



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Numéro de publication: **0 402 288 B1**

12

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

49 Date de publication de fascicule du brevet: **21.09.94** 51 Int. Cl.⁵: **C22B 26/12**

21 Numéro de dépôt: **90420275.1**

22 Date de dépôt: **07.06.90**

54 **Procédé de séparation du calcium et de l'azote du lithium.**

30 Priorité: **09.06.89 FR 8908144**

43 Date de publication de la demande:
12.12.90 Bulletin 90/50

45 Mention de la délivrance du brevet:
21.09.94 Bulletin 94/38

84 Etats contractants désignés:
AT DE ES GB IT NL SE

56 Documents cités:
US-A- 4 528 032
US-A- 4 781 756

JOURNAL OF APPLIED CHEMISTRY vol. 13,
Août 1963, London UK pages 329 - 334; Ward
& Broomfield: "The purification of lithium by
vacuum distillation"

73 Titulaire: **METAUX SPECIAUX S.A.**
Tour Manhattan, La Défense 2
5, 6 Place de l'Iris
F-92400 Courbevoie (FR)

72 Inventeur: **Bernard, Guy**
Beauregard
F-73600 Pomblie Saint Marcel (FR)

74 Mandataire: **Mougeot, Jean-Claude et al**
PECHINEY
28, rue de Bonnel
F-69433 Lyon Cedex 03 (FR)

EP 0 402 288 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention est relative à un procédé de séparation du calcium et de l'azote du lithium.

Le lithium métallique est généralement obtenu par électrolyse ignée de chlorure de lithium qui peut contenir des impuretés telles que le chlorure de calcium. Ce sel est partiellement dissocié par le courant électrique et se retrouve donc sous forme de calcium dans le métal obtenu où il peut atteindre une teneur de plusieurs centaines de ppm.

Cet élément est particulièrement gênant quand le métal sert notamment à élaborer des alliages aluminium-lithium car il tend à dégrader leurs caractéristiques mécaniques.

Par ailleurs, le lithium au cours de sa préparation est parfois mis au contact de l'air; comme il est particulièrement sensible à l'action de l'azote, il a tendance à former des nitrures dont la teneur peut atteindre également plusieurs centaines de ppm. Or, ces nitrures sont des composés très durs dont la présence dans les alliages va être la cause d'ennuis non seulement au niveau de leurs propriétés mais aussi lors de leur mise en forme du fait de leur action abrasive sur l'outillage utilisé: lingotière de coulée, cylindre de laminage, matrice d'extrusion, etc. En particulier, ces nitrures fragilisent les feuilles de lithium utilisées comme électrodes dans les batteries électriques.

D'où la nécessité de débarrasser le lithium du calcium et de l'azote qu'il contient ou tout au moins d'abaisser la teneur en ces impuretés à une valeur généralement inférieure à 100 ppm avant de l'utiliser à l'état de métal ou d'alliage.

En ce qui concerne la séparation du calcium, elle n'est pas possible par filtration car sa solubilité dans le lithium est relativement grande. De même si la distillation s'avère être un procédé convenable pour épurer le lithium en sodium et en potassium, par contre elle est peu efficace vis à vis des éléments alcalinoterreux et notamment du calcium. Certes, on sait que certains composés du calcium tels que l'oxyde CaO sont insolubles dans le lithium mais, a priori, on peut penser que vouloir oxyder le calcium in situ va provoquer également une oxydation du lithium. En fait, on a constaté que l'oxygène introduit dans le lithium avait tendance à se fixer préférentiellement sur le calcium.

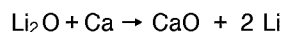
Aussi en ajoutant une quantité d'oxygène calculée pour fixer la totalité du calcium présent et en filtrant ensuite le lithium, il est possible d'effectuer une épuration en calcium jusqu'à des teneurs compatibles avec les spécifications des fabricants d'aluminium-lithium.

Il existe plusieurs façons d'introduire l'oxygène dans le lithium.

- soit en faisant barboter de l'oxygène gazeux dans le lithium liquide, mais cette méthode

n'est pas très commode car la réaction peut être localement violente et risque d'entraîner rapidement le colmatage de la tuyauterie d'amenée de l'oxygène par l'oxyde de lithium.

- soit en ajoutant de l'oxyde de lithium dans le lithium fondu de manière à produire la réaction suivante:



Cette méthode est très intéressante car elle réalise l'épuration sans entraîner d'autres pollutions. L'oxyde de lithium n'est cependant pas un produit commercial et il faut donc d'abord le produire, ce qui grève les frais d'épuration.

En outre, ces méthodes d'oxydation ne semblent pas apporter de solution à la séparation de l'azote du lithium sous forme de nitrure. En effet parmi les méthodes connues, on peut citer par exemple celle qui est exposée dans le brevet US 4781756 et qui consiste à ajouter une quantité stoechiométrique d'aluminium de manière à obtenir la réaction $\text{Li}_3\text{N} + \text{Al} \rightarrow \text{AlN} + 3\text{Li}$ puis à séparer le nitrure d'aluminium formé. Or, ce n'est pas l'aluminium qui permettra d'oxyder le calcium.

D'où les études qui ont été entreprises par la demanderesse pour trouver une autre solution qui convienne simultanément à l'élimination des deux types d'impuretés et dans la mesure du possible en employant un seul réactif.

Ces études ont abouti à un procédé caractérisé en ce que l'on ajoute au lithium de l'alumine divisée de manière à former du nitrure d'aluminium et de l'oxyde de calcium insolubles et on sépare à chaud lesdits insolubles pour récupérer le lithium liquide purifié.

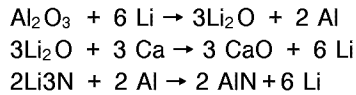
Dans ces conditions, une partie du lithium réduit l'oxyde d'aluminium et se transforme en oxyde de lithium qui va servir à oxyder le calcium suivant la réaction décrite plus haut. Par ailleurs, l'aluminium qui s'est formé lors de la réduction de l'alumine par le lithium va réagir avec le nitrure de lithium pour donner le nitrure d'aluminium comme dans l'US 4781756.

L'oxyde de calcium et le nitrure d'aluminium insolubles peuvent alors être séparés en même temps du lithium liquide. On réalise ainsi, avec un seul réactif: l'alumine, l'élimination simultanée des deux impuretés du lithium.

La petite quantité d'aluminium qui peut rester dans le lithium est sans inconvénients notamment s'il sert à l'élaboration des alliages aluminium-lithium.

Par ailleurs, l'alumine est un produit très courant que l'on peut se procurer dans un état de grande pureté et sous forme suffisamment divisée pour réagir rapidement avec le lithium.

Les quantités d'alumine à mettre en oeuvre dépendront des quantités de calcium et d'azote présentes dans le lithium, mais il faut tenir compte du fait qu'elles sont cumulatives, une même fraction d'alumine servant simultanément à l'élimination des deux impuretés suivant les réactions successives suivantes:



On constate que la quantité d'alumine suffisante pour éliminer 3 atomes grammes de calcium permettra également d'éliminer 2 atomes grammes d'azote.

On calcule donc la quantité d'alumine convenable à partir de l'impureté qui en raison de sa teneur en exige la plus grande quantité, mais pratiquement on utilise des quantités de l'ordre de 10% supérieure en poids à la quantité calculée.

L'alumine mise en oeuvre a de préférence une granulométrie inférieure à 3 mm de manière à réagir le plus rapidement possible avec le lithium.

Néanmoins, il est préférable pour faciliter les réactions de maintenir le bain de lithium fondu entre 400 et 500 °C pendant 1 heure au moins avant d'effectuer la séparation des insolubles qui se sont formés.

Un perfectionnement du procédé consiste à agiter le mélange lithium-alumine pendant son maintien en température.

La séparation du nitrure d'aluminium et de l'oxyde de calcium peut s'effectuer par tout moyen connu et, de préférence, par filtration.

Cette opération s'effectue à chaud, mais pour assurer une meilleure tenue du matériel, il est préférable d'opérer à une température inférieure à celle du maintien c'est-à-dire entre 200 et 250 °C.

L'invention peut être illustrée à l'aide des exemples d'application suivants:

EXEMPLE 1

A 100 kg de lithium contenant 250 ppm de calcium et 120 ppm d'azote, on a ajouté 50 grammes d'alumine de granulométrie 0,5 mm et porté l'ensemble à 480 °C pendant 8 heures.

Après refroidissement et filtration à 220 °C, le lithium ne contenait plus que 40 ppm de calcium et 60 ppm d'azote et sa teneur en aluminium était de 130 ppm.

EXEMPLE.2

A 100 kg de lithium contenant 200 ppm de calcium et 1500 ppm d'azote, on a ajouté 500 g

d'alumine de granulométrie 1 mm et on a porté l'ensemble à 480 °C pendant 8 heures.

Après filtration sur bougie PORAL classe 20 à 220 °C, le lithium ne contenait plus que 20 ppm de calcium, 250 ppm d'azote et sa teneur en aluminium était de 50 ppm.

L'invention trouve son application dans l'obtention de lithium de qualité particulièrement apte à la fabrication d'alliages d'aluminium-lithium et d'électrodes de batteries électrique.

Revendications

1. Procédé de séparation du calcium et de l'azote du lithium caractérisé en ce que l'on ajoute de l'alumine divisée au lithium fondu de manière à former du nitrure d'aluminium et de l'oxyde de calcium insolubles et que l'on sépare à chaud lesdits insolubles pour récupérer le lithium liquide purifié.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'alumine est ajoutée sous forme de poudre de granulométrie inférieure à 3 mm.
3. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le lithium et l'alumine sont maintenus entre 400 et 500 °C pendant 1 heure au moins avant d'effectuer la séparation.
4. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le lithium et l'alumine sont agités pendant la durée du maintien en température.
5. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la séparation s'effectue par filtration.
6. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la séparation s'effectue à une température comprise entre 200 et 250 °C.

Claims

1. Process for the separation of calcium and nitrogen from lithium, characterized in that divided alumina is added to the melted lithium, so as to form aluminium nitride and calcium oxide in insoluble form and that said insoluble substances are separated hot in order to recover the purified liquid lithium.
2. Process according to claim 1, characterized in that the alumina is added in the form of powder with a grain size below 3 mm.
3. Process according to claim 1, characterized in that the lithium and the alumina are kept at between 400 and 500 °C for at least one hour

prior to carrying out separation.

4. Process according to claim 1, characterized in that the lithium and the alumina are stirred throughout the temperature maintenance period. 5
5. Process according to claim 1, characterized in that separation takes place by filtration. 10
6. Process according to claim 1, characterized in that separation takes place at a temperature between 200 and 250 ° C.

Patentansprüche 15

1. Verfahren zur Abtrennung von Kalzium und Stickstoff aus Lithium, dadurch gekennzeichnet, daß man dem geschmolzenen Lithium unterteiltes Aluminiumoxid derart zusetzt, um unlösliches Aluminiumnitrid und Kalziumoxid zu bilden, und daß man in der Wärme diese unlöslichen Stoffe zur Gewinnung des gereinigten flüssigen Lithiums abtrennt. 20 25
2. Verfahren nach dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Aluminiumoxid in Form von Pulver einer Korngröße unter 3 mm zugesetzt wird. 30
3. Verfahren nach dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Lithium und das Aluminiumoxid vor Durchführung der Abtrennung während wenigstens 1 h zwischen 400 und 500 ° C gehalten werden. 35
4. Verfahren nach dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Lithium und das Aluminiumoxid während der Dauer des Haltens auf Temperatur gerührt werden. 40
5. Verfahren nach dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Abtrennung durch Filtrieren erfolgt. 45
6. Verfahren nach dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Abtrennung bei einer Temperatur im Bereich von 200 bis 250 ° C erfolgt. 50

55