



Europäisches Patentamt

⑯ European Patent Office

Office européen des brevets

⑯ Numéro de publication:

0 224 400

A1

⑯

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑯ Numéro de dépôt: 86402334.6

⑯ Int. Cl.<sup>4</sup>: C 25 C 7/00

⑯ Date de dépôt: 17.10.86

⑯ Priorité: 25.10.85 FR 8515885

⑯ Date de publication de la demande:  
03.06.87 Bulletin 87/23

⑯ Etats contractants désignés:  
AT CH DE GB IT LI

⑯ Demandeur: COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE  
31/33, rue de la Fédération  
F-75015 Paris (FR)

⑯ Inventeur: Bernard, Robert  
27 Boulevard Clémenceau  
F-38100 Grenoble (FR)

Lonchampt, Georges  
23 rue des Abeilles  
F-38240 Meylan (FR)

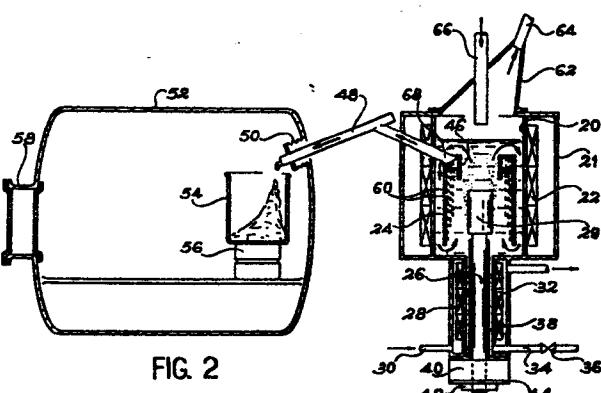
Tinti, Robert  
6 Allée de Belledonne  
F-38130 Echirolles (FR)

⑯ Mandataire: Mongrédiens, André et al  
c/o BREVATOME 25, rue de Ponthieu  
F-75008 Paris (FR)

### ⑯ Electrolyseur pour l'extraction d'une substance d'un bain électrolytique.

⑯ L'électrolyseur comprend une anode (26) et une cathode (24) plongeant dans le bain. La cathode, en laquelle se forme la substance, entoure l'anode. L'électrolyseur comprend en outre des moyens (60) de confinement de la substance au voisinage de la cathode et de guidage de cette substance le long et vers l'extrémité supérieure de la cathode ainsi que des moyens (46) de recueillement de la substance en cette extrémité. Ces moyens de confinement et de guidage comprennent au moins une couche de grillage disposée au voisinage de la cathode, le long de celle-ci.

Application à la fabrication de métaux alcalins ou alcalino-terreux.



**Description****ELECTROLYSEUR POUR L'EXTRACTION D'UNE SUBSTANCE D'UN BAIN ELECTROLYTIQUE**

La présente invention concerne un électrolyseur pour l'extraction d'une substance d'un bain électrolytique. Elle s'applique notamment à la fabrication de métaux alcalins tels que le lithium, le sodium et le potassium ou alcalino-terreux tels que le beryllium, le magnésium, le calcium, le strontium et le baryum, par exemple à partir de chlorures de ces métaux.

On connaît déjà un électrolyseur permettant de fabriquer du lithium à partir d'un bain électrolytique contenant du chlorure de lithium. Cet électrolyseur connu, représenté schématiquement sur la figure 1a, comprend essentiellement, dans le corps 2 de l'électrolyseur destiné à être rempli du bain électrolytique 3, une anode 4, une cathode métallique 6 entourant l'anode, un collecteur métallique 8 en forme de gouttière renversée, surmontant l'extrémité supérieure de la cathode, et un diaphragme métallique 10 qui, placé entre l'anode et la cathode, est électriquement isolé de celles-ci et s'étend vers le bas à partir du bord interne de la gouttière 8.

Ce diaphragme a pour fonction d'empêcher le lithium formé à la cathode, d'être entraîné par les courants de convection du bain, en dehors de l'espace délimité par le diaphragme, la cathode et le collecteur 8.

Un conduit 12 formant une surverse, traverse le corps 2 pour déboucher dans la gouttière et permet l'évacuation du lithium formé par électrolyse et accumulé dans cette gouttière (car sa densité est inférieure à celle du bain électrolytique). Une sortie 14 du chlore formé au cours de l'électrolyse, est prévue à la partie supérieure du corps 2 et un conduit 16 qui débouche dans ce corps 2 également à la partie supérieure de celui-ci, est prévu pour l'introduction d'un gaz inerte tel que l'argon ou l'hélium dans le corps 2 afin d'empêcher la recombinaison du chlore et du lithium et de permettre l'évacuation du chlore grâce à une pression appropriée de gaz inerte.

L'électrolyseur représenté sur la figure 1a peut comporter en outre (figure 1b) une anode auxiliaire 18 prévue pour polariser le diaphragme 10 par rapport au bain électrolytique afin de diminuer la corrosion de ce diaphragme et du collecteur 8 qui sont portés au même potentiel.

L'électrolyseur connu que l'on vient de décrire présente l'inconvénient suivant : le diaphragme 10 et la cathode 6 sont très souvent mis en court circuit durant l'électrolyse, par la poussée, sur la cathode, de dendrites de lithium qui finissent par atteindre le diaphragme. Le lithium se forme alors sur ce dernier qui est dans ces conditions au même potentiel que la cathode. De ce fait, le lithium peut se détacher du diaphragme dans l'espace défini par celui-ci et l'anode et gagner la surface du bain électrolytique où il se recombine en partie au chlore.

La présente invention a pour but de remédier à cet inconvénient.

Elle a pour objet un électrolyseur pour l'extraction, d'un bain électrolytique, d'une substance moins dense que ce bain, cet électrolyseur compre-

nant une anode et une cathode qui plongent dans le bain, la cathode, à laquelle se forme la substance, s'étendant verticalement et entourant l'anode, l'électrolyseur comprenant en outre des moyens de confinement de la substance au voisinage de la cathode et de guidage de cette substance le long et vers l'extrémité supérieure de la cathode, et des moyens de recueillement de la substance en cette extrémité, électrolyseur caractérisé en ce que les moyens de confinement et de guidage comprennent au moins une couche d'un grillage fait d'un matériau résistant au bain et aux produits de l'électrolyse, chaque couche étant disposée au voisinage de la cathode, entre celle-ci et l'anode, et s'étendant le long de la cathode.

La substance (par exemple le lithium dans le cas de l'électrolyse du chlorure de lithium) est ainsi maintenue au voisinage de la cathode et conduite vers les moyens de recueillement d'où elle peut être évacuée. On empêche ainsi la substance de gagner la surface du bain : dans le cas de l'électrolyse d'un chlorure de métal alcalin, on empêche l'atteinte de cette surface par le métal formé et donc la recombinaison de celui-ci avec le chlore.

La ou les couches de grillage forment en quelque sorte un doublage intérieur de la cathode. Chaque couche peut être électriquement conductrice (par exemple en un métal inoxydable tel que l'acier inoxydable) et électriquement reliée à la cathode, ce qui se produit lorsque la substance est électriquement conductrice (cas des métaux alcalins qui sont liquides dans le bain électrolytique) et que l'extrémité supérieure des couches trempent dans cette substance accumulée dans les moyens de recueillement. La substance formée à la cathode ou sur le grillage est ainsi confinée dans et entre les couches de grillage puis conduite par ces dernières vers les moyens de recueillement où elle s'accumule.

On peut utiliser plusieurs couches de grillage coaxiales, par exemple plusieurs grilles disposées suivant des cylindres coaxiaux, ou un grillage enroulé suivant un cylindre à base en forme de spirale, la grille unique ainsi utilisée, vue en coupe perpendiculaire aux génératrices du cylindre, ayant alors une forme de spirale.

Dans le cas où les moyens de confinement et de guidage comprennent plusieurs couches, les hauteurs respectives des extrémités inférieures des couches, comptées partir du bas de la cathode, peuvent augmenter à partir de la couche la plus proche de la cathode, pour tenir compte d'une accumulation de substance, allant en augmentant de bas en haut de la cathode. Ainsi, dans le cas de l'enroulement du grillage suivant un cylindre à base en forme de spirale, le bord inférieur du grillage a-t-il la forme d'une hélice enroulée sur un cône qui va en se rétrécissant vers le haut.

De préférence, les moyens de recueillement comprennent une gouttière tournée vers le bas, qui est placée au dessus de la cathode et dont le bord externe longe l'extrémité supérieure de celle-ci, et

l'extrémité supérieure de chaque couche de grillage est suffisamment proche de la gouttière pour tremper dans la substance accumulée dans cette gouttière lorsque l'électrolyseur est en fonctionnement, afin que la "pompe" formée par chaque couche de grillage vis-à-vis de la substance, ait un bon débit.

Enfin, dans un mode de réalisation préféré de l'électrolyseur objet de l'invention, cet électrolyseur comprend en outre des moyens d'alimentation en continu en un composant du bain, qui contient la substance.

La présente invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui suit, d'un mode de réalisation particulier de l'électrolyseur objet de l'invention, donné à titre purement indicatif et nullement limitatif, en référence à la figure 2 des des sines annexés dont les figures 1a et 1b représentant des électrolyseurs connus ont déjà été décrites.

L'électrolyseur selon l'invention, représenté sur la figure 2, est par exemple destiné à la fabrication de lithium à partir de chlorure de lithium et comprend une cuve 20 par exemple cylindrique, maintenue dans un support de cuve 21 et destinée à contenir un bain mixte de chlorure de lithium /chlorure de potassium fondus, la cuve étant portée à une température appropriée par des moyens de chauffage tels que des colliers chauffants 22 entourant la cuve 20. La cuve 20 est en outre ouverte à sa partie supérieure (et fermée à sa partie inférieure).

L'électrolyseur de la figure 2 comprend également une cathode 24 cylindrique, coaxiale à la cuve, disposée à l'intérieur de celle-ci et une anode 26 de forme allongée, disposée suivant l'axe de la cuve. Cette cathode peut être en métal, par exemple en nickel. La cuve est prolongée inférieurement par un conduit 28 fermé en son extrémité inférieure, disposé suivant l'axe de la cuve et débouchant dans celle-ci. L'anode traverse ce conduit pour s'étendre dans la cuve jusqu'à mi-hauteur de la cathode par exemple. La partie 29 de l'anode, située dans la cuve, peut être renflée. Le conduit 28 est muni de moyens de refroidissement 30 qui consistent par exemple en une circulation d'air, et également de moyens de chauffage 32 tels que des colliers chauffants disposés le long du conduit 28. Une canalisation 34 destinée à la vidange du bain est prévue à la base du conduit 28, communique avec celui-ci et comporte une vanne de vidange 36.

Excepté dans sa partie 29, l'anode 26 est munie d'une gaine de céramique 38 dont la partie inférieure recouvre la base ou extrémité inférieure du conduit 28. L'extrémité inférieure de l'anode est fi letée et dépasse de la base du conduit 28. Une bague 40 électriquement isolante est montée sur cette extrémité de l'anode et un écrou 42 vissé la base de l'anode permet de maintenir la bague 40 contre la céramique 38, par l'intermédiaire d'une rondelle métallique 44.

Le pôle positif d'une source de courant électrique continu (non représentée) est relié à l'extrémité inférieure de l'anode et le pôle négatif de cette source est relié la cathode, à travers un passage électriquement isolant (non représenté) traversant la cuve 20, qui est par ailleurs électriquement isolée

de l'anode et de la cathode.

Le pourtour externe d'un collecteur en forme de gouttière circulaire 46 tournée vers le bas est raccordé au bord supérieur de la cathode. Un conduit 48 formant une surverse traverse le support 21 et un passage étanche (non représenté) prévu sur la cuve pour déboucher, par une extrémité, dans la gouttière 46. L'autre extrémité de la surverse 48 pénètre, à travers un soufflet d'étanchéité 50, dans une enceinte étanche 52 telle qu'une boîte à gants, remplie d'un gaz ne réagissant pas chimiquement avec le lithium, l'argon par exemple. Un récipient 54 est placé, dans l'enceinte 52, sous l'autre extrémité de la surverse 48 et peut reposer sur un appareil de pesée continue 56. L'enceinte 52 est munie d'un sas 58 permettant d'intervenir dans cette enceinte et d'en extraire le récipient 54.

Plusieurs grilles 60 cylindriques, coaxiales, s'étendent le long et au voisinage de la paroi interne de la cathode située en regard de l'anode, à partir de l'intérieur de la gouttière 46 jusqu'au bas de la cathode, les hauteurs respectives des extrémités inférieures des grilles, comptées à partir du bas de la cathode, allant en augmentant à partir de la grille la plus proche de la cathode.

A titre indicatif et nullement limitatif, les grilles se touchent, l'intervalle entre elles étant nul, et la grille la plus proche de la cathode touche cette dernière, chaque grille ayant une épaisseur de 0,6 cm et étant réalisée à partir de fils de 0,25 cm de diamètre, formant des mailles carrées de 0,5 cm de côté.

La partie supérieure de la cuve 20 est fermée de façon étanche par un couvercle 62 en forme de hotte dont le sommet est relié de façon étanche à un conduit 64. L'extrémité d'une canalisation 66, qui est prévue pour l'alimentation du bain en un composant de celui-ci, contenant la substance, et qui traverse la hotte 62 par un passage étanche non représenté, aboutit à la partie supérieure de la cuve, au-dessus de la surface du bain électrolytique qui remplit la cuve en recouvrant l'anode, la cathode, la gouttière et la partie 68 de la surverse présente dans la cuve.

Le bain est animé de courants de convection montant et descendant respectivement le long des parois interne et externe de la cathode, des passages étant prévus entre cette dernière et le fond de la cuve pour la circulation du bain.

Lors de l'électrolyse, le chlore qui se dégage à l'anode est évacué par le conduit 64. Le lithium (liquide) formé à la cathode monte le long de celle-ci et des grilles 60 pour s'accumuler dans la gouttière 46 d'où il est évacué par la surverse 48. Le lithium tombe alors dans le récipient 54 que l'on peut extraire de l'enceinte 52 par le sas 58 lorsqu'une quantité suffisante de lithium, mesurée par les moyens de pesée continue 56, est contenue dans le récipient 54.

La cuve 20, son support 21, le couvercle 62, le conduit 28, la cathode 24, l'anode 26, la gouttière 46 et les grilles 60 sont par exemple réalisés en acier inoxydable.

L'absence d'obstacle au mouvement ascendant des bulles de chlore dans la partie du bain située entre l'anode et la surface du bain - l'arrivée du courant de l'anode se faisant par le bas de

l'électrolyseur - procure une vitesse ascensionnelle suffisante du bain dans cette partie pour assurer, entre la cathode et la paroi interne de la cuve, une bonne circulation descendante de l'électrolyte, et de ce fait, un excellent renouvellement du bain dans la zone d'électrolyse, comprise entre l'anode et la cathode.

Afin de diminuer le coût de l'électrolyseur, la cathode, le collecteur 46 et la partie 68 de la surverse, qui sont constamment immergés dans le bain, peuvent être réalisés en un métal moins noble que la cuve et le couvercle, ce métal étant par exemple de l'acier ordinaire.

Si l'on est capable, par ailleurs, d'éviter la dilution par un gaz du chlore formé, et par conséquent son éventuelle humidification, on diminue de ce fait la corrosion de la cuve et de son couvercle. La compression, le stockage et la commercialisation du chlore formé sont alors envisageables.

La couche de lithium présente dans le collecteur ne doit pas descendre trop bas dans celui-ci, au risque d'en échapper par la partie basse (ouverte) de ce collecteur.

Il est préférable que la hauteur du bain, qui dépend de la position de la surverse et de la densité apparente du bain au niveau du collecteur 46, densité fonction de la quantité de chlore présente à ce niveau, ne varie pas de plus d'un centimètre environ. Aussi est-il préférable d'alimenter continûment le bain en chlorure de lithium sec par le conduit 66.

L'électrolyseur selon l'invention, décrit en référence à la figure 2, a un excellent rendement global en lithium, autorise une fabrication continue de ce métal, en empêchant la formation de courts-circuits entre l'anode et la cathode. Dans cet électrolyseur, la corrosion de la cathode, des grilles et du collecteur 46 est fortement réduite. Enfin, la commercialisation du chlore produit en même temps que le lithium est possible.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

caractérisé en ce que les moyens de confinement et de guidage comprennent plusieurs couches de grillage coaxiales (60).

3. Electrolyseur selon la revendication 1, caractérisé en ce que le grillage est enroulé suivant un cylindre à base en forme de spirale.

4. Electrolyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les moyens de confinement et de guidage comprennent plusieurs couches de grillage (60) et en ce que les hauteurs respectives des extrémités inférieures des couches, comptées à partir du bas de la cathode, augmentent à partir de la couche la plus proche de la cathode.

5. Electrolyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les moyens de recueillement comprennent une gouttière (46) tournée vers le bas, qui est placée au dessus de la cathode (24) et dont le bord externe longe l'extrémité supérieure de celle-ci, et en ce que l'extrémité supérieure de chaque couche de grillage est suffisamment proche de la gouttière pour tremper dans la substance accumulée dans cette gouttière lorsque l'électrolyseur est en fonctionnement.

6. Electrolyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il comprend en outre des moyens (66) d'alimentation en continu en un composant du bain, qui contient la substance.

## Revendications

1. Electrolyseur pour l'extraction, d'un bain électrolytique, d'une substance moins dense que ce bain, cet électrolyseur comprenant une anode (26) et une cathode (24) qui plongent dans le bain, la cathode, à laquelle se forme la substance, s'étendant verticalement et entourant l'anode, l'électrolyseur comprenant en outre des moyens (60) de confinement de la substance au voisinage de la cathode et de guidage de cette substance le long et vers l'extrémité supérieure de la cathode, et des moyens (46) de recueillement de la substance en cette extrémité, électrolyseur caractérisé en ce que les moyens de confinement et de guidage comprennent au moins une couche d'un grillage (60) fait d'un matériau résistant au bain et aux produits de l'électrolyse, chaque couche étant disposée au voisinage de la cathode (24), entre celle-ci et l'anode (26), et s'étendant le long de la cathode.

2. Electrolyseur selon la revendication 1,

0224400

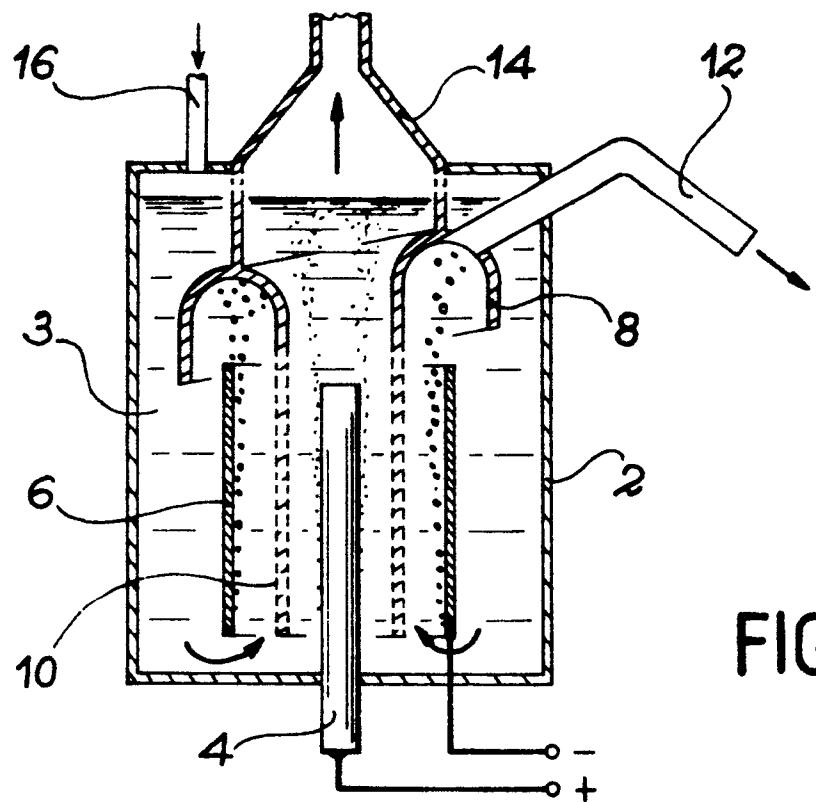


FIG. 1a

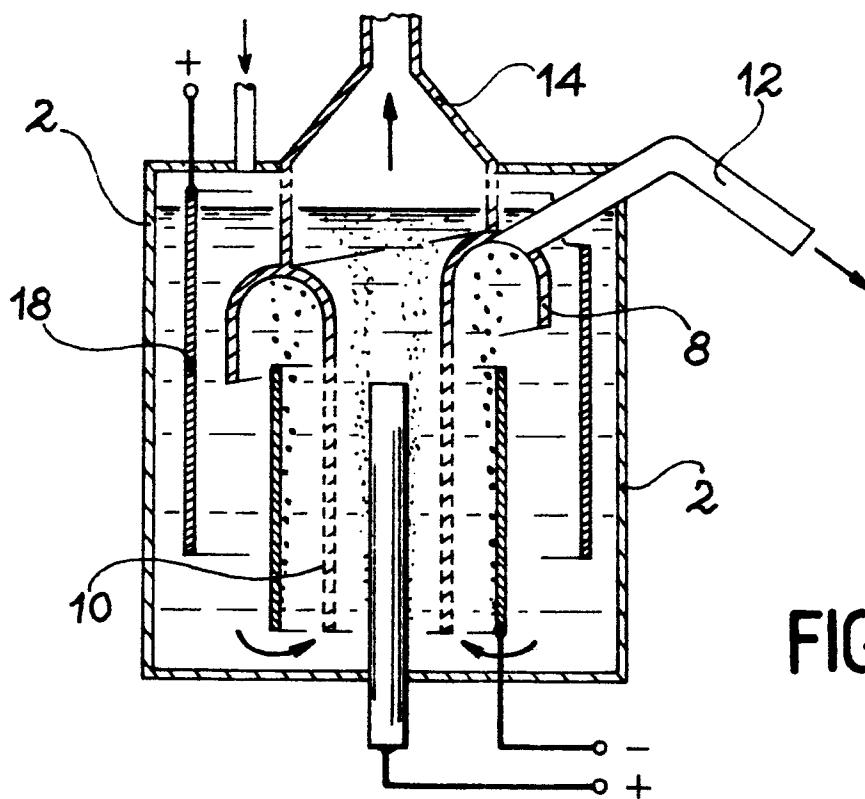
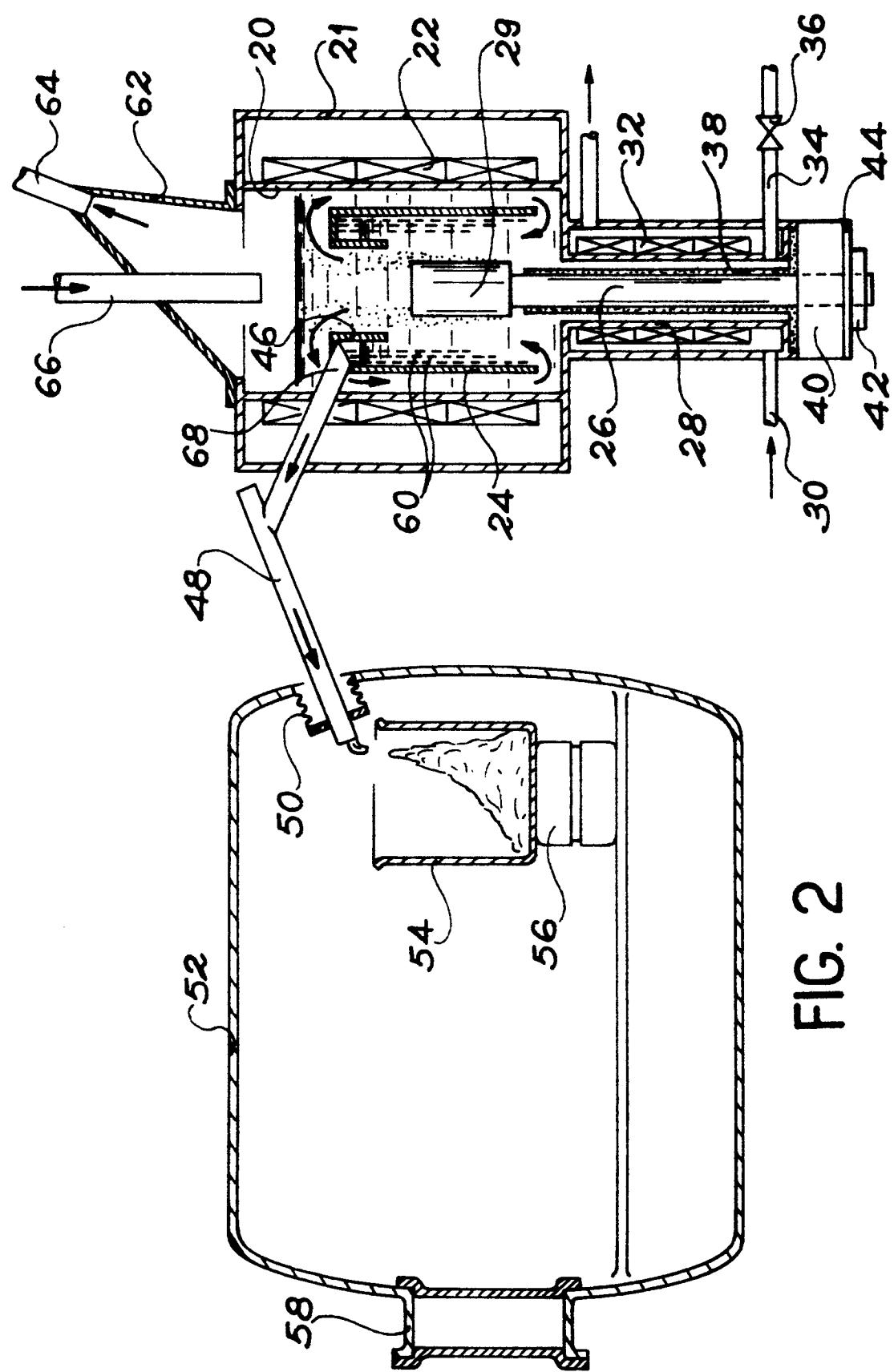


FIG. 1b

0224400





Y	US-A-4 092 228 (F.J. ROSS) * Colonne 3, lignes 60-62; figure *	1	C 25 C 7/00
Y	GB-A-2 132 634 (ALCAN) * Page 3, lignes 123-130; page 4, lignes 1-38; figures 2,3 *	1	
<p>-----</p>			
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 25 C 7 C 25 C 3

Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications

Lieu de la recherche LA HAYE	Date d'achèvement de la recherche 29-01-1987	Examinateur 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