

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 85400263.1

(51) Int. Cl.⁴: **C 25 C 3/02**

(22) Date de dépôt: 15.02.85

(30) Priorité: 24.02.84 FR 8402840

(43) Date de publication de la demande:
02.10.85 Bulletin 85/40

(84) Etats contractants désignés:
BE DE FR GB IT NL

(71) Demandeur: RHONE-POULENC SPECIALITES
CHIMIQUES
"Les Miroirs" 18, Avenue d'Alsace
F-92400 Courbevoie(FR)

(72) Inventeur: Verdier, Jean-Michel
257 rue du faubourg Saint-Martin
F-75010 Paris(FR)

(72) Inventeur: Jacubert, Serge
12 rue Jules Herbron
F-78220 Viroflay(FR)

(72) Inventeur: Grosbois, Jean
357 Parc de Cassan
F-95290 L'isle Adam(FR)

(72) Inventeur: Dumousseau, Jean-Yves
60 rue des Dames
F-75017 Paris(FR)

(74) Mandataire: Savina, Jacques et al,
RHONE-POULENC RECHERCHES Service Brevets Chimie
et Polymères 25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cédex(FR)

(54) Procédé et dispositif pour la fabrication de lithium en continu.

(57) La présente invention concerne un procédé et un dispositif pour la fabrication de lithium en continu.

Le procédé comporte les étapes suivantes : dans une première étape, on opère en continu l'électrolyse du chlorure de lithium dans un mélange de sels fondus ; on ne sépare pas, dans l'électrolyseur (1) le lithium produit du mélange des sels fondus de sorte que l'on sort dudit électrolyseur un mélange constitué du lithium métallique et du mélange des sels fondus, ce qui simplifie considérablement la conduite de l'électrolyse ; dans une deuxième étape, le lithium métallique et les sels fondus sortant de l'électrolyseur alimentent un décanteur (8) dans lequel on effectue la séparation du lithium des sels fondus, lesdits sels pouvant être recyclés après une filtration éventuelle dans l'alimentation de l'électrolyseur.

Le dispositif de mise en oeuvre du procédé comporte un électrolyseur et un décanteur.

PROCEDE ET DISPOSITIF POUR LA FABRICATION DE LITHIUM EN CONTINU

La présente invention concerne un procédé pour la fabrication de lithium en continu par électrolyse du chlorure de lithium dans un mélange de sels fondus puis séparation du lithium produit ; elle
5 concerne également un appareillage utilisé pour la mise en oeuvre dudit procédé.

On a déjà décrit, par exemple dans le cadre des procédés de préparation de silane des brevets US 3 078 218 et 3 163 590, la préparation de lithium par électrolyse du chlorure de lithium
10 contenu dans un mélange de sels fondus à base de chlorure de lithium et d'au moins un chlorure alcalin et/ou alcalino-terreux ; lesdits procédés sont caractérisés par la mise en oeuvre d'au moins une des caractéristiques suivantes :

- on opère en semi-continu, c'est-à-dire que l'on charge la
15 cellule d'électrolyse avec un mélange électrolysable et l'on réalise, sur ce mélange, l'électrolyse de la quantité de chlorure de lithium souhaitable, puis on admet dans le mélange restant une nouvelle charge de chlorure de lithium,

- on utilise des dispositifs complexes et délicats pour d'une
20 part séparer, dans l'électrolyseur lui-même, le lithium obtenu d'avec le mélange des sels fondus et d'autre part éviter les réactions de recombinaison du chlorure gazeux produit avec le lithium, c'est ainsi par exemple que l'on contrôle très soigneusement l'atmosphère de la cellule au-dessus de la couche de
25 lithium et que l'on utilise un diaphragme dans le bain entre l'anode et la cathode.

La présente invention vise un procédé simplifié pour la fabrication de lithium en continu par électrolyse du chlorure de lithium dans un mélange de sels fondus puis séparation du lithium
30 produit ; ce procédé comporte les étapes suivantes : dans une première étape, on opère en continu l'électrolyse du chlorure de lithium dans un mélange de sels fondus ; on ne sépare pas, dans l'électrolyseur, le lithium produit du mélange des sels fondus de sorte que l'on sort dudit électrolyseur un mélange constitué du
35 lithium métallique et du mélange des sels fondus, ce qui simplifie considérablement la conduite de l'électrolyse ; dans une deuxième étape, le lithium métallique et les sels fondus sortant de l'électrolyseur alimentent un décanteur dans lequel on effectue la

séparation du lithium des sels fondus, lesdits sels pouvant être recyclés après une filtration éventuelle dans l'alimentation de l'électrolyseur.

Ce procédé présente également les caractéristiques préférées
5 suivantes :

- on effectue l'électrolyse sans utilisation d'un diaphragme entre l'anode et la cathode, mais en réalisant dans l'espace compris entre l'anode et la cathode, une circulation naturelle rapide du milieu d'électrolyse ;
- 10 - on protège l'anode contre une attaque éventuelle du lithium surnageant à la surface du milieu d'électrolyse et contre une éventuelle réoxydation directe du lithium sur l'anode en gainant ladite anode jusqu'au-dessous de ladite surface avec un matériau rétractaire isolant ;
- 15 - par ailleurs, le chlore produit par l'électrolyse est soutiré en continu sans dilution par un gaz inerte ce qui permet son utilisation industrielle immédiate ;
- enfin, le décanteur qui est alimenté par le lithium et les sels fondus sortant de l'électrolyseur comporte une partie décan-
20 tation et un puits d'évacuation ; le lithium décanse dans la partie décansement et est soutiré du décanteur ; les sels fondus sont séparés dans le puits et sont évacués pour être de préférence recyclés après filtration dans l'électrolyseur.

Le milieu d'électrolyse est constitué d'un mélange de sels
25 fondus à base de chlorure de lithium et d'au moins un autre chlorure alcalin et/ou alcalino-terreux qui, avec le chlorure de lithium, forment un mélange eutectique fondant à une température comprise entre 320 et 360°C environ. Comme mélange binaire utilisable, on peut citer le chlorure de lithium et le chlorure de
30 potassium ; comme mélanges ternaires utilisables, on peut citer les mélanges contenant, en plus du chlorure de lithium et du chlorure de potassium, un chlorure choisi parmi les chlorures de sodium, de rubidium, de strontium, de magnésium, de calcium et de baryum.

Dans tous les cas, on opérera dans un milieu liquide ; l'élec-
35 trolyse devant être réalisée à une température comprise entre 400 et 500°C environ et de préférence aux environs de 450°C, il convient que le mélange de sels fondus alimentant l'électrolyseur ait une composition assez voisine de la composition eutectique du

mélange utilisé avec un excès en chlorure de lithium qui sera soumis à l'électrolyse. C'est ainsi (par exemple) que si l'on utilise comme milieu d'électrolyse un mélange de chlorure de lithium et de chlorure de potassium, on considère qu'à 450°C
5 environ, la quantité de chlorure de lithium dudit mélange pourra varier pour l'entrée et la sortie entre 56 et 69 % en mole de LiCl dans le mélange de sels fondus, la concentration à l'entrée étant supérieure à la concentration à la sortie. Dans ce cas, le chlorure de lithium peut être dans un excès allant jusqu'à 10 % en mole par
10 rapport à la composition eutectique du mélange de sels fondus chlorure de lithium-chlorure de potassium.

La première caractéristique du procédé est qu'il est mis en oeuvre de façon continue ; c'est dire que la cellule d'électrolyse est alimentée en continu avec un fluide constitué par le mélange de
15 sels fondus contenant, comme matériau électrolysable, du chlorure de lithium et que l'on enlève également de façon continue de l'électrolyseur les produits de l'électrolyse, c'est-à-dire le chlore d'une part et le mélange de lithium métallique et de sels fondus d'autre part.

20 Comme autre caractéristique, on a signalé le fait que l'on ne sépare pas le lithium du mélange des sels fondus. Cette caractéristique, liée à la recirculation naturelle qui sera discutée plus loin, a comme conséquence que les sels fondus jouent un rôle de protection vis-à-vis de la recombinaison possible du lithium qui
25 surnage à la surface du mélange des sels fondus avec le chlore qui forme l'atmosphère au-dessus de la surface du milieu d'électrolyse. Il n'est donc pas nécessaire de prendre des précautions particulières pour isoler le milieu d'électrolyse de ladite atmosphère de chlore.

30 On effectue de plus l'électrolyse sans utilisation d'un diaphragme grâce à l'organisation d'une circulation naturelle rapide du milieu d'électrolyse. Ladite circulation sera dite naturelle parce qu'elle est obtenue simplement par l'effet d'entraînement sur le milieu d'électrolyse des bulles de chlore qui se
35 dégagent à l'anode ; il n'est donc pas nécessaire, mais non impossible d'utiliser un moyen de circulation indépendant de ce moyen naturel. Comme le milieu d'électrolyse est entraîné verticalement par le mouvement ascendant des bulles de chlore dans l'espace situé

entre l'anode et la cathode, il convient d'organiser une recirculation dudit milieu dans la cellule en faisant en sorte que ledit milieu redescende dans l'espace situé au-delà de la cathode pour pénétrer à nouveau, par des ouvertures convenablement aménagées, dans l'espace situé entre l'anode et la cathode. La vitesse de circulation dudit milieu est élevée puisque si on représente par V_0 la vitesse de passage du milieu d'électrolyse dans l'espace entre anode et cathode en absence de recirculation naturelle, la vitesse V réellement atteinte du fait de cette recirculation sera d'environ 100 fois V_0 (elle était en moyenne dans les divers essais effectués de 0,5 à 5 cm/sec).

Pour permettre cette circulation naturelle du milieu d'électrolyse, la partie supérieure de la cathode est immergée et présente de préférence une forme évasée.

Le mouvement ascensionnel du milieu d'électrolyse lié à la forme de préférence évasée de la cathode permet de repousser le lithium vers les parois de la cellule et de faciliter ainsi son élimination naturelle par surverse en minimisant la recombinaison avec le chlore.

Par ailleurs, l'anode est avantageusement protégée contre une attaque éventuelle du lithium surnageant par une gaine en matériau réfractaire isolant qui plonge dans le bain d'électrolyse. Par matériau réfractaire, on entend un matériau qui reste inerte, à la température d'électrolyse, vis-à-vis des produits avec lesquels ledit matériau réfractaire est en contact, c'est-à-dire essentiellement le mélange de sels fondus, le chlore et le lithium. Ce matériau doit être isolant électriquement. On utilisera donc le gainage de l'anode par un matériau tel que l'alumine, le quartz, la silice, la thorine, la zircone ou l'oxyde de béryllium.

Une autre caractéristique du procédé de l'invention réside dans l'étape selon laquelle le lithium produit et le mélange des sels fondus sortant de l'électrolyseur sont séparés dans un décanteur. Le décanteur est alimenté par le lithium et les sels fondus sortant de l'électrolyseur et comporte une partie de décantation et un puits d'évacuation, ladite partie de décantation ayant de préférence une surface S telle que $0,1 < \frac{S}{Q} < 0,3$ si Q est le débit d'alimentation dudit décanteur en m^3/h et S la surface en m^2 de ladite partie de décantation ; la phase légère surnageante est le

lithium qui est soutiré du décanteur et la phase lourde restante constituée par les sels fondus est, de préférence, recyclée après une éventuelle filtration dans l'alimentation de l'électrolyseur. Lorsque l'on opère ce recyclage il convient d'ajouter du chlorure
5 de lithium dans l'alimentation de l'électrolyseur afin que sa concentration reste dans les limites qui ont été indiquées ci-dessus, la quantité de chlorure de lithium ajoutée correspondant de préférence à celle qui a été consommée du fait de l'électrolyse.

La filtration éventuelle du mélange de sels fondus est opérée
10 de préférence à travers un matériau poreux métallique comme l'acier inoxydable fritté par exemple.

La température dans le décanteur est de préférence voisine, sinon identique à celle dans l'électrolyseur.

Le procédé selon l'invention conduit à la réalisation d'une
15 cellule d'électrolyse associée à un décanteur et présentant les caractéristiques techniques décrites ci-après :

- la cellule comporte une anode gainée entourée d'une cathode ; la partie supérieure de la cathode immergée dans le bain présente de préférence une forme évasée et des ouvertures sont ménagées à la
20 base de ladite cathode ;

- l'alimentation de la cellule est réalisée préférentiellement par une amenée du mélange de sels fondus dans le bas de la cellule,

- enfin la cellule est pourvue de dispositifs de sortie, évacuant d'une part le mélange de sels fondus et le lithium métallique dans le décanteur et d'autre part le chlore gazeux ; ces
25 dispositifs sont constitués par un trop-plein se déversant dans un décanteur et une évacuation de la phase gazeuse qui surmonte le milieu d'électrolyse ;

- le décanteur alimenté avec un débit Q par le mélange provenant de la cellule d'électrolyse comporte :
30

- . une zone de décantation de surface S ,
- . un dispositif d'évacuation de la phase légère (le lithium) par débordement,
- . un dispositif d'évacuation de la phase lourde (le
35 mélange de sels fondus) comportant un puits et un déversoir.

On donne ci-après de façon non limitative un exemple de réalisation préféré de l'invention en faisant référence à la figure unique annexée :

La cellule d'électrolyse est décrite ci-après :

5 - le corps de la cellule (1) est en acier inoxydable.

- la cathode (2), en acier inoxydable également, a une forme cylindrique ; cette cathode est soudée au fond de la cellule et comporte, à sa partie inférieure des ouvertures (3) qui permettent la circulation du milieu d'électrolyse dans l'électrolyseur ; la
10 partie supérieure (4) de la cathode est disposée de façon à rester sous la surface du milieu d'électrolyse (lorsque la cellule est en fonctionnement) et a une forme évasée ;

- l'anode (6) est en graphite, de forme cylindrique et disposée à l'intérieur de la cathode ; cette anode est gainée dans
15 sa partie au-dessus du milieu d'électrolyse et jusqu'à une certaine distance au-dessous de la surface dudit milieu (lorsque la cellule est en fonctionnement) par une gaine d'alumine (10).

- l'alimentation en mélange de sels fondus est effectuée par un conduit d'amenée (5) qui débouche à la base de la cellule
20 immédiatement au-dessous de l'espace situé entre l'anode et la cathode.

- la sortie des gaz (chlore) est réalisée à la partie supérieure de la cellule en (9) ; la sortie du mélange provenant de l'électrolyse est réalisée par le conduit (7) dont le niveau
25 détermine le niveau du milieu d'électrolyse dans la cellule.

La description qui précède permet de constater que le chlore qui se dégage dans l'électrolyse est extrait de l'électrolyseur sans être dilué avec, par exemple, un gaz inerte. Cette caractéristique est importante dans la mesure où ce chlore peut être utilisé
30 tel quel industriellement.

Le décanteur est décrit ci-après :

- le décanteur (8) est alimenté (7) avec un débit Q par le mélange provenant de la cellule d'électrolyse, ledit décanteur comportant :

35 . une zone de décantation (11) de surface S,

. un dispositif d'évacuation de la phase légère (lithium métallique) par débordement (12),

. un dispositif d'évacuation de la phase lourde comportant un puits (13), un déversoir (14) et avantageusement un bac tampon (16).

5 . la phase lourde qui comporte essentiellement le mélange de sels fondus recyclé (5) dans la cellule (1) après filtration sur le dispositif (15).

La quantité de chlorure de lithium dans le milieu d'électrolyse est ajustée pour remplacer celle consommée du fait de l'électrolyse par ajout de celui-ci avantageusement dans le bac
10 tampon (16). Par ailleurs, la circulation du milieu fondu est réalisée par une pompe (17) qui par exemple peut être en aval du bac (16).

On donne ci-après un exemple d'utilisation du dispositif selon l'invention en faisant référence à la figure 1.

15 Exemple

La cellule d'électrolyse (1) utilisée a un diamètre de 0,7 m pour une hauteur de un mètre, la cathode (2) a un diamètre intérieur de 0,34 m et l'anode en graphite un diamètre de 0,3 m, sa partie haute étant gainée par un tube d'alumine.

20 Le décanteur (8) est de forme cylindrique de 0,5 m de diamètre pour une hauteur de 0,5 m et présente une surface de 0,2 m², le débit d'alimentation étant de 1 m³/h.

Le réservoir tampon (16) est suivi par une pompe (17) permettant de filtrer les sels sous pression sur un filtre (15) en
25 acier inoxydable fritté.

Le débit de l'expérience (flux 5) est de 1 m³/h et le courant d'électrolyse de 5000 A. On observe le bilan suivant :

- à l'entrée de l'électrolyseur (flux 5) :

. débit de KCl = 11 111 moles/h
30 . débit de LiCl = 18 518 moles/h (62,5 moles pour 100 dans le sel fondu)

- à la sortie liquide de l'électrolyseur (flux 7) :

. débit de KCl = 11 111 moles/h
35 . débit de LiCl = 18 351 moles/h (62,3 moles pour 100 dans le sel fondu)

. débit de Li = 167 moles/h

- à la sortie gaz de l'électrolyseur (flux 9) :

. débit de Cl₂ = 83,5 moles/h

Le flux 7 est séparé en deux flux par le décanteur (8), le premier flux (14) étant constitué par une phase homogène lourde de sels fondus LiCl et KCl, le second (12) étant une phase légère de lithium correspondant à la production de l'électrolyse.

5 Les sels récupérés dans le bac (16) sont pompés en continu pour être recyclés à l'électrolyseur après filtration sur le poreux métallique contenu dans le dispositif repéré (15).

Dans l'expérience décrite, l'appoint de 167 moles/h de LiCl est effectué dans le réservoir tampon (16).

REVENDEICATIONS

1) Procédé de fabrication de lithium en continu, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- dans une première étape, on opère en continu l'électrolyse
5 du chlorure de lithium dans un mélange de sels fondus ; on ne sépare pas, dans l'électrolyseur, le lithium produit du mélange des sels fondus de sorte que l'on sort dudit électrolyseur un mélange constitué du lithium métallique et du mélange des sels fondus ;

- dans une deuxième étape, le lithium métallique et les sels
10 fondus sortant de l'électrolyseur alimentent un décanteur dans lequel on effectue la séparation du lithium des sels fondus, lesdits sels pouvant être recyclés après une filtration éventuelle dans l'alimentation de l'électrolyseur.

2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on
15 effectue l'électrolyse sans utilisation d'un diaphragme entre l'anode et la cathode, mais en réalisant dans l'espace compris entre l'anode et la cathode, une circulation naturelle rapide du milieu d'électrolyse.

3) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on
20 protège l'anode contre une attaque éventuelle du lithium surnageant à la surface du milieu d'électrolyse et contre une éventuelle réoxydation directe du lithium sur l'anode en gainant ladite anode jusqu'au-dessous de ladite surface avec un matériau réfractaire isolant.

25 4) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le chlore produit par l'électrolyse est soutiré en continu sans dilution par un gaz inerte ce qui permet son utilisation industrielle immédiate.

5) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le
30 décanteur qui est alimenté par le lithium et les sels fondus sortant de l'électrolyseur comporte une partie décantation et un puits d'évacuation ; le lithium décante dans la partie décantation et est soutiré du décanteur ; les sels fondus sont séparés dans le puits et sont évacués pour être de préférence recyclés après
35 filtration dans l'électrolyseur.

6) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le milieu d'électrolyse est constitué par un mélange de chlorure de

lithium et de chlorure de potassium dans l'électrolyseur, la quantité de chlorure de lithium dudit mélange pouvant varier pour l'entrée et la sortie entre 56 et 69 % en mole de LiCl dans le mélange de sels fondus, la concentration à l'entrée étant supérieure à la concentration à la sortie.

/) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la partie de décantation a une surface S telle que $0,1 < \frac{S}{Q} < 0,3$ si Q est le débit d'alimentation dudit décanteur en m³/h et S la surface en m² de ladite partie de décantation.

10 8) Appareillage pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la cellule comporte une anode gainée entourée d'une cathode ; la partie supérieure de la cathode immergée dans le bain présente de préférence une forme évasée et des ouvertures sont ménagées à la
15 base de ladite cathode ; .

- l'alimentation de la cellule est réalisée préférentiellement par une aménée du mélange de sels fondus dans le bas de la cellule,

- enfin la cellule est pourvue de dispositifs de sortie, évacuant d'une part le mélange de sels fondus et le lithium métallique dans le décanteur et d'autre part le chlore gazeux ; ces
20 dispositifs sont constitués par un trop-plein se déversant dans un décanteur et une évacuation de la phase gazeuse qui surmonte le milieu d'électrolyse ;

- le décanteur alimenté avec un débit Q par le mélange provenant de la cellule d'électrolyse comporte :

. une zone de décantation de surface S,
. un dispositif d'évacuation de la phase légère (le lithium) par débordement,
. un dispositif d'évacuation de la phase lourde (le
30 mélange de sels fondus) comportant un puits et un déversoir.

9) Appareillage selon la revendication 8, caractérisé en ce que le corps de la cellule est en acier inoxydable.

- la cathode , en acier inoxydable également, a une forme
35 cylindrique ; cette cathode est soudée au fond de la cellule et comporte, à sa partie inférieure des ouvertures qui permettent la circulation du milieu d'électrolyse dans l'électrolyseur ; la

partie supérieure de la cathode est disposée de façon à rester sous la surface du milieu d'électrolyse (lorsque la cellule est en fonctionnement) et a une forme évasée ;

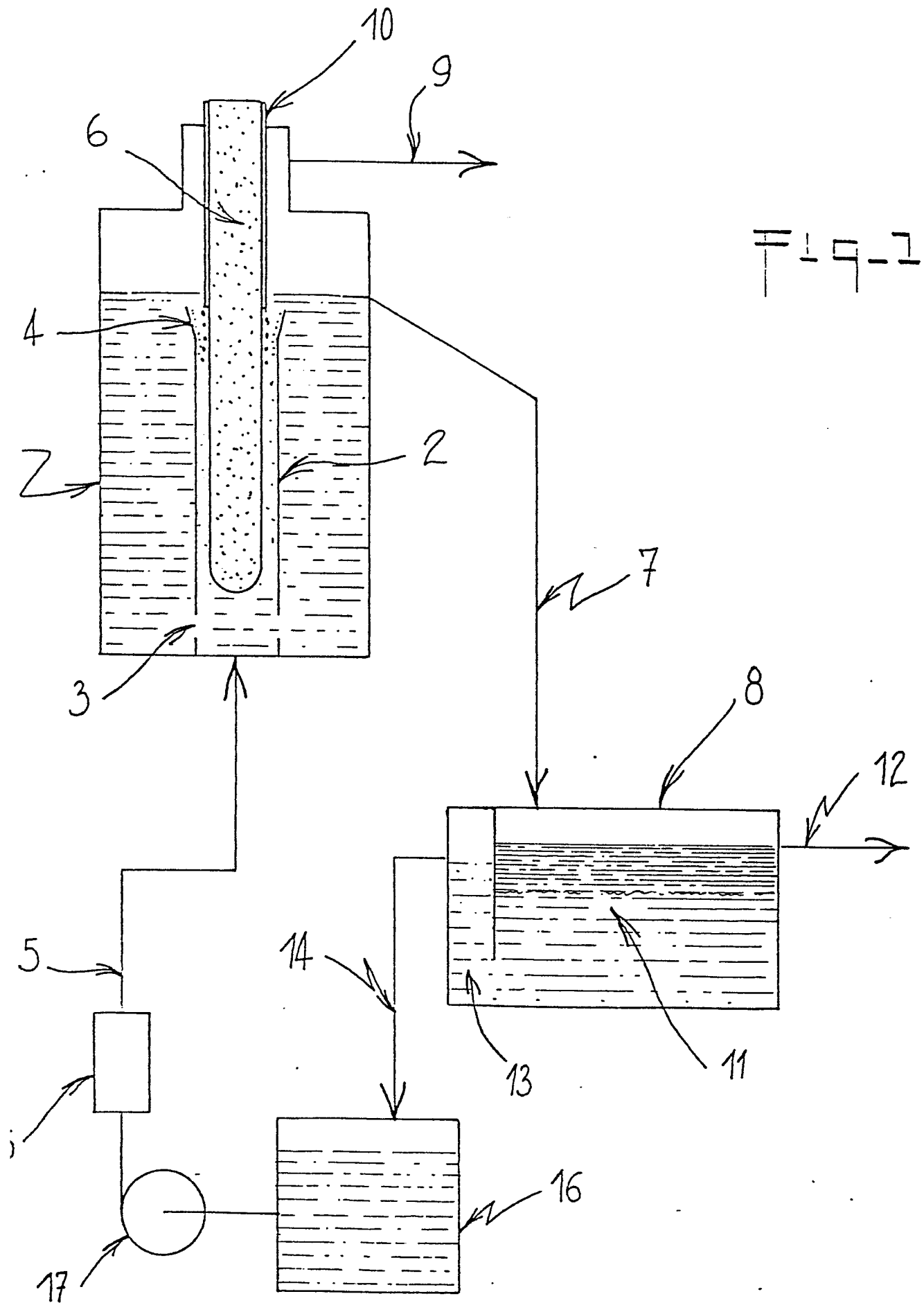
- l'anode est en graphite, de forme cylindrique et disposée à l'intérieur de la cathode ; cette anode est gainée dans sa partie au-dessus du milieu d'électrolyse et jusqu'à une certaine distance au-dessous de la surface dudit milieu (lorsque la cellule est en fonctionnement) par une gaine d'alumine.

- l'alimentation en mélange de sels fondus est effectuée par un conduit d'amenée qui débouche à la base de la cellule immédiatement au-dessous de l'espace situé entre l'anode et la cathode.

- la sortie des gaz (chlore) est réalisée à la partie supérieure de la cellule en ; la sortie du mélange provenant de l'électrolyse est réalisée par le conduit dont le niveau détermine le niveau du milieu d'électrolyse dans la cellule.

- le décanteur est alimenté avec un débit Q par le mélange provenant de la cellule d'électrolyse, ledit décanteur comportant :

- . une zone de décantation de surface S ,
- . un dispositif d'évacuation de la phase légère (lithium métallique) par débordement,
- . un dispositif d'évacuation de la phase lourde comportant un puits, un déversoir et avantageusement un bac tampon.





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0156668

Numero de la demande

EP 85 40 0263

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Categorie	Citation du document avec indication en cas de besoin des parties pertinentes	Revendication concernee	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
X	US-A-2 075 150 (J.F. WAIT) * Colonne 3, lignes 13-17, 37-50; colonne 5, lignes 44-48 *	1, 4, 8	C 25 C 3/02
Y	---	1, 5, 8	
Y	US-A-3 661 738 (R.M. WHEELER) * Colonne 2, lignes 23-41 *	1, 5, 8	
P, X	FR-A-2 532 332 (RHONE POULENC) * Page 2, lignes 13-16 *	1-3, 4, 6	
A	EP-A-0 054 527 (ISHIZUKA) * En entier *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
			C 25 C 3 C 22 B 9
Le present rapport de recherche a ete etabli pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 05-06-1985	Examineur GROSEILLER PH.A.
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	