

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 258 536 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

20.11.2002 Bulletin 2002/47(51) Int Cl.7: **C22B 26/10**(21) Numéro de dépôt: **02356088.1**(22) Date de dépôt: **13.05.2002**

(84) Etats contractants désignés:

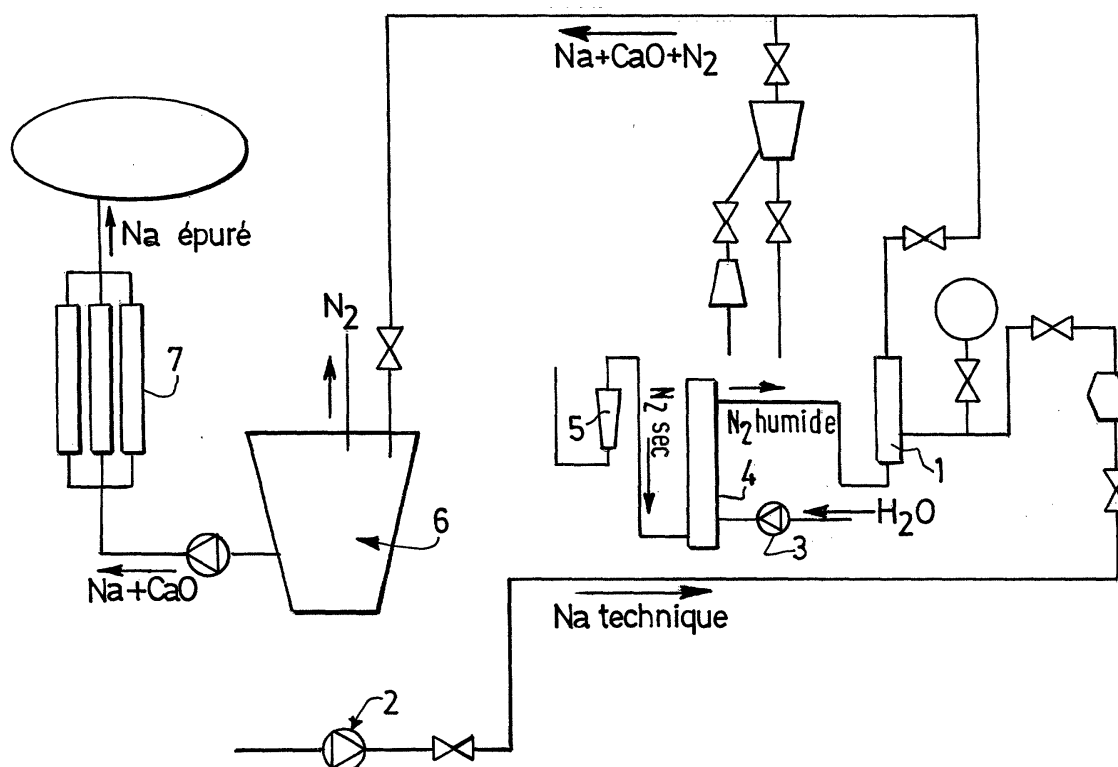
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

Etats d'extension désignés:

AL LT LV MK RO SI(30) Priorité: **16.05.2001 FR 0106458**(71) Demandeur: **MSSA****73600 Saint Marcel (FR)**(72) Inventeur: **Flacher, Pierre****Bellecombe, 73260 Aigueblanche (FR)**(74) Mandataire: **Mougeot, Jean-Claude et al****PECHINEY,****217, cours Lafayette****69451 Lyon Cedex 06 (FR)**(54) **Procédé de purification du sodium**

(57) L'objet de l'invention est un procédé de purification du sodium technique consistant à mettre en contact le sodium liquide à une température égale ou supérieure à 150°C, à l'intérieur d'un mélangeur statique, avec un courant de gaz inerte vis-à-vis du sodium char-

gé de vapeur d'eau en quantité stoechiométrique nécessaire pour oxyder le calcium de manière à abaisser sa teneur à la teneur souhaitée, et à séparer ensuite le sodium purifié du gaz inerte, et de l'hydrogène et de la chaux produits par la réaction.



EP 1 258 536 A1

Description

Domaine technique

[0001] L'invention concerne un procédé de purification du sodium de qualité industrielle pour réduire notablement sa teneur en calcium.

Etat de la technique

[0002] Le sodium produit de manière industrielle par électrolyse du chlorure de sodium fondu présente généralement une teneur en calcium de 400 à 500 ppm. Cette teneur est supérieure à la limite de solubilité du calcium dans le sodium fondu aux températures usuelles d'utilisation dans l'industrie, de sorte qu'on risque un dépôt de calcium dans les installations véhiculant le sodium liquide. De plus, pour certaines applications, comme par exemple dans le domaine nucléaire, cette pureté est insuffisante et, pour cette raison, différents procédés de purification ont été proposés et mis en oeuvre depuis plusieurs décennies.

[0003] Le brevet FR1484647, déposé en 1965 par le Commissariat à l'Energie Atomique, a décrit l'utilisation du peroxyde de sodium pour éliminer le calcium. Le procédé consiste à mélanger le sodium et le peroxyde dans un réacteur à une température comprise entre 200 et 300°C avec une agitation vigoureuse, et à éliminer les particules solides de chaux par filtration. On peut ainsi obtenir un sodium à moins de 10 ppm de calcium.

[0004] Le brevet FR 2251627 de la demanderesse, déposé en 1973, a perfectionné le procédé précédent pour remédier à certains inconvénients comme le caractère discontinu du procédé, les dépôts solides sur les parois du réacteur et la consommation très élevée de peroxyde.

[0005] Un tel procédé n'est cependant pas économiquement adapté à la purification de sodium pour des applications plus courantes, pour lesquelles on souhaite une réduction plus ou moins importante de la teneur en calcium, sans être lié par les normes rigoureuses de l'industrie nucléaire.

[0006] Le brevet FR 1214176 de du Pont de Nemours, publié en 1960, décrit un procédé de purification du sodium consistant à mélanger le sodium en fusion à une température inférieure à 300°C avec un gaz inerte, notamment l'azote, contenant de 0,1 à 2%, et de préférence de 0,1 à 0,5% d'oxygène, le gaz étant recyclé après passage. Le brevet indique que l'ajout de vapeur d'eau dans le gaz inerte à la place de l'oxygène est inefficace, car il ne contribue pas à rendre le calcium insoluble pour le séparer par filtration, décantation ou centrifugation.

Objet de l'invention

[0007] L'invention a pour but d'offrir un procédé de purification du sodium par oxydation du calcium plus simple,

moins coûteux et au moins aussi efficace que les procédés de l'art antérieur.

[0008] L'objet de l'invention est un procédé de purification du sodium technique consistant à mettre en contact le sodium liquide à une température égale ou supérieure à 150°C, à l'intérieur d'un mélangeur statique, avec un courant de gaz inerte vis-à-vis du sodium chargé de vapeur d'eau en quantité stoechiométrique nécessaire pour oxyder le calcium de manière à abaisser sa teneur à la teneur souhaitée, et à séparer ensuite le sodium purifié du gaz inerte, et de l'hydrogène et de la chaux produits par la réaction.

Description de l'invention

[0009] L'invention repose sur la constatation faite par la demanderesse que, dans certaines conditions de mise en oeuvre, et contrairement à l'enseignement du brevet FR 1214176, l'utilisation de vapeur d'eau comme oxydant du calcium pouvait conduire à une purification simple et efficace du sodium.

[0010] Le procédé est basé sur la réaction d'oxydation : $\text{Ca} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2$. En fait, il est probable que la réaction se passe en deux temps par l'intermédiaire de l'oxyde de sodium, soit : $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaO} + \text{H}_2$ et $\text{NaO} + \text{Ca} \rightarrow \text{Na} + \text{CaO}$. La quantité d'eau nécessaire pour une quantité donnée de sodium est la quantité stoechiométrique correspondant au calcium qu'on veut éliminer, c'est-à-dire la différence entre la teneur de calcium de départ et celle qu'on vise à l'arrivée. Le procédé étant continu, cela suppose de maintenir à peu près constant le rapport K entre le débit d'eau et le débit de sodium. L'opération se fait dans un mélangeur statique favorisant un bon échange entre le sodium liquide et les gaz. Le gaz inerte, qui est de préférence l'azote, mais peut être également l'argon, a pour fonction d'une part de diluer la vapeur d'eau et de l'amener au contact du sodium, et d'autre part d'assurer l'évacuation de l'hydrogène formé par la réaction. La quantité d'azote nécessaire par gramme d'eau est comprise de préférence entre 30 et 40 dm³/g. Cette quantité est nettement plus faible que celle mentionnée dans le brevet FR 1214176, qui préconise un rapport du volume de gaz de dispersion au volume de sodium compris entre 20 et 200, alors que la quantité mentionnée plus haut conduit, pour une purification quasi-complète en calcium, à un rapport de l'ordre de 6. Ceci permet d'éviter le recyclage du gaz, ce qui simplifie fortement l'installation.

[0011] La température du sodium liquide dans le mélangeur doit être égale ou supérieure à 150°C pour éviter tout risque d'encrassement du mélangeur. Il est préférable d'éviter des températures trop élevées, par exemple supérieures à 250°C, à la fois pour des raisons de sécurité et pour éviter la corrosion de l'installation.

[0012] A la sortie du mélangeur, on sépare le sodium épuré d'abord des gaz à travers un dégazeur, puis de la chaux par filtration.

Description des figures

[0013] La figure unique est un schéma de principe du procédé selon l'invention.

5

Exemple de réalisation

[0014] L'exemple concerne une installation pilote utilisant le procédé selon l'invention. Le sodium technique est véhiculé vers le mélangeur statique (1) à l'aide d'une pompe (2). L'eau est envoyée, à l'aide d'une pompe (3) vers un évaporateur (4) à une température régulée à 130°C. A la pompe (3) est associée une régulation en fonction du débit de sodium mesuré par un débitmètre, de manière à maintenir constant le rapport K. L'azote sec est envoyé, à travers un débitmètre (5) vers l'évaporateur (4).

10

15

[0015] L'azote humide est dirigé ensuite vers le mélangeur statique (1) dans une conduite tracée et calorifugée pour éviter la condensation de l'eau. De plus, un clapet anti-retour sur cette même conduite empêche le passage du sodium vers l'évaporateur (4). Le sodium épuré contenant la chaux précipitée et l'azote avec l'hydrogène issu de la réaction passe à travers un dégazeur (6), où il libère l'azote et l'hydrogène, puis à travers des filtres (7) pour séparer la chaux.

20

25

[0016] Le démarrage de l'installation se fait avec de l'azote sec, l'eau n'étant introduite qu'une fois le débit normal de sodium atteint. Pour arrêter l'installation, on arrête d'abord la pompe à eau (3), puis la pompe à sodium (2) et enfin le débit d'azote.

30

[0017] En marche normale, on a un débit de sodium de 700kg/h, un débit d'eau de 122 g/h et un débit d'azote de 4000 l/h. La température dans le mélangeur est de 150°C. La teneur en calcium du sodium de départ est de 410 ppm et celle du sodium purifié de 27 ppm.

35

Revendications

40

1. Procédé de purification du sodium pour diminuer sa teneur en calcium consistant à mettre en contact le sodium liquide, à une température égale ou supérieure à 150°C, à l'intérieur d'un mélangeur statique, avec un courant de gaz inerte vis-à-vis du sodium chargé de vapeur d'eau en quantité stoechiométrique nécessaire pour oxyder le calcium de manière à abaisser sa teneur à la teneur souhaitée, et à séparer ensuite le sodium purifié du gaz inerte, et de l'hydrogène et de la chaux produits par la réaction.

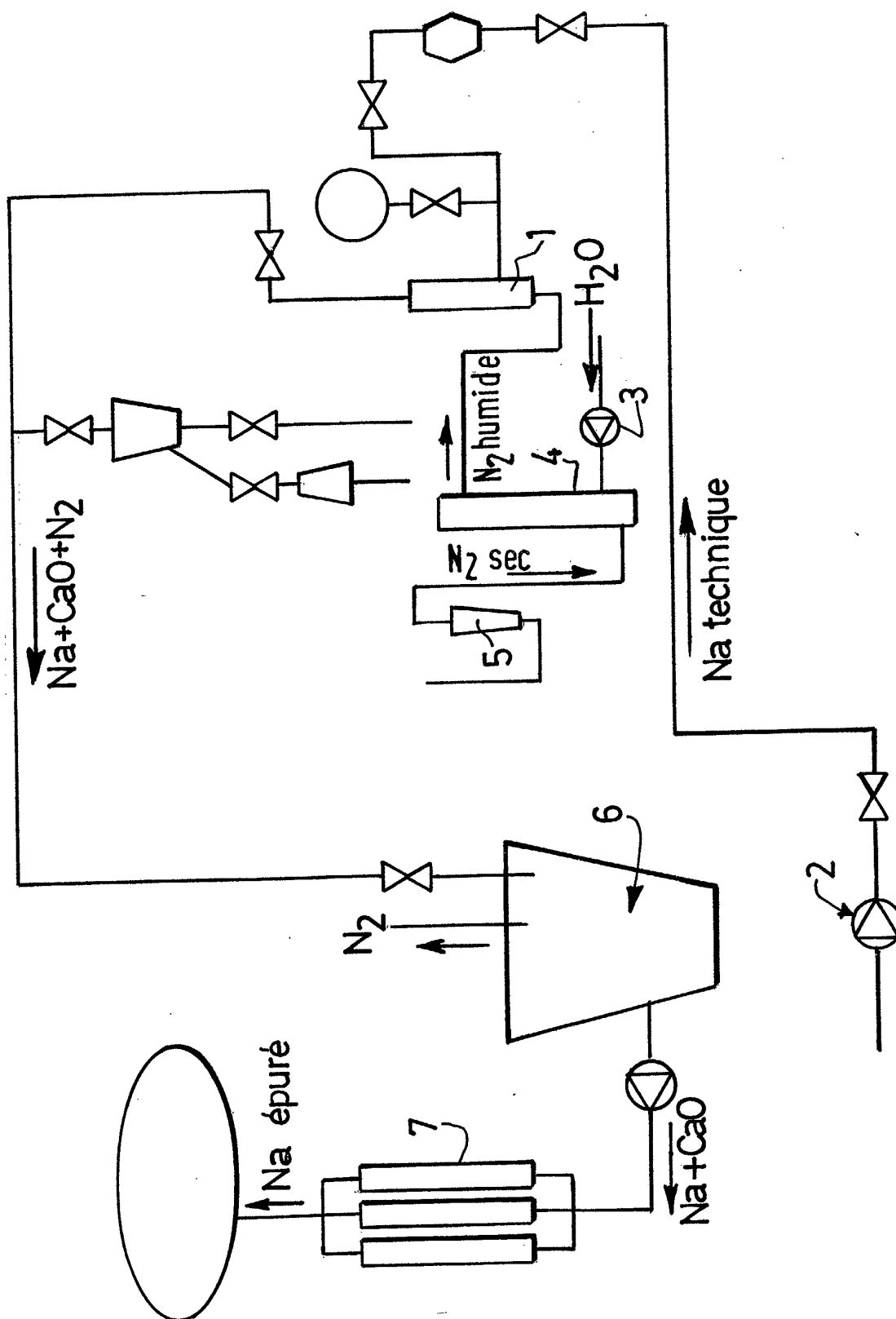
45

50

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le gaz inerte est l'azote ou l'argon.

55

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel le sodium est filtré pour séparer la chaux.





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 02 35 6088

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.7)
D,A	FR 1 214 176 A (DU PONT) 7 avril 1960 (1960-04-07) * page 3, alinéa 2 * * revendications; tableau *	1-4	C22B26/10
D,A	FR 2 251 627 A (METAUX SPECIAUX SA) 13 juin 1975 (1975-06-13) * revendications 1-3 *	1-4	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.7)
			C22B
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 6 septembre 2002	Examineur Ceulemans, J
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			

EPO FORM 1503 03 92 (F04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 02 35 6088

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

06-09-2002

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 1214176 A	07-04-1960	AUCUN	
FR 2251627 A	13-06-1975	FR 2251627 A1	13-06-1975
		BE 822092 A1	03-03-1975
		CA 1034770 A1	18-07-1978
		CH 592154 A5	14-10-1977
		DE 2454051 A1	28-05-1975
		ES 432004 A1	16-06-1977
		GB 1467710 A	23-03-1977
		IT 1025694 B	30-08-1978
		JP 976735 C	30-10-1979
		JP 50083214 A	05-07-1975
		JP 54008521 B	17-04-1979
		LU 71268 A1	20-08-1975
		NL 7414968 A ,C	21-05-1975
		US 4017306 A	12-04-1977

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82