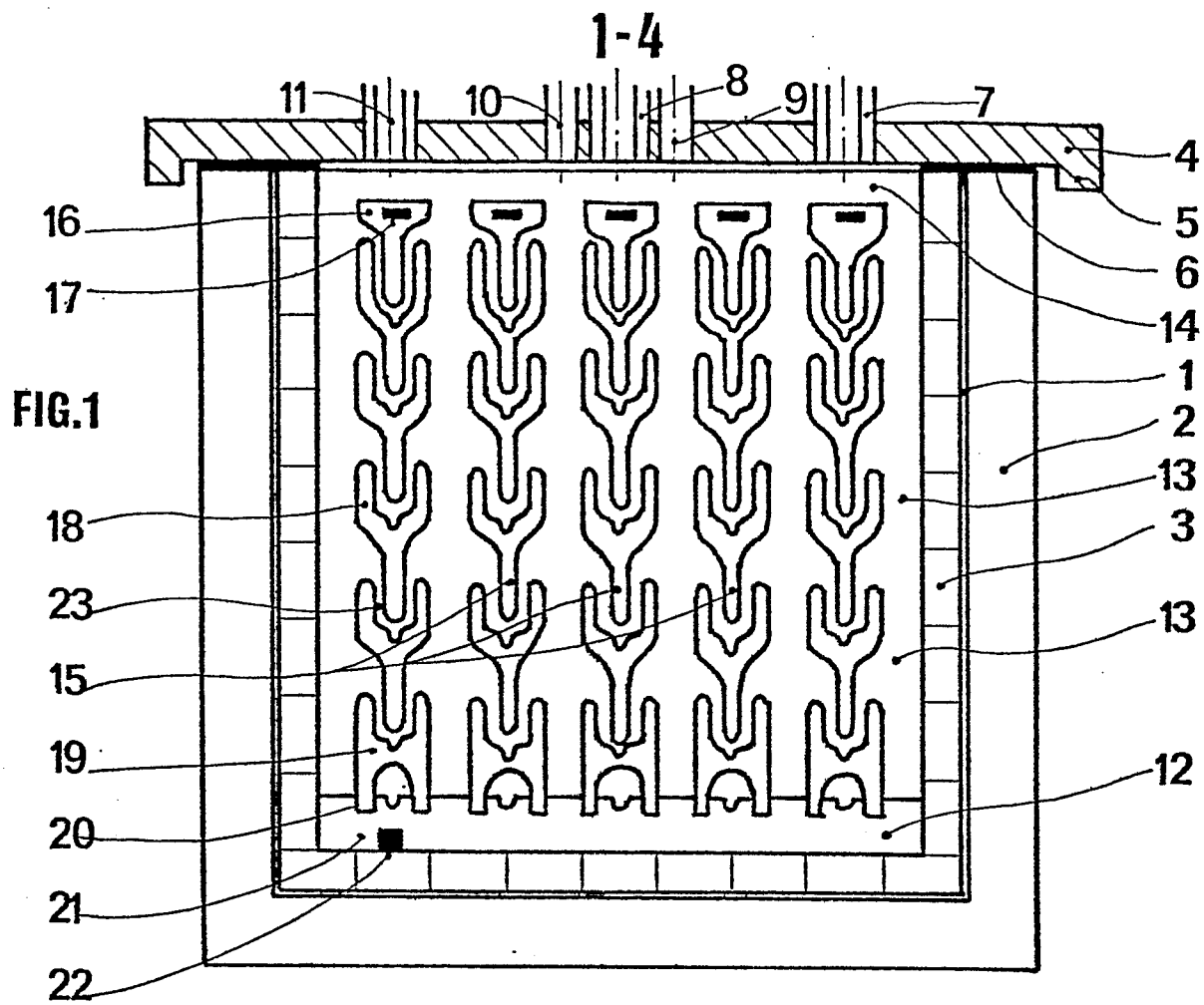
4. Cellule de production électrolytique selon la revendication 3, caractérisée en ce que la partie supérieure en forme d'auge, définie par les deux branches supérieures du Y, a une épaisseur de paroi constante tandis que la partie inférieure, constituée par l'arête ventrale, a une épaisseur de paroi au moins égale à celle de l'auge, mais préférentiellement égale au double de celle de l'auge.

5. Cellule de production électrolytique selon la revendication 3, caractérisée en ce que les extrémités supérieures des deux branches de la section en Y s'écartent de l'axe de ces deux branches en s'évasant.

35

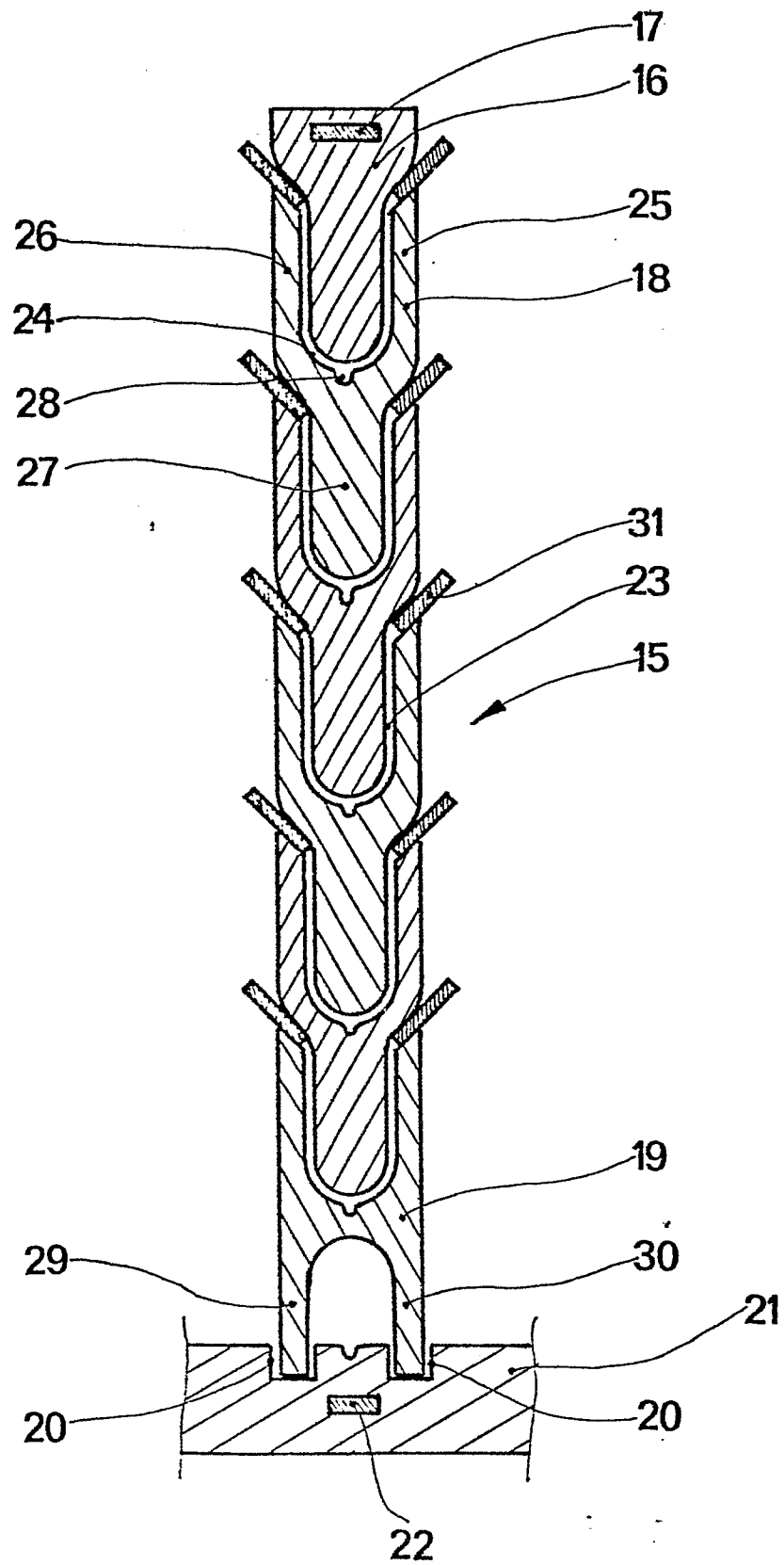
6. Cellule de production électrolytique selon la revendication 4, caractérisée en ce que l'épaisseur des parois de l'auge est comprise entre 10 et 100 millimètres, et, de préférence entre 25 et 50 millimètres.
- 5
7. Cellule de production électrolytique selon la revendication 3, caractérisée en ce que la hauteur de chaque élément multipolaire est au moins égale à 200 millimètres et est comprise, de préférence, entre 300 et 500 millimètres.
- 10
8. Cellule de production électrolytique selon la revendication 3, caractérisée en ce que le fond de l'auge formée par les branches supérieures de la section en forme de Y, est muni d'une rainure longitudinale favorisant la collecte du métal.
- 15
9. Cellule de production électrolytique selon la revendication 3, caractérisée en ce que l'extrémité de l'arête ventrale de l'élément intermédiaire multipolaire est munie d'un dispositif de guidage du filet de métal liquide.
- 20
10. Cellule de production électrolytique selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'empilage vertical des éléments multipolaires intermédiaires comporte un élément supérieur d'aménée du courant qui est constitué par une pièce prismatique en carbone de section
- 25
- droite cruciforme, en T ou en I.
11. Cellule de production électrolytique selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'empilage vertical des éléments multipolaires intermédiaires comporte un élément inférieur de sortie de courant qui est constitué par une pièce prismatique en carbone de section
- 30
- droite rappelant la forme du H, du M ou du N.
12. Cellule de production électrolytique selon la revendication 1, caractérisée en ce que les éléments multipolaires intermédiaires
- 35
- sont empilés régulièrement par interposition entre deux éléments, de cales en réfractaire isolant.

13. Cellule de production électrolytique selon la revendication 1, caractérisée en ce que les éléments multipolaires intermédiaires empilés sont horizontaux.
- 5 14. Cellule de production électrolytique selon la revendication 1, caractérisée en ce que les éléments multipolaires intermédiaires empilés sont inclinés par rapport au plan horizontal.
- 10 15. Cellule de production électrolytique selon la revendication 1, caractérisée en ce que les éléments multipolaires intermédiaires empilés sont décalés longitudinalement les uns par rapport aux autres pour éviter la création des courts-circuits entre les divers éléments du même empilement par écoulement du métal.
- 15 16. Cellule de production électrolytique selon la revendication 1, caractérisée en ce que la surface cathodique de chaque élément multipolaire en graphite est recouverte de diborure de zirconium.
- 20 17. Cellule de production électrolytique selon la revendication 1, caractérisée en ce que la surface cathodique de chaque élément multipolaire en graphite est recouverte de diborure de titane.
- 25 18. Cellule de production électrolytique selon la revendication 1, caractérisée en ce que la sortie générale du courant est réalisée par une barre, en acier, en cuivre ou en graphite, scellée à la sole conductrice de la cellule.
- 30 19. Cellule de production électrolytique selon la revendication 1, caractérisée en ce que la sortie générale du courant est réalisée au moyen d'une borne verticale, isolée du bain d'électrolyse plongeant dans la nappe du métal liquide.



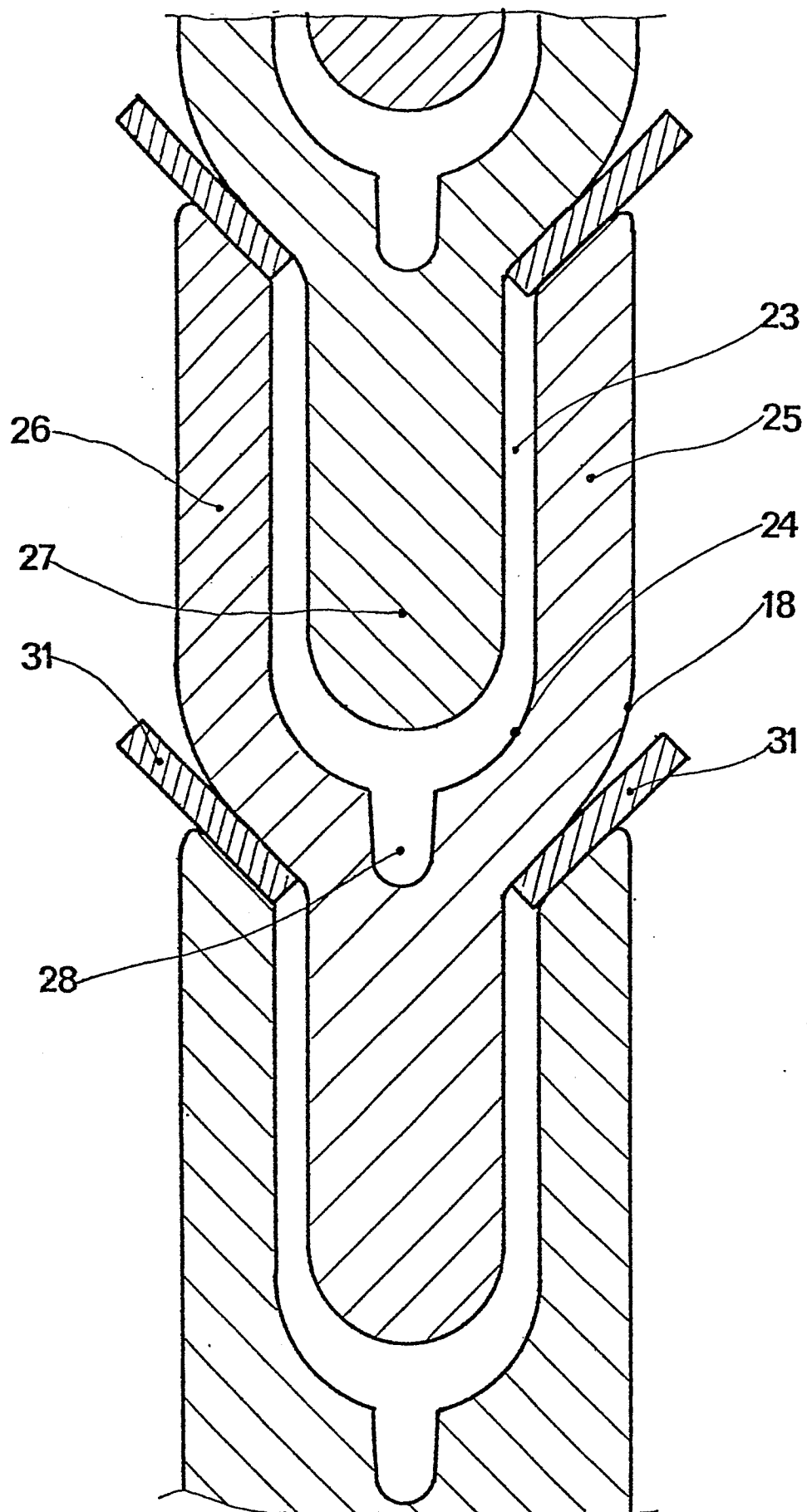
2-4

FIG.3

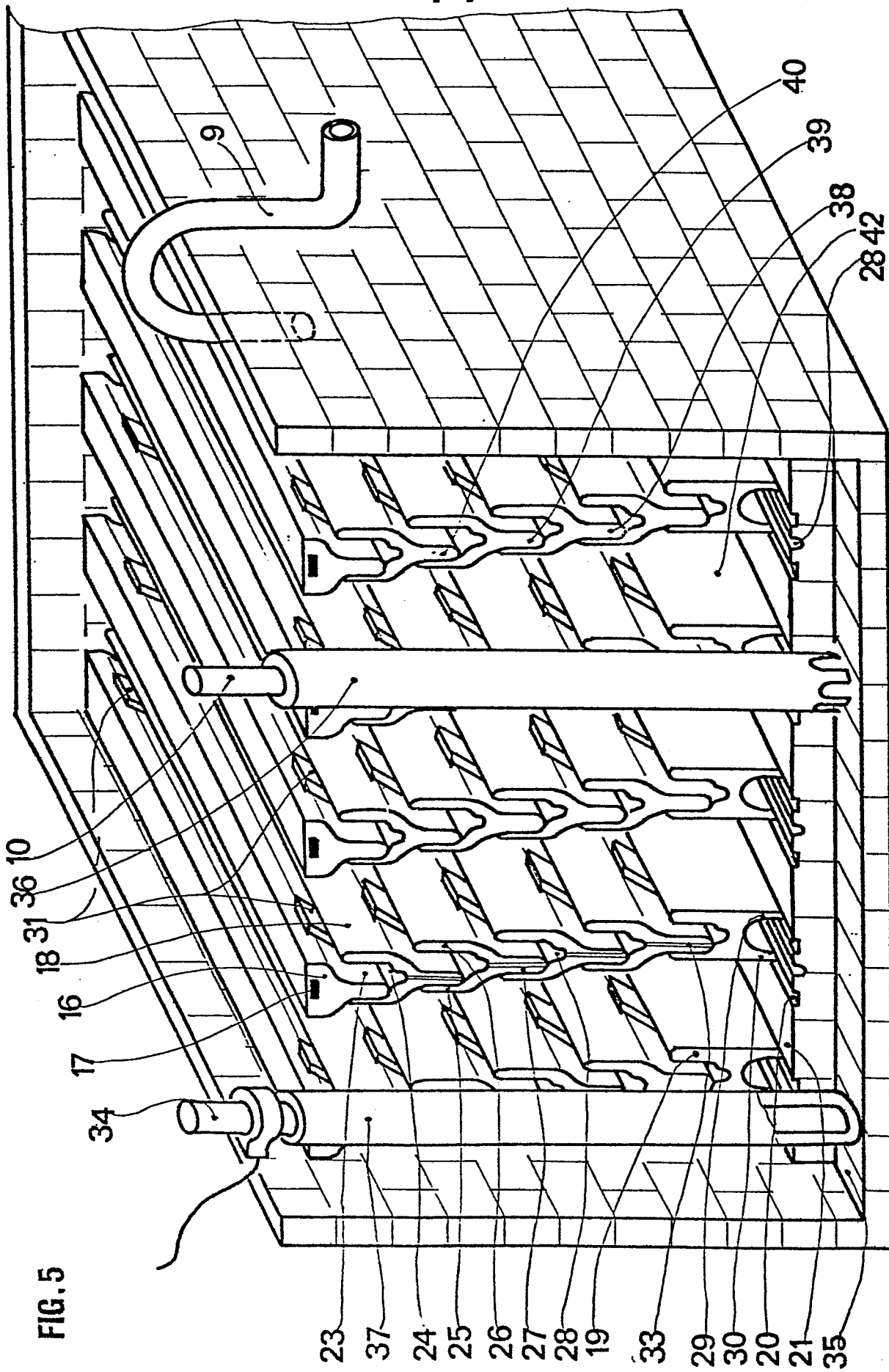


3-4

FIG.4



4-4





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0069681

Numéro de la demande

EP 82 42 0065

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 2)
A	FR-A-2 409 326 (NIPPON LIGHT METAL CO., LTD)		C 25 C 3/08 C 25 C 7/02
D, A	FR-A-2 152 814 (ALUMINUM COMPANY OF AMERICA)		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 2)
			C 25 C 3/08 C 25 C 7/00 C 25 C 7/02
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 03-09-1982	Examineur DEL PIERO G.
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 & : membre de la même famille, document correspondant	