



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer :

0 217 438
B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift :
13.12.89

(51) Int. Cl.⁴ : **C 25 C 3/02, C 25 C 7/08**

(21) Anmeldenummer : **86201529.4**

(22) Anmeldetag : **05.09.86**

(54) Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Lithiummetall hoher Reinheit durch Schmelzflusselektrolyse.

(30) Priorität : **14.09.85 DE 3532956**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
08.04.87 Patentblatt 87/15

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **13.12.89 Patentblatt 89/50**

(84) Benannte Vertragsstaaten :
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(56) Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 096 990
FR-A- 2 560 221
US-A- 2 862 863

(73) Patentinhaber : **METALLGESELLSCHAFT AG**
Reuterweg 14 Postfach 3724
D-6000 Frankfurt/M.1 (DE)

(72) Erfinder : **Müller, Jürgen, Dr.**
Am Kirchfeld 8
D-6367 Karben 2 (DE)
Erfinder : **Bauer, Richard, Dr.**
Danziger Strasse 15
D-6368 Bad Vilbel (DE)
Erfinder : **Sermond, Bernd**
Jahnstrasse 3
D-6334 Asslar 1 (DE)
Erfinder : **Dolling, Eike, Dr.**
Nansenweg 6
D-3380 Goslar (DE)

(74) Vertreter : **Rieger, Harald, Dr.**
Reuterweg 14
D-6000 Frankfurt am Main (DE)

EP 0 217 438 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem metallischen Lithium durch Schmelzflußelektrolyse sowie eine Elektrolysezelle zur Durchführung des Verfahrens.

Metallisches Lithium wird in der technischen Praxis durch Elektrolyse eines schmelzflüssigen Gemischs von Lithiumchlorid und Kaliumchlorid gewonnen. Der Kaliumchloridanteil dient in bekannter Weise der Erniedrigung des Schmelzpunktes des Lithiumchlorids. Geeignete Elektrolysezellen sind beispielsweise Zellen ohne Diaphragma. Derartige Zellen besitzen ein Gehäuse aus Stahl, eine Stahlkathode und eine Graphitanode. Die Zelle hat keine innere Ausmauerung. Das schmelzflüssige metallische Lithium sammelt sich auf der Oberfläche der Salzschnmelze. Von dort wird es mittels Schöpfkellen abgeschöpft, oder es kann auch durch Hebevorrichtungen abgezogen werden. Das entwickelte und abströmende Chlorgas ermöglicht den Zutritt von Luft zur Zelle, so daß die Gefahr der Oxidierung und Nitridierung des Flüssigmetalls besteht. Aus EP-OS 107 521 ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Lithiummetall durch Elektrolyse von Lithiumchlorid in einer geschmolzenen Salzmischung in einer Elektrolysezelle mit im Zellenboden eingeführter zylinderförmiger Stahlkathode und in den Zylinder eintauchender Graphitanode bekannt. Im vorbekannten Verfahren wird die lithiummetallhaltige Salzschnmelze aus der Zelle abgeführt und das Lithiummetall außerhalb der Zelle abgetrennt. Aufgrund der Chlorgasentwicklung und des venturiartig ausgebildeten Endes der Kathode wird eine natürliche Zirkulation der Schnmelze bewirkt. In der Schnmelzenmischung soll eine Weiterraktion des Lithiummetalls nicht stattfinden.

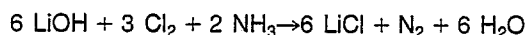
Im Lithiummetall sind Verunreinigungen gleich welcher Art in höchstem Maße unerwünscht, wenn es für kerntechnische Zwecke, zur Herstellung von Legierungen und für Lithiumbatterien verwendet werden soll.

Zur Herstellung von metallischem Lithium hoher Reinheit ist es daher aus US-PS 3 962 064 bekannt, die Schmelzflußelektrolyse in einer diaphragmalosen Elektrolysezelle vorzunehmen, in der das abgeschiedene Lithiummetall auf der Elektrolytoberfläche gesammelt, durch Erhöhen des Elektrolytspiegels das Metall durch ein System von Überläufen aus der Zelle gedrückt und in ein Auffanggefäß eingeleitet wird. Das Auffanggefäß enthält eine Schutzgasatmosphäre und in dieser wird das flüssige Lithiummetall einer Reinheit von 99,9 % zu Barren vergossen. Die Nachteile der vorbekannten Vorrichtung sind in der aufwendigen apparativen Einrichtung zu sehen und darin, daß im vorbekannten Verfahren als Druckmittel für die Hebung des Elektrolytspiegels (und des Metallspiegels) Luft verwendet wird. Des weiteren wird auch das entwickelte Chlorgas mit einem großen Luftvolumen verdünnt und aus der Zelle ausgeblasen. Auf diese Weise wird von vornherein Sauerstoff bzw. Luft in nachteiliger Weise in das System eingebracht und eine nachhaltige Verunreinigung bewirkt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Lithiummetall hoher Reinheit anzugeben und eine geeignete Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens bereitzustellen.

Die Erfindung löst die Aufgabe mit einem Verfahren zur Gewinnung von metallischem Lithium durch Elektrolyse eines Salzschnmelzengemischs aus Lithiumchlorid und Kaliumchlorid in einer diaphragmafreien Elektrolysezelle, Abziehen des schmelzflüssigen Lithiums, Überführen in eine Vorlage und Abkühlen. In Weiterbildung eines Verfahrens der vorerwähnten Art besteht die Erfindung darin, daß das im Elektrodenraum aufsteigende, metallisches Lithium enthaltende Schnmelzgemisch in einer das obere Kathodenende im Bereich des Schnmelzspiegels umgebenden Ringzone aufgefangen und hieraus über eine syphonartige Rohrverbindung in einen mit der Elektrolysezelle kommunizierenden und gegen deren Chlorgasatmosphäre abgeschlossenen Trennraum abgezogen wird, im Trennraum unter Schutzgasatmosphäre Elektrolyt und Lithiummetall separiert werden und unter Rezirkulation des Elektrolyten das Lithiummetall in eine Vorlage unter Schutzgasatmosphäre ausgetragen wird.

Das ausgetragene Lithiummetall wird in an sich bekannter Weise weiterbehandelt, beispielsweise zu Barren vergossen. Während der Elektrolyt in der Elektrolysezelle zirkuliert und in den Elektrodenraum rückgeführt wird, wird das anodisch abgeschiedene Chlorgas aus dem abgedeckten Gasraum über die Schnmelze abgesaugt und als solches oder in Form von Salzen gewonnen. Zweckmäßig wird der Chlorgasstrom durch eine mit einer Aufschlämmung von Lithiumhydroxid beschickten Absorptionsanlage gesaugt unter Mitverwendung von Ammoniak als Reduktionsmittel gemäß:



Das auf diese Weise gewonnene Lithiumchlorid dient wieder als Rohstoff für die Elektrolyse. In dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es wesentlich, daß in der syphonartigen Rohrverbindung eine in den Trennraum gerichtete Strömung des metallhaltigen Elektrolyten geschaffen wird und daß das im Elektrodenraum aufsteigende Metall/Salzschnmelze-Gemisch sofort in den Trennraum abgeführt wird. Das heißt, es soll im Elektrolysegefäß weder eine Separierung erfolgen, die durch eine zu geringe Abströmgeschwindigkeit bewirkt werden kann, noch darf eine zu hohe Strömungsgeschwindigkeit erzeugt werden, so daß Chlorgas oder Luft in den Trennraum eingesogen wird. Das Niveau der Elektrolytschnmelze kann des weiteren durch geregeltes Eintauchen eines Neutralkörpers in die Elektrolytschnmelze konstant gehalten werden. In der praktischen Durchführung des erfindungsgemäßen Verfah-

rens verweilt das aufsteigende Metall/Salzschnmelze-Gemisch etwa 2 sec. oder weniger an der Badoberfläche. Die Elektrolytströmung wird zumindest teilweise durch den « Mammutpumpeneffekt » des aufsteigenden Chlorgases bewirkt sowie des weiteren durch eine mittels mechanischer Mittel hervorgerufene Pumpwirkung im kürzeren Schenkel eines syphonartigen Verbindungsrohres zwischen Elektrolysenraum bzw. Ringraum und Trennraum erzeugt. Zur mechanischen Erzeugung der Elektrolytströmung eignen sich an sich bekannte mechanische Aggregate, wie Pumpen oder Rührer. Aus dem Trennraum wird, nach Aufbau eines Puffervolumens flüssigen und durch Seigerung gereinigten metallischen Lithiums, das Lithium kontinuierlich in eine Vorlage abgeführt und z. B. vergossen und erkalten gelassen. In dem Trennraum wird oberhalb des Schmelzenspiegels eine Schutzgasatmosphäre, beispielsweise aus Argon, aufrechterhalten.

Die Erfindung stellt des weiteren eine Elektrolysezelle zur Durchführung des Verfahrens gemäß der Erfindung bereit.

Hierzu bedient sie sich einer Elektrolysezelle der eingangs genannten Art für die elektrolytische Gewinnung von metallischem Lithium, wobei in einem zylinderförmigen, geschlossenen Elektrolyse-Stahlbehälter eine Stahlkathode mit dem Behälterboden verschweißt ist, und die den in die Salzschnmelze eintauchenden Teil einer senkrecht und gegen die Atmosphäre gasdicht angeordneten Graphitanode umgibt, sowie mit Organen zum Einführen von Lithiumchlorid, Schutzgas und zur Zufuhr elektrischer Energie und zum Austragen von Lithiummetall und Chlorgas.

In Weiterbildung einer Elektrolysezelle der genannten Art besteht die Verbesserung gemäß der Erfindung darin, daß in dem Elektrolyse-Stahlbehälter außermittig ein oben verschlossener Stahlzylinder angeordnet ist, welcher den Elektrolysebehälter überragt und auf dem Gefäßboden aufsitzt, und in dessen Zylinderwand im unteren Teil ein im wesentlichen U-förmiges Rohr eingeschweißt ist, dessen kürzerer Schenkel mittig in das Trennrohr mündet und dessen längerer Schenkel in eine Ringwanne mündet, welche das obere Ende der Stahlkathode umgibt, und wobei der Zylindermantel im unteren Teil Durchbrechungen besitzt.

Der zylinderförmige Stahlbehälter erfüllt die Aufgabe eines Trennrohres bzw. Abscheiders, d. h. in ihm trennen sich flüssiges metallisches Lithium und Elektrolytschnmelze. Das Trennrohr hat daher einen kleinen Durchmesser, der etwa 1/10 des Durchmessers des Elektrolysebehälters beträgt. Dem syphonartigen Rohr, das einerseits mit der Elektrolysezelle bzw. mit der den oberen Kathodenrand umgebenden Ringwanne und andererseits mit dem Trennrohr in Verbindung steht, kommt eine wesentliche Funktion als Überströmungsrohr für das Metall/Salzschnmelzen-Gemisch zu. Zur Erzeugung einer Pumpentrombe am Eingang des U-Rohres bzw. einer in das Trennrohr gerichteten Strömung ist im kürzeren Schenkel des syphonartigen Rohres ein mechanischer Förderer angeordnet. Im Sinne der Erfindung werden hierunter beispielsweise Rührwerke, wie Propellerrührer, Schneckenförderer oder Zentrifugalpumpen verstanden. Die Antriebsmittel werden durch den oberen Deckel eingeführt, durch welchen auch zweckmäßig ein Einlaß für Schutzgas geführt ist.

Im allgemeinen ist es für ein rasches Abziehen des Metall/Salzschnmelze-Gemisches aus der Auffangrinne (4) nach unten ausreichend, daß das syphonartige Rohr (15) auf seiner gesamten Länge, d. h. im längeren und kürzeren Schenkel, den gleichen Durchmesser aufweist. Nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung weist der längere Schenkel (16a) bzw. das Ansaugrohr einen kleineren Durchmesser als der kürzere Schenkel auf. Gemäß dieser Ausführungsform der Erfindung ist der obere Abschnitt des kürzeren Schenkels zu einem zylindrischen Teil größeren Durchmessers (16) erweitert. Im allgemeinen beträgt das Verhältnis von kleinerem zu größerem Durchmesser 1:2 bis 1:12 und vorzugsweise 1:5 bis 1:10.

Die Graphitanode wird durch den Deckel in das Elektrolysegefäß eingeführt. Sie kann an dem Deckel befestigt werden und hängend in den Kathodenraum hineinragen. Zweckmäßig wird sie jedoch isolierend und leicht auswechselbar durch den Deckel hindurchgeführt und sitzt dann über ein elektrisch isolierendes Formteil auf dem eisernen Behälterboden auf. Ein solches isolierendes Formteil besteht zweckmäßigerweise aus oxidkeramischem Material, beispielsweise aus geschmolzenem Aluminiumoxid. Zweckmäßig wird während des Zellenbetriebes das isolierende Formteil gegen den korrosiven Angriff des schmelzflüssigen Elektrolyten durch partiell erstarrte Salzschnmelze geschützt. Dies wird durch geeignete Temperaturführung bewirkt.

Die Graphitanode kann als massive Platte oder Massivzylinder ausgebildet sein. Dementsprechend ist auch die Ausbildung der Kathode als kastenförmige Hohlkathode oder als Hohlzylinder vorgesehen. Kathode und Zelle liegen auf gemeinsamem potential. Der negative Pol der Spannungsquelle ist mit dem Zellenboden verbunden.

Der obere Rand der Kathode ragt im praktischen Betrieb der Elektrolysezelle über den Spiegel des schmelzflüssigen Elektrolyten hinaus. Um den äußeren Rand der Kathode ist eine ringförmige Auffangrinne angebracht, die den aufsteigenden, Lithiummetall enthaltenden Elektrolyten aufnimmt und ihn unmittelbar über eine Öffnung im Boden der Auffangrinne in den langen Schenkel des syphonartigen Rohres fördert. Als Förderkraft dient zunächst der « Mammutpumpeneffekt » des aufsteigenden Chlorgases. Zwecks besseren Überlaufs des metallhaltigen Salzschnmelzengemisches ist der obere Kathodenrand, wie bei Überlaufrändern üblich, zahnkranzförmig ausgebildet. Die Erfindung wird anhand eines Beispiels und der Zeichnung näher und beispielhaft erläutert.

Die Figur der Abbildung zeigt eine erfindungsgemäße Vorrichtung.

In der mit Deckel 2 verschlossenen Elektrolysezelle 1 ist die Kathode 3 angeordnet und mit dem Gefäßboden verschweißt. Der obere Rand der Kathode 3 ist mit einer Auffangrinne 4 für die überfließende Lithiummetall enthaltende Salzschnmelze versehen. Durch den Deckel 2 ist die Graphitanode 5 eingeführt, die über den Isolierkörper 6 auf dem Boden der Elektrolysezelle 1 aufsitzt und von der Kathode 3 umgeben ist. Der positive Pol einer Gleichspannungsenergiequelle ist bei 7 und der negative Pol bei 8 angeschlossen. Über die Öffnungen 9 im unteren Teil der Kathodenwand wird die Zirkulation des schmelzflüssigen Elektrolyten ermöglicht. Durch das Rohr 10 wird entsprechend dem Verbrauch Lithiumchlorid in das Salzschnmelzengemisch nachchargiert. Entwickeltes Chlorgas entweicht durch den Auslaß 11. In der Elektrolysezelle ist weiterhin ein mit Deckel 13 verschlossenes Trennrohr 12 angeordnet. Das Trennrohr 12 ist in den Deckel 2 der Elektrolysezelle 1 eingeschweißt, überragt die Zelle und führt bis zum Boden der Zelle 1. Im unteren Teil des Trennrohres 12 ermöglichen Öffnungen 14 den Ausgleich der Salzschnmelze mit dem übrigen schmelzflüssigen Elektrolyten. Das Trennrohr 12 steht über das syphonartige Verbindungsrohr 15 mit der Auffangrinne 4 in Verbindung. Das U-förmige Verbindungsrohr 15 ist mit seinem längeren Schenkel in den Boden der Auffangrinne 4 eingeführt, während die Öffnung des kürzeren Schenkels zu einem größeren Rohrdurchmesser 16 erweitert ist. In dem Rohrteil 16 ist ein Rührer 17 angeordnet, dessen Welle durch den Deckel 13 des Trennrohres 12 eingeführt ist. Im Deckel 13 ist ferner ein Einlaß für Schutzgas angebracht. Das schmelzflüssige Lithiummetall wird über das Rohr 19 aus dem Trennrohr ausgetragen. Das isolierende Formstück 6 ist durch erstarrte Schmelze 20 gegen korrosiven Angriff der Schmelze geschützt.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren dient als Elektrolyt ein eutektisches Salzgemisch aus ca. 50 Gew.-% Lithiumchlorid und ca. 50 Gew.-% Kaliumchlorid. Die Betriebstemperatur beträgt 400 °C. Die Stromdichte liegt bei 5 000 bis 10 000 Amp./m² vorzugsweise 6 000 Amp./m². Die Zellenspannung beträgt dementsprechend 6,2 bis 9,2 Volt. Die Stromausbeute liegt bei über 90 %. Als Werkstoff für Zelle und Kathode wird normaler Konstruktionsstahl verwendet. Die Wandstärke der Zelle beträgt etwa 20 mm, die Zelle besitzt keine keramische Auskleidung. Die Anode aus Elektrographit ist zentrisch in den Kathodenraum eingesetzt. Der Elektrodenabstand beträgt etwa 50 mm. Bei Betrieb der Zelle sammelt sich das anodisch abgeschiedene Chlor im Gasraum über der Salzschnmelze und wird bei geringem Unterdruck aus der Zelle entfernt. Das aus dem Elektrodenraum aufsteigende, Lithiummetall enthaltende Salzschnmelzengemisch läuft in die Auffangrinne über. Das bereits dort teilweise aufschwimmende Lithiummetall wird sofort mit sehr viel Schmelze mit hoher Strömungsgeschwindigkeit zum Einlauf des syphonartigen Rohres gefördert. Die hohe Strömungsgeschwindigkeit im U-Rohr wird durch ein Flügelrührwerk erzeugt. Im Trennrohr scheidet sich das metallische Lithium unter Argonatmosphäre aus dem Lithiummetall enthaltenden Salzschnmelzengemisch ab und schwimmt auf, während das Salzschnmelzengemisch das Trennrohr in abwärts gerichteter Strömung verläßt und in den Kreislauf zurückkehrt. Das gesammelte schmelzflüssige Lithiummetall reinigt sich durch Seigerung von weiteren Verunreinigungen und wird kontinuierlich oder diskontinuierlich ausgetragen und unter geeigneten Bedingungen, wie unter Schutzgasatmosphäre oder im Vakuum, in an sich bekannter Weise weiterverarbeitet. Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gewonnene Lithiummetall hoher Reinheit hat folgende Analyse :

Na : 30 ppm	Mg : < 10 ppm
K : 40 ppm	Al : < 10
Ca : 60 ppm	Sr : < 10
Fe : < 10 ppm	Ba : < 10
Mn : < 10 ppm	Cr : < 10

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind darin zu sehen, daß in kontinuierlichem Betrieb metallisches Lithium hoher Reinheit in wirtschaftlicher Weise in einer Vorrichtung einfacher und technisch nicht aufwendiger Konstruktion gewonnen wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung von metallischem Lithium hoher Reinheit durch Elektrolyse eines Schmelzgemisches aus Lithium- und Kaliumchlorid in einer diaphragmafreien Elektrolysezelle, Abziehen des schmelzflüssigen Lithiums, Überführen in eine Vorlage und Abkühlen, dadurch gekennzeichnet, daß im Elektrodenraum aufsteigende, metallisches Lithium enthaltende Schmelzgemisch in einer das obere Kathodenende im Bereich des Schmelzspiegels umgebenden Ringzone aufgefangen und hieraus über eine syphonartige Rohrverbindung in einen mit der Elektrolysezelle kommunizierenden und gegen deren Chlorgasatmosphäre abgeschlossenen Trennraum abgezogen wird, im Trennraum unter Schutzgasatmosphäre Elektrolyt und Lithiummetall separiert werden und unter Rezirkulation des Elektrolyten das Lithiummetall in eine Vorlage unter Schutzgasatmosphäre ausgetragen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der syphonartigen Rohrverbindung eine in den Trennraum gerichtete Strömung des Lithiummetall enthaltenden Schmelzgemisches erzeugt wird.

3. Elektrolysezelle zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 und 2 für die elektrolytische Gewinnung von metallischem Lithium, wobei in einem zylinderförmigen, geschlossenen Elektrolyse-Stahlbehälter eine Stahlkathode mit dem Behälterboden verschweißt ist, und die den in die Salzschnelze eintauchenden Teil einer senkrecht und gegen die Atmosphäre gasdicht angeordneten Graphitanode umgibt, sowie mit Organen zum Einführen von Lithiumchlorid, Schutzgas und zur Zufuhr elektrischer Energie und zum Austragen von Lithiummetall und Chlorgas, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Elektrolyse-Stahlbehälter außermittig ein oben verschlossener Stahlzylinder angeordnet ist, welcher den Elektrolysebehälter überragt und auf dem Gefäßboden aufsitzt, und in dessen Zylinderwand im unteren Teil ein im wesentlichen U-förmiges Rohr eingeschweißt ist, dessen kürzerer Schenkel mittig in das Trennrohr mündet und dessen längerer Schenkel in eine Ringwanne mündet, welche das obere Ende der Stahlkathode umgibt und wobei der Zylindermantel im unteren Teil Durchbrechungen besitzt.
4. Elektrolysezelle nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß im kürzeren Schenkel des U-Rohres ein mechanisches Fördermittel angeordnet ist.
5. Elektrolysezelle nach den Ansprüchen 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß der längere Schenkel des U-Rohres einen kleineren Durchmesser als der obere Abschnitt des kürzeren Schenkels aufweist.
6. Elektrolysezelle nach den Ansprüchen 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von kleinerem zu größerem Durchmesser 1 : 2 bis 1 : 12 und vorzugsweise 1 : 5 bis 1 : 10 beträgt.
7. Elektrolysezelle nach den Ansprüchen 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Zylindermantel ein Auslaßorgan für flüssiges Lithiummetall aufweist.
8. Elektrolysezelle nach den Ansprüchen 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Stahlzylinder ein Einlaßorgan für Schutzgas aufweist.
9. Elektrolysezelle nach den Ansprüchen 3 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Graphitanode über ein elektrisch isolierendes Formstück auf dem Behälterboden aufsitzt.
10. Elektrolysezelle nach den Ansprüchen 3 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Graphitanode als Massivzylinder oder Massivplatte ausgebildet ist.

Claims

1. Method for obtaining high-purity metallic lithium by electrolysis of a mixture of molten materials comprising lithium chloride and potassium chloride in a diaphragm-less electrolytic cell, removal of the molten lithium, transfer into a receiver and cooling, characterised in that the mixture of molten materials containing metallic lithium which rises in the inter-electrode space is collected in an annular zone surrounding the upper end of the cathode in the region of the surface level of the molten material and is removed therefrom by a siphon-type pipe connection into a separating chamber which communicates with the electrolytic cell and is sealed against the chlorine gas atmosphere thereof, the electrolyte and the lithium metal are separated in the separating chamber under a protective gas atmosphere and the lithium metal is discharged into a receiver under a protective gas atmosphere with recycling of the electrolyte.
2. Method according to Claim 1, characterised in that a flow of the lithium metal-containing mixture of molten material is produced in the siphon-type pipe connection, which flow is directed into the separation chamber.
3. Electrolytic cell for performing the method according to Claims 1 and 2 for obtaining metallic lithium by electrolysis, wherein in a closed cylindrical, steel electrolysis tank a steel cathode is welded to the base of the tank, which cathode surrounds that part of a vertically-arranged, graphite anode formed gas-tight against the atmosphere which dips into the molten salt mixture, and also with elements for introducing lithium chloride, protective gas and for the supply of electric power and for discharging lithium metal and chlorine gas, characterised in that a steel cylinder which is closed on top is eccentrically disposed in the steel electrolysis tank, which cylinder projects above the electrolysis tank and rests on the base of the vessel, and into the lower part of the cylindrical wall of which a substantially U-shaped tube is welded, the shorter arm of which opens centrally into the separation column and the longer arm of which opens into an annular trough which surrounds the upper end of the steel cathode, and the cylindrical shell having apertures in its lower part.
4. Electrolytic cell according to Claim 3, characterised in that a mechanical conveying means is disposed in the shorter arm of the U-tube.
5. Electrolytic cell according to Claims 3 and 4, characterised in that the longer arm of the U-tube has a smaller diameter than the upper section of the shorter arm.
6. Electrolytic cell according to Claims 3 to 5, characterised in that the ratio of the smaller to the larger diameter is 1 : 2 to 1 : 12 and preferably 1 : 5 to 1 : 10.
7. Electrolytic cell according to Claims 3 to 6, characterised in that the cylindrical shell has an outlet member for liquid lithium metal.
8. Electrolytic cell according to Claims 3 to 7, characterised in that the steel cylinder has an inlet member for protective gas.
9. Electrolytic cell according to Claims 3 to 8, characterised in that the graphite anode is seated on the bottom of the tank by means of an electrically insulating formed part.

10. Electrolytic cell according to Claims 3 to 9, characterised in that the graphite anode is constructed as a solid cylinder or a solid plate.

5 Revendications

1. Procédé d'obtention de lithium métallique de grande pureté par électrolyse d'un mélange fondu de chlorure de lithium et de chlorure de potassium, dans une cellule d'électrolyse sans diaphragme, par
soutirage du lithium fondu, transvasement dans un réservoir et refroidissement, caractérisé en ce qu'il
10 consiste à recueillir le mélange fondu, contenant le lithium métallique s'élevant dans la chambre à électrodes, dans une zone annulaire entourant l'extrémité supérieure de la cathode au niveau de la masse fondue, et à l'en soutirer par un conduit tubulaire de type à siphon dans une chambre de séparation
communiquant avec la cellule d'électrolyse et fermée par rapport à son atmosphère de chlore gazeux, à
séparer, dans la chambre de séparation et sous atmosphère de gaz protecteur, l'électrolyte et le lithium
15 métallique, et à évacuer, sous atmosphère de gaz protecteur et avec recirculation de l'électrolyte, le lithium métallique dans un réservoir.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à produire dans le conduit de type à siphon un mélange fondu contenant un courant de lithium métallique allant à la chambre de séparation.

3. Cellule d'électrolyse pour la mise en œuvre du procédé suivant les revendications 1 et 2, pour l'obtention par électrolyse de lithium métallique, dans laquelle, dans une cuve d'électrolyse en acier de forme cylindrique et fermée, une cathode en acier est soudée au fond de la cuve et entoure la partie plongeant dans les sels fondus d'une anode en graphite verticale et montée de manière étanche au gaz, par rapport à l'atmosphère, et comprenant des organes d'introduction du chlorure de lithium et du gaz
25 protecteur et d'amenée de l'énergie électrique, ainsi que d'évacuation du lithium métallique et du chlore gazeux, caractérisée en ce que, dans la cuve d'électrolyse en acier, est disposé de manière excentrée un cylindre en acier, qui est fermé en haut, qui dépasse de la cuve d'électrolyse, qui repose sur le fond de la cuve et dans la paroi cylindrique duquel est soudé, à la partie inférieure, un tube sensiblement en forme de U dont la branche la plus courte débouche au milieu, dans le conduit de séparation, et dont la branche
30 la plus longue débouche dans une goulotte annulaire qui entoure l'extrémité supérieure de la cathode en acier, la surface latérale du cylindre possédant des traversées dans la partie inférieure.

4. Cellule d'électrolyse suivant la revendication 3, caractérisée en ce que, dans la branche la plus courte du tube en U, est monté un moyen mécanique de convoyage.

5. Cellule d'électrolyse suivant les revendications 3 et 4, caractérisée en ce que la branche la plus
35 longue du tube en U a un diamètre plus petit que le tronçon supérieur de la branche la plus courte.

6. Cellule d'électrolyse suivant les revendications 3 à 5, caractérisée en ce que le rapport du diamètre le plus grand au diamètre le plus petit est compris entre 1:2 et 1:12 et, de préférence, entre 1:5 et 1:10.

7. Cellule d'électrolyse suivant les revendications 3 à 6, caractérisée en ce que la surface latérale du
40 cylindre comporte un organe de sortie pour le lithium métallique liquide.

8. Cellule d'électrolyse suivant les revendications 3 à 7, caractérisée en ce que le cylindre en acier comporte un organe d'entrée du gaz protecteur.

9. Cellule d'électrolyse suivant les revendications 3 à 8, caractérisée en ce que l'anode en graphite repose sur le fond de la cuve par une pièce de forme électriquement isolante.

45 10. Cellule d'électrolyse suivant les revendications 3 à 9, caractérisée en ce que l'anode en graphite est constituée sous la forme d'un cylindre plein ou d'une plaque pleine.

50

55

60

65

