

⑫

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt: **88401168.5**

⑤① Int. Cl.4: **C 25 B 1/00**

㉔ Date de dépôt: **13.05.88**

③① Priorité: **15.05.87 FR 8706818**

④③ Date de publication de la demande:  
**17.11.88 Bulletin 88/46**

⑥④ Etats contractants désignés: **BE DE ES GB IT**

⑦① Demandeur: **RHONE-POULENC CHIMIE**  
**25, quai Paul Doumer**  
**F-92408 Courbevoie Cédex (FR)**

⑦② Inventeur: **Bachot, Jean**  
**9, rue Jean Roger Thorelle**  
**F-92340 Bourg/La Reine (FR)**

**Le Roux, Olivier**  
**214, rue de Courcelles**  
**F-75017 Paris (FR)**

⑦④ Mandataire: **Dubruc, Philippe et al**  
**RHONE-POULENC INTERSERVICES Service Brevets**  
**Chimie 25, quai Paul-Doumer**  
**F-92408 Courbevoie Cédex (FR)**

⑤④ **Cellule d'électrolyse et procédé pour la réduction d'une solution comprenant du titane et du fer.**

⑤⑦ L'invention concerne une cellule pour l'électrolyse d'une solution issue de l'attaque sulfurique de l'ilménite.

La solution à traiter passe dans le compartiment cathodique d'une ou deux cellules qui sont équipées d'une membrane échangeuse d'ions de type cationique.

## Description

**CELLULE D'ELECTROLYSE ET PROCEDE POUR LA REDUCTION D'UNE SOLUTION COMPRENANT DU TITANE ET DU FER**

La présente invention concerne une cellule d'électrolyse et un procédé pour la réduction d'une solution

comprenant du titane et du fer et en particulier d'une solution issue d'une attaque sulfurique de l'ilménite. On sait que la production du dioxyde de titane comporte une attaque par une solution d'acide sulfurique d'un minerai titanifère du type ilménite, anatase ou rutil. On obtient après cette attaque une solution qui contient du sulfate de titanyle et des sulfates de fer ferrique et ferreux notamment.

Or, cette solution doit être réduite pour transformer les ions ferriques en ions ferreux, la présence des ions ferriques devant être évitée lors de l'étape ultérieure d'hydrolyse du sulfate de titanyle.

On connaît plusieurs méthodes pour cette réduction du fer ferrique. Industriellement elle est réalisée par des ferrailles "iron scrap".

Cette méthode présente différents inconvénients. En particulier, elle est discontinue. D'autre part, elle nécessite une séparation ultérieure de grandes quantités de fer donnant notamment des déchets de sulfate ferreux.

Des réductions électrochimiques ont été proposées. Une de ces méthodes est notamment décrite dans le brevet français N° 2.363.642.

Toutefois, les différents types d'électrolyseurs étudiés jusqu'à présent ne permettent pas d'obtenir de bons rendements énergétiques à densités de courant fortes c'est-à-dire d'au moins 10 A/dm<sup>2</sup>.

L'objet principal de l'invention est donc une cellule d'électrolyse permettant de travailler avec une densité de courant et un rendement élevés.

Un second objet de l'invention est un procédé utilisable avec une telle cellule.

Selon l'invention, la cellule d'électrolyse pour la réduction d'une solution comprenant des ions titane et fer est du type comportant un compartiment anodique, un compartiment cathodique et une membrane échangeuse d'ions séparant les deux compartiments et elle est caractérisée en ce que la membrane est une membrane cationique.

Le procédé selon l'invention est caractérisé en ce qu'on fait circuler ladite solution dans le compartiment cathodique de la cellule décrite ci-dessus.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris à la lecture de la description qui va suivre et du dessin annexé dans lequel la figure unique est une représentation schématique d'une mise en oeuvre de cellules selon l'invention.

La cellule de l'invention va être décrite maintenant plus précisément.

Cette cellule comporte deux compartiments un anodique, un cathodique séparés par une membrane échangeuse d'ions.

Selon la caractéristique principale de l'invention, cette membrane est du type cationique notamment avec groupes acides forts du type par exemple sulfonique. Comme membrane de cette espèce on peut citer par exemple celles vendues sous les marques NAFION et SELEMION.

L'utilisation d'une membrane cationique entraîne un certain nombre d'avantages liés aux qualités mêmes de ce type de membrane. En effet leur solidité supérieure à celles des anioniques rend la cellule moins fragile. Il est aussi possible d'opérer avec des intensités de courant plus élevées.

En ce qui concerne les électrodes, la cathode peut être à base de différents matériaux.

Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, on utilise une cathode à base de cuivre, ce type de cathode offrant les plus hauts rendements faradiques grâce à l'excellent transfert de masse obtenu sur ce matériau.

Toutefois, il est aussi possible d'employer une cathode à base d'au moins un matériau choisi dans le groupe comprenant le plomb, le titane, les aciers spéciaux.

Dans ce dernier cas, plus particulièrement on peut utiliser soit des cathodes en plomb ou en titane seul, soit en plomb sur un substrat convenable par exemple plomb sur titane ou plomb sur cuivre soit encore en titane revêtu d'au moins un métal précieux.

Comme métaux précieux, on peut citer le platine, l'iridium, le palladium et utiliser par exemple une cathode en titane palladié à 0,20%.

Comme aciers spéciaux on peut mentionner ceux du type Uranus B 6 et Incoloy 825 c'est-à-dire les aciers comprenant du chrome, du nickel et du molybdène, la teneur en molybdène ne devant toutefois généralement pas dépasser 15% environ.

En ce qui concerne l'anode, la nature de celle-ci n'est pas critique dans la mesure où elle présente une tenue chimique suffisante lors de l'oxydation de l'eau en milieu acide. En général, on utilise le titane revêtu de métaux précieux ou d'oxydes de métaux précieux tels que définis ci-dessus.

Les électrodes peuvent se présenter sous différentes formes par exemple plane, trouée, déployée.

La membrane peut être disposée en appui sur l'anode. Des promoteurs de turbulence peuvent être disposés dans les compartiments de la cellule.

On va maintenant décrire plus en détail le procédé pour la mise en oeuvre de la cellule d'électrolyse.

Ce procédé consiste essentiellement à faire circuler dans le compartiment cathodique de la cellule qui vient d'être décrite la solution à traiter.

Cette solution comprend des ions titane et fer. Le titane est essentiellement présent sous forme de titane IV, le rapport  $\text{FeII}/\text{FeIII}$  pouvant être variable.

Cette solution peut contenir aussi des ions  $\text{H}^+$  et des anions du type sulfate.

On rappelle que le procédé de préparation du dioxyde de titane comporte essentiellement les étapes suivantes.

La première étape consiste en une attaque du minerai titanifère par une solution d'acide sulfurique. La solution d'attaque ainsi obtenue est réduite dans une deuxième étape puis clarifiée dans une troisième, les étapes 2 et 3 pouvant être inversée. Une quatrième étape consiste à cristalliser puis à séparer une partie du sulfate ferreux en solution. La solution ainsi obtenue subit une concentration dans une cinquième étape puis, dans une dernière et sixième étape on procède à l'hydrolyse du sulfate de titanyle et la séparation de l'hydroxyde de titane qui sera ensuite calciné.

La cellule et le procédé de l'invention s'appliquent tout particulièrement à la réduction de la solution provenant de la première étape précitée c'est-à-dire de l'attaque sulfurique du minerai titanifère du type ilménite notamment.

Dans un tel cas bien entendu l'étape de réduction du procédé (deuxième étape) est effectuée entièrement par voie électrolytique.

Toutefois, il est aussi possible d'effectuer la réduction en un point quelconque du procédé de préparation du  $\text{TiO}_2$  entre l'attaque et l'hydrolyse et en particulier immédiatement avant l'hydrolyse.

Dans le compartiment anodique on pourra faire circuler soit de l'eau acidifiée par exemple une solution 0,5 N d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  soit une solution de sel ferreux.

Bien entendu la solution circulant dans le compartiment cathodique peut y être recyclée à la sortie de celui-ci.

Il est aussi possible de faire circuler la solution dans les compartiments cathodiques de deux cellules montées en parallèle. Une telle installation permet d'assurer une marche constante de l'unité de production même en cas de défaillance d'une des cellules.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, on sépare la solution à traiter en une première et une deuxième partie, on traite la seconde partie par passage dans le compartiment cathodique de la cellule précitée, on stocke la solution ainsi traitée dans une réserve et on réunit la solution issue de cette réserve à la première partie précitée.

La figure illustre ce mode de réalisation.

La solution à traiter arrive en 1, une première partie principale 2 continue dans le procédé tandis qu'une deuxième partie 3 va subir le traitement électrolytique.

Le flux 3 est divisé en deux parties 4 et 5 et alimente les compartiments cathodiques des deux cellules 6 et 7 selon l'invention montées en parallèle. Les deux parties de ce même flux sont réunies à la sortie en 8 et débouchent dans une réserve 9.

Par une conduite 10 on rejoint le flux 2.

Des conduites 12 et 11 permettent de recycler au moins une partie de la solution issue de la réserve 9 dans le ou les compartiments cathodiques d'au moins une des cellules 6 et 7.

Un tel système avec réserve et deux cellules permet d'avoir une stabilité plus grande de fonctionnement des cellules même en cas d'instabilité du rapport  $\text{FeII}/\text{FeIII}$  du flux principal. On peut aussi grâce à ce système ne traiter qu'une partie du flux principal dans la mesure où l'on a conduit assez loin la réduction du titane par exemple de l'ordre de 100 g/l.

Des exemples concrets vont maintenant être donnés.

#### EXEMPLE 1

On utilise une cellule d'électrolyse ayant les caractéristiques et dans les conditions données ci-dessous :

- membrane cationique : NAFION 423.
- anode : titane déployé revêtu de platine-iridium.
- cathode : cuivre déployé.
- densité de courant : 30 A/dm<sup>2</sup>.

Par ailleurs, on y fait circuler les milieux ci-dessous :

- anolyte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 N
- catholyte à l'entrée :  $\text{Ti}^{4+}$  120 g/l,  $\text{Fe}^{2+}$  45 g/l,  $\text{Fe}^{3+}$  3 g/l,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  270 g/l.

Pour une vitesse de circulation du catholyte de 10 cm/s et de l'anolyte de 0,5 cm/s avec une température de la cellule de 65°C, on obtient à la sortie du compartiment cathodique un catholyte de composition suivante :

$\text{Ti}^{4+}$  104 g/l,  $\text{Fe}^{2+}$  48 g/l,  $\text{Ti}^{3+}$  16 g/l

Le rendement faradique cathodique est de 99 %.

#### EXEMPLE 2

Les conditions de fonctionnement sont les suivantes :

On utilise une cellule d'électrolyse ayant les caractéristiques et dans les conditions ci-dessous :

- membrane cationique : NAFION 423.
- anode : titane déployé revêtu de platine iridium,
- cathode : titane palladié troué,
- densité de courant : 20 A/dm<sup>2</sup>.

Par ailleurs, on y fait circuler les milieux ci-dessous :

- anolyte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 N
- catholyte à l'entrée  $\text{Ti}^{4+}$  120 g/l,  $\text{Fe}^{2+}$  47 g/l,  $\text{Fe}^{3+}$  4 g/l,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  270 g/l.

Pour une vitesse de circulation de l'anolyte de 0,5 cm/s et du catholyte de 10 cm/s à une température de la cellule de 65°C, on obtient à la sortie du compartiment cathodique un catholyte de composition :

$\text{Ti}^{4+}$  113 g/l,  $\text{Fe}^{2+}$  51 g/l,  $\text{Ti}^{3+}$  7 g/l avec un rendement faradique cathodique de 99 %.

### EXEMPLE 3

On utilise dans cet exemple différents types de cathodes selon les essais 1, 2 et 3.

Les conditions de fonctionnement de la cellule sont les suivantes :

- catholyte entrée  $\text{Ti}^{4+}$  120 g/l  $\text{Fe}^{2+}$  46 g/l  $\text{Fe}^{3+}$  3 g/l,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  270 g/l.
- vitesse de circulation du catholyte : 30 cm/s.
- température de la cellule : 65°C,
- membrane cationique : NAFION 423.
- densité de courant : 30 A/dm<sup>2</sup>.
- anolyte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 N pour essais 1 et 2, solution d'un sel ferreux :  $\text{Fe}^{2+}$  40 g/l pour essai 3.
- anode : titane déployé revêtu de platine iridium pour les essais 1 et 2.
- graphite pour essai 3.

Les résultats sont donnés ci-dessous.

20

ESSAI	CATHODE	RENDEMENT FARADIQUE
		CATHODIQUE (%)
1	graphite	73
2	titane perforé	84
3	cuivre perforé	99

40

### EXEMPLE 4

Cet exemple montre la possibilité d'obtenir avec la cellule de l'invention des solutions fortement concentrées en  $\text{Ti}^{3+}$ .

Les conditions de fonctionnement de la cellule sont les suivantes :

- anolyte :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 N.
- catholyte entrée  $\text{Ti}^{4+}$  120 g/l  $\text{Fe}^{2+}$  45,7 g/l  $\text{Fe}^{3+}$  3,4 g/l,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  270 g/l.
- vitesse de circulation du catholyte : 60 cm/s,
- vitesse de circulation de l'anolyte : 0,5 cm/s,
- température de la cellule : 65°C,
- membrane cationique : NAFION 423.
- anode : titane déployée revêtu de platine-iridium,
- cathode : cuivre perforé,
- densité de courant : 17 A/dm<sup>2</sup>.

On obtient à la sortie un catholyte de composition suivante :

$\text{Ti}^{4+}$  46,4 g/l  $\text{Fe}^{2+}$  49,1 g/l  $\text{Ti}^{3+}$  73,6 g/l.

Le rendement faradique cathodique est de 97,5 %.

### EXEMPLE 5

On utilise une cellule d'électrolyse ayant les caractéristiques et dans les conditions données ci-dessous :

- membrane cationique : NAFION 423,
- anode : titane déployé revêtu de platine-iridium,
- cathode : plomb,
- densité de courant : 20 A/dm<sup>2</sup>.

Par ailleurs, on y fait circuler les milieux ci-dessous :

- anolyte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 N
- catholyte à l'entrée :  $\text{Ti}^{4+}$  120 g/l,  $\text{Fe}^{2+}$  45 g/l,  $\text{Ti}^{3+}$  1 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  270 g/l.

Pour une vitesse de circulation du catholyte de 10 cm/s et de l'anolyte de 0,5 cm/s avec une température de la cellule de 65°C, on obtient à la sortie du compartiment cathodique un catholyte de composition suivante :

$\text{Ti}^{4+}$  104 g/l,  $\text{Fe}^{2+}$  48 g/l,  $\text{Ti}^{3+}$  8 g/l.

Le rendement faradique cathodique est de 80 %.

5

#### EXEMPLE 6

On utilise une cellule d'électrolyse ayant les caractéristiques et dans les conditions données ci-dessous :

- membrane cationique : NAFION 423,
- anode : titane déployé revêtu de platine-iridium,
- cathode : titane déployé + plomb,
- densité de courant : 30 A/dm<sup>2</sup>.

Par ailleurs, on y fait circuler les milieux ci-dessous :

- anolyte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 N
- catholyte à l'entrée :  $\text{Ti}^{4+}$  120 g/l,  $\text{Fe}^{2+}$  45 g/l,  $\text{Ti}^{3+}$  1 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  270 g/l.

Pour une vitesse de circulation du catholyte de 10 cm/s et de l'anolyte de 0,5 cm/s avec une température de la cellule de 65°C, on obtient à la sortie du compartiment cathodique un catholyte de composition suivante :

$\text{Ti}^{4+}$  120 g/l,  $\text{Fe}^{2+}$  48 g/l,  $\text{Ti}^{3+}$  9 g/l.

Le rendement faradique est de 90 %.

10

15

20

#### Revendications

25

1. Cellule d'électrolyse pour la réduction d'une solution comprenant des ions titane et fer, du type comportant un compartiment anodique, un compartiment cathodique et une membrane échangeuse d'ions séparant les deux compartiments, caractérisé en ce que la membrane est une membrane cationique.

30

2. Cellule selon la revendication 1, caractérisé en ce que le compartiment cathodique comprend une cathode à base de cuivre.

3. Cellule selon la revendication 1, caractérisé en ce que le compartiment cathodique comprend une cathode à base d'au moins un matériau choisi dans le groupe comprenant le plomb, le titane, les aciers spéciaux.

35

4. Cellule selon la revendication 3 caractérisée en ce que la cathode est en plomb déposé sur un substrat notamment plomb sur titane ou plomb sur cuivre soit en titane revêtu d'au moins un métal précieux.

5. Procédé pour la réduction électrolytique d'une solution comprenant des ions titane et fer, caractérisé en ce qu'on fait circuler ladite solution dans le compartiment cathodique d'une cellule selon l'une des revendications 1 à 4.

40

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la solution précitée provient de l'attaque sulfurique d'un minerai titanifère du type ilménite notamment.

7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce qu'on fait circuler dans le compartiment anodique de la cellule précitée de l'eau acidifiée ou une solution de sels ferreux.

45

8. Procédé selon la revendication 6 ou 7 caractérisé en ce qu'on fait circuler dans le compartiment cathodique la solution précitée immédiatement avant l'étape d'hydrolyse dans un procédé de préparation de dioxyde de titane.

9. Procédé selon l'une des revendications 5 à 8 caractérisé en ce que la solution circulant dans le compartiment cathodique y est en partie recyclée à la sortie de celui-ci.

50

10. Procédé selon l'une des revendications 5 à 9, caractérisé en ce qu'on fait circuler la solution dans les compartiments cathodiques de deux cellules montées en parallèle.

11. Procédé selon l'une des revendications 5 à 10, caractérisé en ce qu'on sépare la solution précitée en une première et une deuxième partie, on traite la seconde partie par passage dans le compartiment cathodique de la cellule précitée, on stocke la solution ainsi traitée dans une réserve et on réunit la solution issue de cette réserve à la première partie précitée.

55

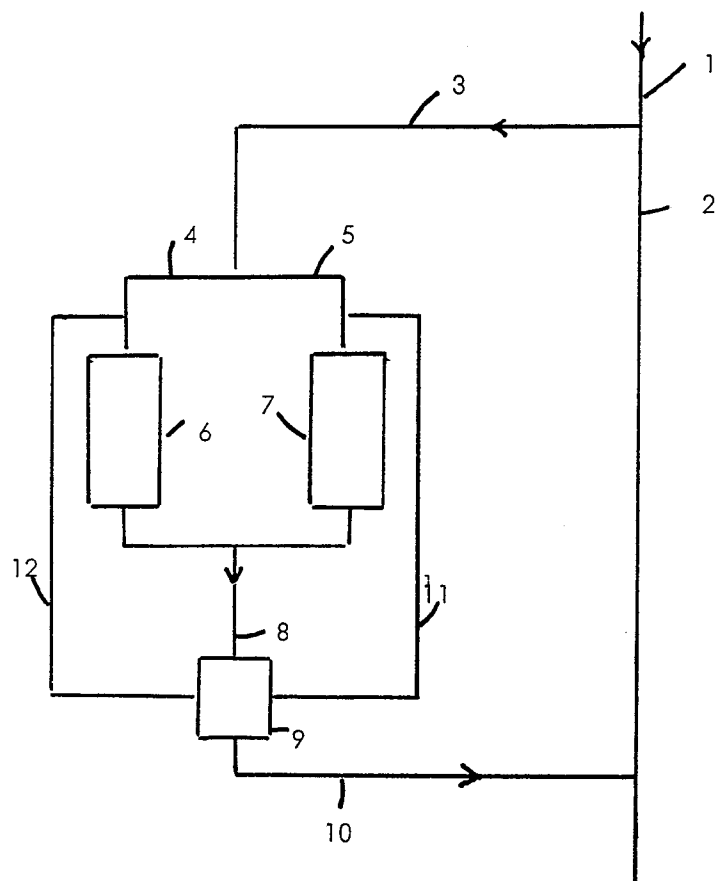
12. Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce qu'on recycle au moins une partie de la solution issue de la réserve précitée dans le compartiment cathodique de la cellule.

13. Procédé selon la revendication 11 ou 12 caractérisé en ce qu'on fait circuler la seconde partie précitée dans les compartiments cathodiques de deux cellules montées en parallèle.

60

65

0291416





Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 88 40 1168

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.4)
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 100, no. 24, juin 1984, page 505, résumé no. 199888g, Columbus, Ohio, US; & JP-A-59 01 688 (ASAHI GLASS CO., LTD) 07-01-1984 * En entier * ----	1,3,5-7,9	C 25 B 1/00
Y	GB-A-2 033 926 (ORONZIO DE NORA) * Page 3, lignes 61-87; page 5, exemples 1,2; page 6, revendications * ----	1,3,5-7,9	
A	SU-A-1 217 927 (INSTITUT CHIMICO-METALLURGIQUE) * Résumé Derwent * -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 25 B 1
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 24-08-1988	Examineur GROSEILLER PH.A.
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b> 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			