

12 **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

21 Numéro de dépôt: **90420196.9**

51 Int. Cl.⁵: **C25C 3/00, C25C 3/26**

22 Date de dépôt: **19.04.90**

30 Priorité: **21.04.89 FR 8906134**

43 Date de publication de la demande:
24.10.90 Bulletin 90/43

84 Etats contractants désignés:
AT CH DE FR GB IT LI SE

71 Demandeur: **CEZUS Compagnie Européenne du Zirconium**
Tour Manhattan - La Défense 2 6, Place de l'Iris
F-92400 Courbevoie(FR)

72 Inventeur: **Lamaze, Airy-Pierre**
40 rue Thiers
F-38000 Grenoble(FR)
 Inventeur: **Paillere, Patrick**
104, chemin des Lilas
F-73400 Ugine(FR)

74 Mandataire: **Vanlaer, Marcel et al**
PECHINEY 28, rue de Bonnel
F-69433 Lyon Cédex 3(FR)

54 **Dispositif d'élaboration en continu d'un métal multivalent par électrolyse d'un halogénure dudit métal dissous dans un bain d'au moins un sel fondu.**

57 L'invention est relative à un dispositif d'élaboration en continu d'un métal multivalent par électrolyse d'un halogénure dans un bain (2) d'au moins un sel fondu.

Il se compose

- d'une cellule (a) d'électrodismutation dans le bain de laquelle plongent au moins une cathode (4) de dépôt et au moins deux anodes (5) reliées à une source de courant électrique au moins en partie continu;

- d'une cellule (b) de préréduction dans le bain de laquelle plongent au moins une anode (6) et une cathode (3) séparées l'une de l'autre par un diaphragme (7) et reliées à une source de courant électrique au moins en partie continu;

- les cellules (a) et (b) étant contigües et leur paroi commune étant formée par une grille isolée électriquement des parois de la cellule et polarisée négativement et qui constitue la cathode (3) à travers laquelle circule le bain par convection forcée.

Ce dispositif permet de s'affranchir des variations de composition et de valence du bain dans la zone de dépôt du métal et d'éviter la formation

d'halogène à proximité de ladite zone.

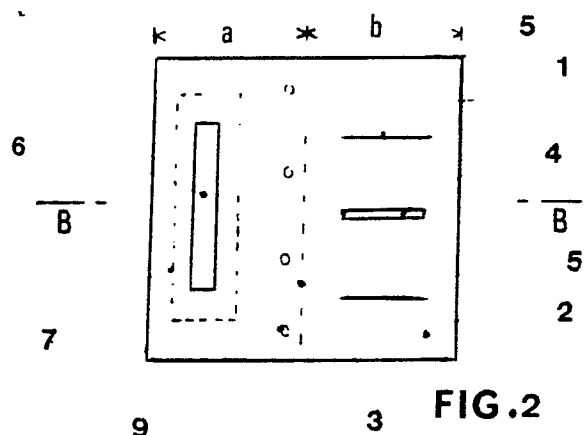


FIG. 2

DISPOSITIF D'ELABORATION EN CONTINU D'UN METAL MULTIVALENT PAR ELECTROLYSE D'UN HALOGENURE DUDIT METAL DISSOUS DANS UN BAIN D'AU MOINS UN SEL FONDU

La présente invention est relative à un dispositif d'élaboration en continu d'un métal multivalent par électrolyse d'un halogénure dudit métal dissous dans un bain d'au moins un sel fondu.

On entend ici par multivalent tout métal dont l'halogénure est susceptible de présenter en solution dans un bain de sels fondus plusieurs états de valence stables. Ce peut être, par exemple, le titane, le zirconium, le niobium, l'uranium, l'hafnium, le vanadium, le tantale ou encore les métaux des terres rares.

L'homme de l'art sait qu'on peut obtenir le dépôt d'un métal en introduisant un de ses dérivés tels qu'un halogénure, par exemple, dans un bain de sels fondus et en le soumettant dans son principe le plus simple à l'action de deux électrodes reliées aux pôles d'une source de courant continu : à l'anode se dégage l'halogène et à la cathode se dépose le métal. Cette technique dite d'électrolyse ignée a fait l'objet de nombreuses études qui ont abouti à la conception de divers procédés se distinguant entre eux par la composition du bain, sa concentration en halogénure, l'état physique et chimique de l'halogénure mis en oeuvre, les valeurs de densité de courant appliqué aux électrodes et à la réalisation de nombreux modèles de dispositifs qui diffèrent entre eux par leur structure et leur forme, notamment au niveau des électrodes, des systèmes d'injection d'halogénures et de récupération du métal déposé.

La plupart des dispositifs connus actuellement comportent une seule cellule et fonctionnent avec dégagement de chlore à l'anode, ce qui nécessite de placer un diaphragme métallique poreux entre l'anode et la cathode afin d'éviter que l'halogène dégagé réoxyde les produits issus de la réduction de l'halogénure par le courant et en particulier le métal qui peut être attaqué et forme alors un dépôt hétérogène susceptible de contenir des inclusions de bain.

Dans un certain nombre de dispositifs l'introduction de l'halogénure dans la cellule se fait par l'intermédiaire de moyens de dissolution compliqués et/ou difficiles à exploiter industriellement.

Dans d'autres dispositifs, les conditions de fonctionnement sont telles que le bain est à saturation complète d'un halogénure de valence intermédiaire. Il faut alors recourir à des systèmes d'agitation complexes et à un contrôle strict de la température pour éviter toute précipitation ou dismutation spontanée dudit halogénure. Il arrive également que certains halogénures réduits se décomposent avec formation de boues de sorte qu'il faut arrêter périodiquement la cellule pour la nettoyer.

C'est ainsi, par exemple, que lors de l'élaboration du titane par électrolyse, si le métal a une valence supérieure ou égale à 2,3 dans l'halogénure, le dépôt de métal devient spongieux et très fin. Par contre, si cette valence est inférieure ou égale à 2 et que le métal a une concentration en poids dans le bain supérieure ou égale à 5 %, on a alors formation de boues.

Il ressort de cet exemple qu'il est nécessaire pour obtenir un métal de bonne qualité dans des conditions de fonctionnement correct de la cellule de régler de façon étroite la valence du métal dissous dans le bain ainsi que sa concentration. Or, ce réglage ne pourra être obtenu entre autres conditions que par l'introduction dans la cellule d'un débit régulier d'halogénure, lié à la vitesse de dépôt, afin de maintenir la concentration voulue, l'application aux électrodes de conditions électriques telles qu'elles permettent un équilibre des degrés de valence, la polarisation convenable du diaphragme de manière à éviter tout dépôt de métal entraînant un bouchage ou au contraire toute attaque qui entraînerait des perçages et des perturbations sur l'état de valence dues à l'halogène s'échappant dans le compartiment cathodique.

Industriellement, la réalisation de ces conditions conduit à de grosses difficultés.

Certes, des chercheurs ont essayé de les surmonter.

C'est ainsi, par exemple, que, dans le brevet britannique 1 579 955, on revendique un procédé de dépôt électrolytique notamment de titane en bain de chlorure alcalin et alcalino-terreux dans lequel on met en oeuvre une seule cellule où on :

a) utilise une première et une deuxième cathode et une anode;

b) introduit un sel du métal à la valence supérieure;

c) réduit électrolytiquement le sel à une valence inférieure sur la première cathode;

d) déplace mécaniquement le sel de valence inférieure de la première cathode et le disperse dans le bain;

e) dépose électrolytiquement le métal sur la deuxième cathode; l'étape c) pouvant être réalisée dans une cellule de dépôt distincte de la cellule de réduction ou dans la même cellule.

Ce procédé met en oeuvre un bain dans lequel, après réduction, le sel formé est à une concentration supérieure à sa solubilité. Bien que cette sursaturation soit théoriquement conseillée, on constate pratiquement qu'elle conduit finalement à une décomposition du sel ou dismutation au cours de laquelle du titane précipite de sorte qu'il y

a formation de boues.

Cette dismutation modifie à la fois la concentration du bain en sel et la valeur de sa valence moyenne de sorte qu'on peut se retrouver dans les conditions d'un dépôt de mauvaise qualité comme cela a été signalé plus haut.

De plus, le déplacement mécanique du sel de la cathode nécessite des moyens mécaniques d'exploitation difficile.

En outre, la dispersion dudit sel dans le bain impose des moyens d'agitation énergiques pour avoir une homogénéité convenable.

Enfin, on retrouve dans la cellule de dépôt une anode où se dégage l'halogène à proximité de la cathode de dépôt et entre ces deux électrodes est interposé un diaphragme, source d'inconvénients tels que ceux évoqués plus haut.

Face à tous les problèmes posés par les techniques de l'art antérieur, la demanderesse a cherché à s'affranchir notamment des variations de composition et de valence du bain dans la zone de dépôt du métal en limitant la réduction électrochimique anodique de façon à éviter la formation de l'halogène et par suite la nécessité de mettre en oeuvre un diaphragme. Dans ces conditions, il se produit ce qu'on appelle une électro-dismutation, c'est-à-dire que les produits de la réduction sont tous deux constitués par le métal de base sous deux états de valence différents : d'une part, le métal de valence 0, d'autre part un sel de valence supérieure à celle du sel initialement mis en oeuvre. Toutefois, se pose alors le problème du traitement du sel de valence supérieure qui s'est formé et qui doit pouvoir être recyclé.

Cela a amené la demanderesse à concevoir un dispositif qui permette de réaliser cette électro-dismutation tout en assurant en continu la réduction du sel de valence supérieure et son alimentation.

D'où la présente invention qui consiste en un dispositif d'élaboration en continu d'un métal multivalent par électrolyse d'un halogénure dudit métal dissous dans un bain d'au moins un sel fondu caractérisé en ce qu'il se compose de :

- une cellule d'électro-dismutation dans le bain de laquelle plongent au moins une cathode de dépôt et au moins deux anodes reliées à une source de courant électrique au moins en partie continu qui développe d'une part, sur les anodes une densité de courant de valeur inférieure à celle qui donnerait lieu au dégagement de l'halogène correspondant à celui de l'halogénure, mais suffisante pour faire passer au moins en partie le métal de l'halogénure à un état de valence supérieur, d'autre part, sur la cathode, une densité de courant de valeur qui donne lieu au dépôt sur ladite cathode du métal de l'halogénure;
- une cellule de préréduction équipée d'un système

d'alimentation en halogénure dans le bain de laquelle plongent au moins une anode et une cathode séparées l'une de l'autre par un diaphragme et reliées à une source de courant électrique au moins en partie continu et où on règle d'une part, la densité de courant cathodique à une valeur inférieure à celle pour laquelle on déposerait le métal sur la cathode, mais suffisante pour faire passer au moins en partie ledit métal à un état de valence moins élevé, d'autre part, la densité de courant anodique à une valeur qui donne lieu au dégagement de l'halogène;

- lesdites cellules étant contigües et leur paroi commune étant formée par une grille isolée électriquement des parois de la cellule et polarisée négativement et qui constitue la cathode à travers laquelle circule le bain par convection forcée de manière à produire un mouvement de haut en bas dans la cellule d'électro-dismutation et de bas en haut dans la cellule de préréduction.

Ainsi, l'invention consiste à élaborer le métal M par électro-dismutation dans une cellule contenant un solvant constitué par un bain de sels fondus d'un halogénure métallique $M A_x$ où A représente l'halogène et x la valence du métal dans l'halogénure considéré qui est inférieure à la valeur X de sa valence maximum.

Au cours de l'électro-dismutation, se produisent les réactions suivantes :

- à l'anode $M^{x+} \rightarrow M^{(x+n)+} + ne^-$
- à la cathode $M^{x+} + xe^- \rightarrow M^0$

D'où globalement $(x+n) MA_x \rightarrow nM + x MA_{(x+n)}$

Par exemple, dans le cas où l'halogénure est le dichlorure de titane $TiCl_2$, on obtient :

- à l'anode $Ti^{2+} \rightarrow Ti^{3+} + e^-$
- à la cathode $Ti^{2+} + 2e^- \rightarrow Ti$

D'où globalement $3 TiCl_2 - \frac{2F}{3} \rightarrow Ti + 2 TiCl_3$.

La teneur en halogène MA_x du solvant est choisie de façon que la dissolution soit complète et qu'il n'y ait donc pas de variation locale qui provoquerait la formation de boues.

Les conditions de l'électro-dismutation sont obtenues par un réglage de la densité de courant anodique notamment dans une fourchette de valeurs telle qu'à l'anode il n'y a pas dégagement d'halogène, mais une augmentation de la valence du métal.

Dans ces conditions, on obtient un dépôt de métal bien cristallisé, homogène, n'emprisonnant ni solvant, ni halogénure.

De plus, il n'y a ainsi aucun risque de dismutation spontanée des halogénures et de formation de boues dans la cellule de dismutation, car en raison du principe même de l'électro-dismutation, le bain est toujours maintenu dans un état de concentration et de valence en équilibre thermodynamique ou légèrement oxydé par rapport à cet équilibre.

De préférence, pour obtenir de meilleurs résultats, on utilise des densités de courant anodique inférieures à 0,2 A/cm². De préférence également, on limite généralement la quantité de métal dégagé en fonction de la concentration qu'il y a dans le bain. Cette quantité ne dépasse pas 25 % et plus particulièrement est comprise entre 1 et 10 %. Cela permet de mieux conduire l'électrolyse dans les conditions industrielles d'exploitation. Il est également préférable de soumettre le bain à une agitation, par exemple à l'aide d'un gaz inerte afin d'homogénéiser le bain et d'assurer une circulation du bain par rapport aux électrodes.

Il est évident que lorsque l'on a déposé la quantité convenable de métal sur la cathode, si l'on veut poursuivre l'opération d'électrolyse, il faut réduire l'halogénure oxydé qui s'est formé et apporter sous forme d'halogénure un complément de métal destiné à compenser la quantité qui s'est déposée et ainsi retrouver les conditions de concentration initiales. Ce complément est introduit dans la cellule de pré-réduction soit sous forme d'halogénure où le métal est à la valence voulue ou encore sous forme d'halogénure de valence supérieure ou même maximum puisque ce dernier sera réduit par la suite.

Mais on peut aussi introduire de la poudre métallique qui par réaction chimique avec les halogènes oxydés peut conduire à l'halogénure de valence souhaitée.

La pré-réduction permet donc de ramener le métal de l'halogénure oxydé au cours de l'élaboration du métal ainsi qu'éventuellement celui de l'appoint d'halogénure à l'état de valence existant dans la cellule avant électrolyse et de maintenir ainsi en équilibre ledit état.

Cette réduction est pratiquée électrolytiquement.

Elle est réalisée dans une cellule où plongent au moins une anode et une cathode séparées l'une de l'autre par un diaphragme et reliées à une source de courant électrique au moins en partie continu et où on règle d'une part la densité de courant cathodique à une valeur inférieure à celle pour laquelle on déposerait le métal sur la cathode, mais suffisante pour faire passer au moins en partie ledit métal à un état de valence moins élevé, d'autre part la densité de courant anodique à une valeur qui donne lieu au dégagement de l'halogène.

Ainsi, la pré-réduction consiste à soumettre l'halogénure oxydé MA (x+n) à une nouvelle électrolyse dans des conditions telles qu'on retrouve l'halogénure initial MA_x. Au cours de cette opération se produisent les réactions suivantes :

- à l'anode - A⁻ ---> ½ A₂ + e⁻

- à la cathode : M^(x+n) + n e⁻ ---> M^{x+}

D'où globalement MA_(x+n) ---> MA_x + n/2 A₂.

Si l'on reprend l'exemple du titane, on aura :

- à l'anode : Cl⁻ ---> ½ Cl₂ + e⁻
Ti³⁺ + e⁻ ---> Ti²⁺

D'où globalement : TiCl₃ ---> TiCl₂ + ½ Cl₂.

Il est évident que l'appoint peut également être fait avec TiCl₄ auquel cas on appliquera les conditions électriques telles que :

TiCl₄ ---> TiCl₂ + Cl₂.

Il doit être également compris qu'il n'est pas nécessaire de tout transformer l'halogénure en TiCl₂ et que des états de valence intermédiaires entre 2 et 3 ou même inférieurs à 2 peuvent être atteints sans nuire à l'obtention du résultat recherché.

Ces états de valence sont obtenus par réglage notamment de la densité de courant cathodique dans une fourchette de valeurs telle qu'il n'y a pas de formation de métal mais néanmoins suffisante pour atteindre l'état de valence souhaité.

On peut alors ajouter à ce moment l'appoint d'halogénure pour réajuster la concentration en métal du bain, car ce dernier étant convenablement réduit et non saturé dissout spontanément l'halogénure introduit.

D'où un dispositif d'alimentation très réduit limité à des moyens de simple mise en contact dudit halogénure avec le bain sans besoin d'agitation très énergique.

Certes, la pré-réduction ne peut être réalisée que dans une cellule où les électrodes sont séparées par un diaphragme afin d'éviter la recombinaison de l'halogène avec l'halogénure réduit à la cathode mais la conduite de l'électrolyse est alors moins critique que lorsque le dégagement d'halogène a lieu à proximité d'une cathode de dépôt, des variations plus ou moins importantes de valence dans le bain n'ayant pas les mêmes conséquences qu'une réoxydation du métal déposé.

De plus, en cas de teneur en halogénures hors d'équilibre et de formation de boues en cours de réduction, on peut facilement les redissoudre par simple remise à l'équilibre avec un bain à valence augmentée par dissolution de l'halogénure issu de l'opération de dépôt.

La pré-réduction électrolytique est menée de préférence dans une cellule où la densité cathodique est inférieure à 0,5 A/cm² par molarité de métal dissous afin d'éviter toute formation de métal. Cette cellule est équipée d'un dispositif d'alimentation en appoint d'halogénure et d'un diaphragme autour de l'anode et les électrodes soumises aux densités de courant convenables.

Dans le dispositif selon l'invention, la cellule de pré-réduction et la cellule de dismutation sont disposées de façon contiguë et ont une paroi commune en forme de grille à travers laquelle circule le bain. Cette grille isolée électriquement des parois de la cellule est polarisée négativement de façon à constituer la cathode de pré-réduction.

Cette circulation est produite par convection forcée qui est réalisée au moyen d'un bullage de gaz neutre vis-à-vis du bain de l'halogénure comme l'argon par exemple; ce gaz est introduit avec l'appoint d'halogénure de manière que le bain se déplace de haut en bas dans la cellule de dismutation et de bas en haut dans la cellule de pré-réduction avec une vitesse parallèlement au plan des électrodes comprise entre 1 et 10 cm/sec, intervalle dans lequel la concentration du bain en halogénure se maintient dans des limites favorables à un dépôt de bonne qualité.

Le procédé d'élaboration devient ainsi continu et permet de maintenir les valeurs de concentration et de valence dans des fourchettes relativement étroites.

Le métal déposé sur la cathode de la cellule de dismutation peut être récupéré à tout moment après avoir interrompu le passage du courant et sorti la cathode du bain.

L'invention peut être illustrée à l'aide des dessins ci-joints qui représentent Figure 1 une vue en coupe suivant un plan vertical BB d'un dispositif d'élaboration du métal avec pré-réduction électrolytique formé de deux cellules contigües et Figure 2 une vue en coupe suivant un plan horizontal AA de la même cellule.

On y distingue une cuve 1 remplie de sel fondu 2 et partagée en 2 cellules a et b par une grille 3 polarisée négativement et isolée électriquement de la cuve :

1. une cellule de dismutation dans laquelle sont plongées une cathode de dépôt 4 chargée négativement qui dépasse au-dessus du bain et s'allonge jusqu'à une certaine distance du fond et deux anodes 5 chargées positivement qui sont complètement immergées, fixées par l'intermédiaire d'un isolant électrique au fond de la cuve et placées de part et d'autre de la cathode. La présence de deux anodes s'explique du fait qu'il faut une faible densité de courant pour éviter le dégagement de l'halogène.

2. une cellule de pré-réduction dans laquelle plongent partiellement une anode 6 chargée positivement, entourée par un diaphragme 7 équipée d'une sortie d'halogène 8 et des tubes 9 d'alimentation en appoint d'halogénure et en argon. Dans cette cuve, le bain circule dans le fond de la cellule de dismutation vers la cellule de réduction et inversement dans le haut.

La cuve est généralement en acier inoxydable nue, polarisée ou non, éventuellement refroidie pour former un autogarnissage ou encore munie intérieurement d'un revêtement réfractaire.

La grille est en matériau conducteur de l'électricité et notamment en métal; elle est munie de fentes et laisse un espace avec le fond et le niveau du bain permettant de faciliter l'écoulement du

bain. Les cathodes sont en acier, les anodes et les tubes d'alimentation en graphite, le diaphragme métallique est polarisable.

En fonctionnement, le métal se dépose sur la cathode 4 tandis qu'au voisinage des anodes 5, l'halogénure oxydé à un état de valence supérieur est entraîné avec le bain par convection forcée par l'argon vers le bas à travers la grille dans la cellule de réduction où un appoint d'halogénure et de l'argon sont introduits par les tubes 9; l'halogénure oxydé et l'appoint sont réduits au niveau de la grille 3 et recyclés vers la cellule de dépôt en passant par le dessus de la grille tandis que l'halogène se dégage sur l'anode 8 entourée par le diaphragme 7 qui limite les réactions d'oxydation du bain.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples d'application suivants :

EXEMPLE 1

On a utilisé un dispositif comportant deux cellules contigües :

1. une cellule de dismutation de dimensions suivantes : hauteur 740 mm, longueur 450 mm, largeur 300 mm, dans laquelle sont placées verticalement et parallèlement aux grandes faces de la cellule : une cathode centrale de largeur 200 mm, d'épaisseur 10 mm, de hauteur 500 mm, plongeant jusqu'à 250 mm de fond et deux anodes disposées de part et d'autre de la cathode de largeur 250 mm, d'épaisseur 10 mm et de hauteur 550 mm; ces électrodes étant distantes de l'anode de 50 mm.

2. une cellule de pré-réduction de mêmes dimensions et contigüe de la précédente par sa petite face latérale par l'intermédiaire d'une grille de largeur 300 mm, de hauteur 740 mm isolée électriquement des parois des cellules et laissant des passages dans le bain en haut et en bas d'une hauteur de 25 mm; dans cette cellule plongent d'une part une anode placée parallèlement à la petite face de la cellule et en son centre, de hauteur 660 mm, de largeur 150 mm, d'épaisseur 20 mm entourée à une distance de 25 mm par un diaphragme classique, d'autre part deux tubes d'alimentation en appoint d'halogénure et d'argon de diamètre interne 5 mm et plongeant dans le bain sur une hauteur de 640 mm.

Cette cuve contenait environ 150 kg d'un bain de sel fondu constitué par du chlorure de sodium à 800-850 °C dans lequel était dissous 5 % en poids de chlorure de titane de valence moyenne 2,1 soit environ 7,8 kg. On a fait passer entre les électrodes de la cellule de dismutation un courant électrique continu de 1000 Ampères de manière à créer des densités de courant sur l'anode de 0,18 A/cm²

et sur la cathode de 0,5 A/cm² et assurer une circulation du bain à l'aide d'un débit d'argon de 100 l/h de façon à avoir 5 rotations par heure vers la cellule de préréduction dans laquelle passait également un courant de 1000 A et où les densités de courant étaient de 1 A/cm² sur l'anode et de 0,2 A/cm² sur la cathode.

Sous l'effet des réactions électrochimiques précédemment décrites et avec un appoint d'halogénure frais sous forme de TiCl₄ à raison de 3,245 kg/h de manière à compenser la quantité de métal déposé, soit avec un rendement d'introduction de 95 %, on a déposé 0,780 kg/h de titane bien cristallisé, homogène et dépourvu d'halogénure et de sel fondu.

EXEMPLE 2

On a utilisé deux cellules contigües de dimensions analogues aux précédentes contenant un même bain de NaCl mais dans lequel était dissous 2 % en poids de NbCl_{3,2}.

On a fait passer dans la cellule de dismutation un courant de 165A et utilisé une cathode de hauteur 400 mm et de largeur 100 mm de façon à avoir une densité cathodique de 0,2 A/cm² tandis que la densité anodique était de 0,06 A/cm².

Dans la cellule de préréduction circulait un courant de 95A; l'anode avait pour dimensions : hauteur 200 mm, largeur 100 mm, épaisseur 20 mm de manière à admettre une densité de courant anodique de 0,25 A/cm²; la densité cathodique était de 0,02 A/cm².

On a assuré 2,5 rotations du bain par heure et alimenté la cellule de préréduction avec du NbCl₅ à raison de 0,440 kg/heure (rendement d'introduction 95 %).

Les réactions électrochimiques qui se sont produites sont les suivantes :

- cellule de dismutation :

à la cathode $\text{Nb}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Nb}$

à l'anode $\text{Nb}^{3+} \rightarrow \text{Nb}^{4+} + \text{e}^-$

soit globalement $4 \text{NbCl}_3 \rightarrow \text{Nb} + 3 \text{NbCl}_4$

- cellule de préréduction :

à l'anode $\text{Cl}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cl}_2 + \text{e}^-$

à la cathode $\text{Nb}^{5+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Nb}^{3+}$

d'où globalement $\text{NbCl}_5 \rightarrow \text{NbCl}_3 + \text{Cl}_2$.

On a ainsi récupéré 137 g/h de niobium sous forme de cristaux homogènes, non imprégnés de sel ou de chlorure, ce qui correspond à un rendement Faraday de 90 %.

EXEMPLE 3

On a utilisé deux cellules contigües identiques à celles de l'Exemple 1. Le bain était constitué par

du NaCl contenant 2 % en poids de NaF et 5 % en poids de ZrCl_{3,3} (soit 1/3 de ZrCl₄ et 2/3 ZrCl₃).

Dans la cellule de dismutation circulait un courant continu de 275A de manière à avoir une densité cathodique de 0,33 A/cm² et anodique de 0,10 A/cm².

On a assuré 1,75 rotation de bain par heure et alimenté la cellule de préréduction à raison de 0,75 kg/h de ZrCl₄.

Les réactions électrochimiques qui se sont déroulées dans les cellules sont les suivantes :

- cellule de dismutation :

à la cathode : $\text{Zr}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Zr}$

à l'anode : $\text{Zr}^{3+} \rightarrow \text{Zr}^{4+} + \text{e}^-$

soit globalement $4 \text{ZrCl}_3 \rightarrow \text{Zr} + 3 \text{ZrCl}_4$

- cellule de préréduction :

à l'anode $\text{Cl}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cl}_2 + \text{e}^-$

à la cathode : $\text{Zr}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Zr}^{3+}$

soit globalement : $\text{ZrCl}_4 \rightarrow \text{ZrCl}_3 + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$.

On a ainsi récupéré 0,290 kg/h de zirconium bien cristallisé, homogène et ne contenant ni halogénure, ni bain.

EXEMPLE 4

On a utilisé deux cellules contigües identiques à celles de l'Exemple 1. Le bain était constitué par du NaCl pur dans lequel était dissous de l'UCl_{3,3}.

Les conditions électriques et de rotation étaient les mêmes que dans l'Exemple 3 et la cellule de préréduction alimentée en UCl₄ à raison de 1,270 kg/h.

Les réactions électrochimiques suivantes se sont produites dans les cellules :

- cellule de dismutation :

à la cathode : $\text{U}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{U}$

à l'anode : $\text{U}^{3+} \rightarrow \text{U}^{4+} + \text{e}^-$

soit globalement $4 \text{UCl}_3 \rightarrow \text{U} + 3 \text{UCl}_4$

- cellule de préréduction :

à l'anode : $\text{Cl}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cl}_2 + \text{e}^-$

à la cathode : $\text{U}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{U}^{3+}$

soit globalement $\text{UCl}_4 \rightarrow \text{UCl}_3 + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$.

On a ainsi récupéré 0,760 kg/h d'uranium cristallisé, homogène et ne contenant ni bain, ni chlorure.

Revendications

1. Dispositif d'élaboration en continu d'un métal multivalent par électrolyse d'un halogénure dans un bain (2) d'au moins un sel fondu caractérisé en ce qu'il se compose de :

- une cellule (a) d'électrodismutation dans le bain de laquelle plongent au moins une cathode (4) de dépôt et au moins deux anodes (5) reliées à une source de courant électrique au moins en partie

continu qui développe d'une part, sur les anodes, une densité de courant de valeur inférieure à celle qui donnerait lieu au dégagement de l'halogène correspondant à celui de l'halogénure, mais suffisante pour faire passer au moins en partie le métal de l'halogénure à un état de valence supérieur, d'autre part, sur la cathode, une densité de courant de valeur qui donne lieu au dépôt sur ladite cathode du métal de l'halogénure ;

- une cellule (b) de préréduction équipée d'un système (9) d'alimentation en halogénure dans le bain de laquelle plongent au moins une anode (6) et une cathode (3) séparées l'une de l'autre par un diaphragme (7) et reliées à une source de courant électrique au moins en partie continu et où on règle d'une part, la densité de courant cathodique à une valeur inférieure à celle pour laquelle on déposerait le métal sur la cathode, mais suffisante pour faire passer au moins en partie ledit métal à un état de valence moins élevé, d'autre part, la densité de courant anodique à une valeur qui donne lieu au dégagement de l'halogène;

- les cellules a et b étant contigües et leur paroi commune étant formée par une grille isolée électriquement des parois de la cellule et polarisée négativement et qui constitue la cathode (3) à travers laquelle circule le bain par convection forcée de manière à produire un mouvement de haut en bas dans la cellule d'électrodismutation et de bas en haut dans la cellule de préréduction.

2. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que le bain circule parallèlement au plan des électrodes à une vitesse comprise entre 1 et 10 cm/sec.

3. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que la convection forcée est assurée par bullage d'un gaz introduit dans le système d'alimentation en halogénure.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

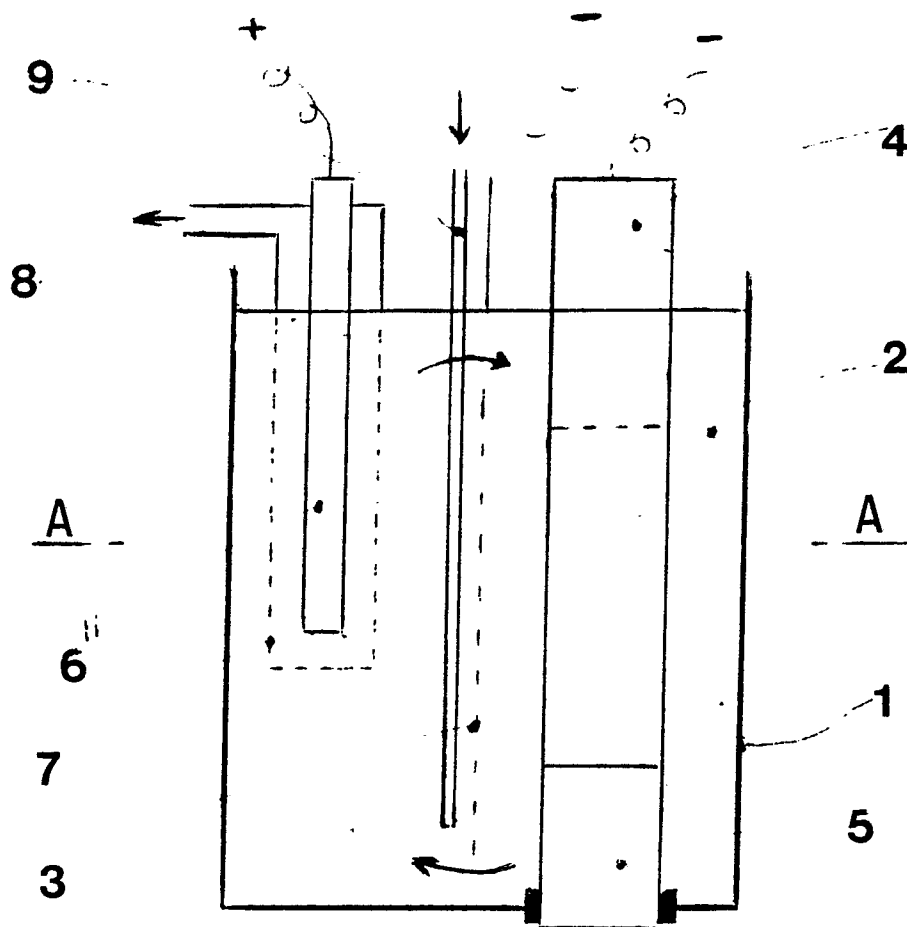


FIG.1

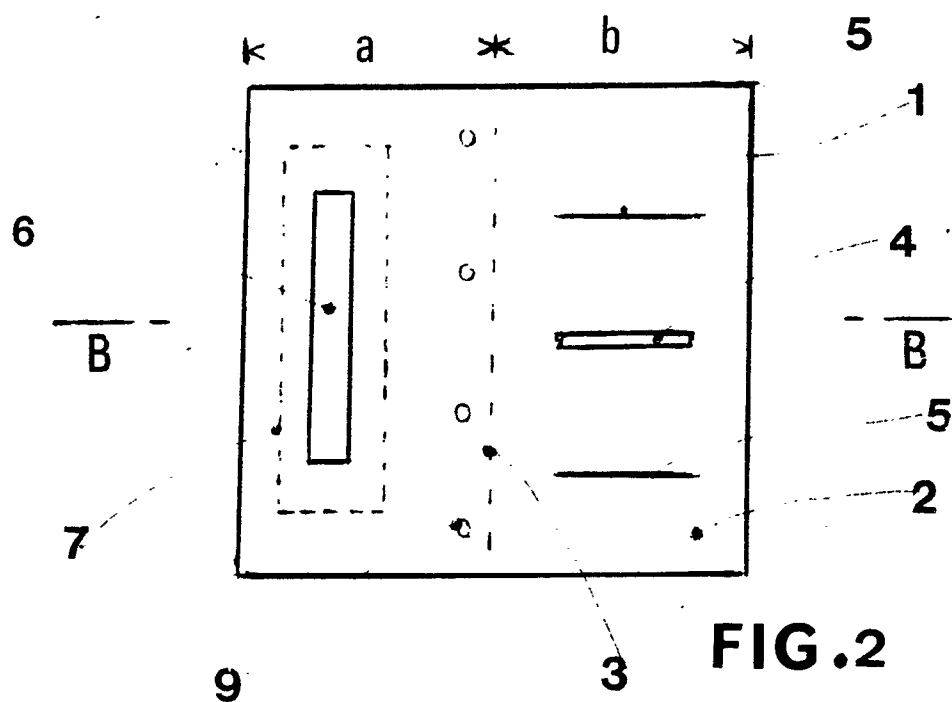


FIG.2



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 90 42 0196

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.5)
A	US-A-2 955 078 (HORIZONS TITANIUM CORP.) * Colonne 6, lignes 29-75; colonnes 7,8 *	1	C 25 C 3/00 C 25 C 3/26
A	FR-A-1 135 670 (HORIZONS TITANIUM CORP.) * Page 4, exemple 5; page 5, résumé * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C 25 C 3
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 06-07-1990	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	