



⑫ **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

④⑤ Date de publication du fascicule du brevet :
15.09.93 Bulletin 93/37

⑤① Int. Cl.⁵ : **C25B 13/04, G21F 9/06**

②① Numéro de dépôt : **90109013.4**

②② Date de dépôt : **14.05.90**

⑤④ **Séparateur pour un électrolyseur acide de l'eau tritiée et procédé de fabrication d'un tel séparateur.**

③⑩ Priorité : **19.05.89 LU 87526**

④③ Date de publication de la demande :
22.11.90 Bulletin 90/47

④⑤ Mention de la délivrance du brevet :
15.09.93 Bulletin 93/37

⑧④ Etats contractants désignés :
BE DE DK ES FR GB GR IT LU NL

⑤⑥ Documents cités :
EP-A- 0 202 699
EP-A- 0 291 039

⑦③ Titulaire : **COMMUNAUTE EUROPEENNE DE**
L'ENERGIE ATOMIQUE (EURATOM)
Bâtiment Jean Monnet-DG XIII/A1 Plateau du
Kirchberg
L-2920 Luxembourg (LU)

⑦② Inventeur : **Giuffrè, Luigi**
via Passo di Fargorida, 6
I- Milano (IT)
Inventeur : **Pierini, Giancarlo**
via Campigli N.91
I- Varese (IT)
Inventeur : **Modica, Giovanni**
via Archimede, 41
I- Milano (IT)
Inventeur : **Tempesti, Ezio**
v. le Abruzzi 1
I- Milano (IT)
Inventeur : **Maffi, Silvia**
via Mossotti, 2
I- Milano (IT)

⑦④ Mandataire : **Weinmiller, Jürgen**
Lennéstrasse 9 Postfach 24
D-82336 Feldafing (DE)

EP 0 398 208 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

L'invention se réfère à un séparateur pour un électrolyseur acide de l'eau tritiée constitué d'un support et d'une imprégnation de ce support.

Pour un séparateur applicable à l'électrolyse acide de l'eau tritiée, on exige surtout une stabilité chimique par rapport à des solutions acides et par rapport à un rayonnement Beta.

Par le document GB-A-2.045.804, on connaît une méthode pour préparer une membrane séparatrice constituée d'une poudre d'acide polyantimonique et d'un liant organique tel que du polysulfone. Un tel séparateur se dégrade rapidement sous l'influence d'un rayonnement Beta provenant de l'eau tritiée.

Le but de l'invention est de proposer un séparateur pour un électrolyseur acide de l'eau qui résiste mieux au rayonnement Beta de l'eau hautement tritiée. Un autre but de l'invention est de proposer un procédé de fabrication d'un tel séparateur.

Conformément à l'invention, le séparateur, qui est constitué d'un support et d'une imprégnation de ce support, est caractérisé en ce que ledit support est un corps céramique microporeux et que le matériau d'imprégnation est de l'acide polyantimonique $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Le procédé de fabrication d'un tel séparateur est caractérisé en ce que le corps céramique est d'abord plongé dans une solution de chlorure d'antimoine SbCl_3 dans 1,2-dichloréthane, qu'ensuite on sèche le corps dans de l'air sec et on le met dans de l'eau pour convertir le chlorure d'antimoine en acide polyantimonique.

En ce qui concerne des exemples préférés de mise en oeuvre de l'invention, référence est faite aux sous-revendications.

L'invention sera décrite ci-après plus en détail à l'aide de quelques exemples.

Exemple 1

On prépare un support en alumine d'une épaisseur de 3,05 mm. Le taux de rétention de l'eau d'un tel support est de 19,75% (poids de l'eau absorbée/poids total de l'échantillon).

Ce support est traité par une solution de la composition suivante:

10 ml 1,2-dichloréthane

15 g SbCl_3

Le rapport molaire $\text{SbCl}_3/1,2\text{-dichloréthane}$ est de 0,0657/0,127.

Pendant tout le traitement, la température est maintenue constante à 20°C et la durée de traitement est de 24 heures. Après cela, l'échantillon est extrait de cette solution et le solvant est fait disparaître par évaporation pendant 24 heures à température ambiante, 20 minutes dans un four à 60°C et ensuite 48 heures à température ambiante. Puis, l'échantillon est

immergé dans de l'eau distillée à température ambiante pendant 24 heures, puis séché dans un four à vide à une température de 70°C. On obtient ainsi la conversion in situ du chlorure d'antimoine vers l'oxide hydraté correspondant (acide polyantimonique). En pesant l'échantillon, on observe l'augmentation de poids de 18% par rapport au poids initial.

Pour déterminer la rétention de l'eau d'un tel séparateur, on l'introduit dans de l'eau distillée pendant 72 heures et on observe ensuite que le poids a augmenté de 17,4% par rapport au poids de l'échantillon sec. La chute de tension mesurée dans une cellule d'électrolyse dont l'électrolyte est une solution aqueuse d'acide sulfurique à 20% et qui est soumise à une tension continue s'élève à 3,7 $\Omega \text{ cm}^2$ à 40°C et à 3,1 $\Omega \text{ cm}^2$ à 60°C.

Exemple 2

Un support avec les mêmes caractéristiques que celui de l'exemple Nr. 1 est plongé dans une solution de la composition suivante:

10 ml de 1,2-dichloréthane

20 g de SbCl_3

Le rapport molaire $\text{SbCl}_3/1,2\text{-dichloréthane}$ s'élève à 0,0876/0,127.

La méthode d'imprégnation et la conversion du chlorure d'antimoine en acide polyantimonique se font de la même façon que celle décrite pour l'exemple Nr. 1. L'échantillon ainsi obtenu est 15,8% plus lourd que le support initial. La chute de tension mesurée dans une cellule identique à l'exemple 1 est de 2,4 $\Omega \text{ cm}^2$ à 40°C, de 2,1 $\Omega \text{ cm}^2$ à 60°C et de 1,9 $\Omega \text{ cm}^2$ à 80°C. Le taux de rétention d'eau est de 17,3% en poids par rapport à l'échantillon sec.

Exemple 3

Les conditions de fabrication sont les mêmes que pour les exemples précédents sauf pour la solution d'imprégnation dont la composition est la suivante:

10 ml 1,2-dichloréthane

10 g SbCl_3 ,

le rapport molaire étant de 0,0438/0,127.

Le poids de l'échantillon a augmenté de 18,5% par rapport au poids du support seul.

Un tel échantillon présente les caractéristiques suivantes: le taux de rétention d'eau est de 18,4% par rapport à l'échantillon sec. La chute de tension de ce séparateur dans une cellule d'électrolyse telle que définie ci-dessus s'élève à 7,5 $\Omega \text{ cm}^2$, 5, 2 $\Omega \text{ cm}^2$ et 4,0 $\Omega \text{ cm}^2$ à 40°C, 60°C ou 80°C respectivement.

Etant donné que les composants du séparateur selon l'invention sont inorganiques, ce séparateur résiste bien à un rayonnement Beta jusqu'à 30 Curie/cm³, rayonnement qui causerait une destruction rapide d'un séparateur selon l'art antérieur.

Revendications

1. Séparateur pour un électrolyseur acide de l'eau tritiée constitué d'un support et d'une imprégnation de ce support, caractérisé en ce que ledit support est un corps céramique microporeux et que le matériau d'imprégnation est de l'acide polyantimonique $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. 5
2. Séparateur selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau du support est choisi parmi l'alumine, le nitrure de silicium et le carbure de silicium. 10
3. Procédé de fabrication d'un séparateur selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le corps céramique est d'abord plongé dans une solution de chlorure d'antimoine SbCl_3 dans 1,2-dichloréthane, qu'ensuite on sèche le support dans de l'air sec et on le met dans de l'eau pour convertir le chlorure d'antimoine en acide polyantimonique. 15 20
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le corps céramique est plongé dans ladite solution pendant une durée entre 1 heure et 24 heures. 25
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'ensuite le corps est séché pendant plusieurs heures dans de l'air sec ou dans le vide à température ambiante. 30
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'ensuite le corps est chauffé pendant une heure à environ 60°C . 35

Patentansprüche

1. Separator für ein saures Elektrolysegerät zur Elektrolyse von tritiumhaltigem Wasser, bestehend aus einem Trager und dessen Imprägnierung, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger ein keramischer mikroporöser Körper ist und daß das Imprägniermaterial Polyantimonsäure $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ist. 40 45
2. Separator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Material des Tragers aus Aluminiumoxid, Siliziumnitrid und Siliziumkarbid ausgewählt wird. 50
3. Verfahren zur Herstellung eines Separators nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß der keramische Körper zuerst in eine Lösung von Antimonchlorid SbCl_3 in 1,2-Dichloräthan getaucht wird, daß man den Körper 55

dann an trockener Luft trocknen läßt und dann in Wasser bringt, um das Antimonchlorid in Polyantimonsäure umzuwandeln.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der keramische Körper in die Lösung während einer Dauer zwischen einer und 24 Stunden eingetaucht wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Körper während mehrerer Stunden in trockener Luft oder unter Vakuum bei Umgebungstemperatur getrocknet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Körper während einer Stunde auf etwa 60°C erwärmt wird.

Claims

1. A separator of an acid electrolyser for processing tritiated water, said separator being constituted by a support and an impregnation of this support, characterized in that said support is a microporous ceramic body and the impregnation material is polyantimonic acid $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.
2. A separator according to claim 1, characterized in that the support material is chosen from the group composed of aluminum oxide, silicon nitride and silicon carbide.
3. A method of manufacturing a separator according to one of claims 1 and 2, characterized in that the ceramic body is firstly immersed in a solution of antimony chloride SbCl_3 in 1,2-dichlorethane, then the body is dried in dry air and is put into water in order to convert the antimony chloride into polyantimonic acid. 40
4. A method according to claim 3, characterized in that the ceramic body is immersed in said solution during between 1 and 24 hours.
5. A method according to claim 4, characterized in that then the body is dried during several hours in dry air or under vacuum at ambient temperature.
6. A method according to claim 5, characterized in that then the body is heated up to 60°C for about one hour.