

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11)

Numéro de publication:

**0 053 565  
B1**

(12)

## FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45)

Date de publication du fascicule du brevet:  
**21.08.85**

(51)

Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 25 C 3/28, C 25 C 7/06**

(21)

Numéro de dépôt: **81420173.7**

(22)

Date de dépôt: **25.11.81**

(54)

**Nouveau dispositif et procédé pour l'alimentation en TICl4 des cellules d'électrolyse pour la préparation du titane.**

(30)

Priorité: **27.11.80 FR 8025505**

(73)

Titulaire: **PECHINEY, 23, rue Balzac, F-75360 Paris Cedex 03 (FR)**

(43)

Date de publication de la demande:  
**09.06.82 Bulletin 82/23**

(72)

Inventeur: **Armand, Marcel, 2, allée de la Roseaie, F-38240 Meylan (FR)**

(45)

Mention de la délivrance du brevet:  
**21.08.85 Bulletin 85/34**

(74)

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

(84)

Etats contractants désignés:  
**AT DE GB IT SE**

(56)

Documents cités:  
**US - A - 2 760 930  
US - A - 4 219 401**

**EP 0 053 565 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

Le dispositif et le procédé qui font l'objet de l'invention concernent la préparation du titane par électrolyse en bain d'halogénures fondus. Ils concernent plus particulièrement le mode d'alimentation de la cellule en  $TiCl_4$ .

5 Plusieurs publications ont décrit des cellules d'électrolyse permettant la préparation du titane et comportant des dispositifs d'alimentation continu en  $TiCl_4$ .

Les figures ci-après permettront de mieux comprendre les caractéristiques des dispositifs connus et celles du dispositif et du procédé qui font l'objet de l'invention.

Figure 1: cellule d'électrolyse du type connu pour la préparation du titane.

10 Figure 2: dispositif d'alimentation en  $TiCl_4$  suivant l'invention, d'une cellule d'électrolyse pour la préparation du titane.

Dans le brevet FR 2 423 555, est décrite une cellule améliorée pour la préparation par électrolyse de métaux polyvalents et plus particulièrement pour la préparation du titane. Dans cette cellule, un dispositif d'alimentation permet d'introduire de façon continue, au fur et à mesure de l'électrolyse, du tétrachlorure de titane dans un bain d'halogénures alcalins ou alcalinoterreux fondus.

15 La figure 1 représente une telle cellule d'électrolyse du type décrit dans le FR 2 423 55 qui comporte une enveloppe métallique (1) contenant l'électrolyse fondu (2). Une anode (3) est placée à l'intérieur d'un compartiment anodique (4). Un diaphragme (5) sépare ce compartiment du reste de la cellule dans lequel se trouvent les cathodes de dépôt (6) et d'alimentation (7). Comme on le voit, la cathode d'alimentation (7) est de forme tubulaire. Elle est, par exemple, en toile métallique et reliée au pôle négatif d'une source de courant. Cette toile métallique peut être, par exemple, en acier au carbone ou en un autre métal tel que du nickel ou de l'acier inoxydable éventuellement revêtu de cobalt. Une alimentation en  $TiCl_4$  est effectuée à l'intérieur de la cathode d'alimentation (7) au moyen du tube (8) place au voisinage de son axe. Ce tube est isolé par rapport à la cathode. Dans ces conditions, on constate que le  $TiCl_4$  qui sort par l'orifice (9) du tube (8) est réduit au moins partiellement en sous-chlo-

25 rure de titane qui se dissout dans le bain.  
Le mécanisme de réduction de  $TiCl_4$  n'est pas connu avec certitude. Suivant une théorie généralement admise, il se produit une première réaction entre le  $TiCl_4$  gazeux et le  $TiCl_4$  dissous dans le bain:



Puis, au cours d'une deuxième réaction, les ions  $Ti^{3+}$  formés par la réaction (1) diffusent dans l'électrolyte et viennent se réduire à la cathode d'alimentation suivant la réaction:



On voit que, si l'on désire obtenir la transformation de tout le  $TiCl_4$  en  $TiCl_3$ , il faut théoriquement, en admettant un rendement des ampères de 100%, que le courant  $I_1$  qui traverse la cathode d'alimentation, soit égal à:

40 
$$I_1 = 1/2 \frac{q}{1,722} \quad (3)$$

Dans cette relation (3),  $q$  est la masse de  $TiCl_4$  introduite dans l'électrolyte en g/h et  $I_1$  l'intensité du courant en ampères.

45 Dans le même temps, la cathode de dépôt (6) doit être traversée par un courant  $I_2 = I_1$ , afin de recueillir à chaque instant une quantité de titane correspondant à celle qui a été solubilisée. Le courant total  $I$  qui traverse l'anode est tel que:

50 
$$I = I_1 + I_2$$

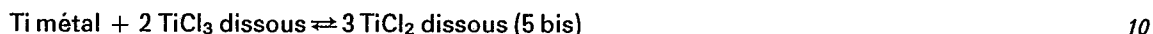
Dans ces conditions, on ne devrait observer aucun dépôt de titane sur la cathode d'alimentation. En fait, l'expérience montre que ce n'est pas le cas. En effet, du titane métallique se dépose sous forme de poudre très fine au voisinage de la cathode. Ce dépôt, qui forme avec l'électrolyte une sorte de boue, perturbe le fonctionnement de la cathode; il est très difficile à extraire de la cellule et correspond à une perte de rendement qui peut être importante.

Deux hypothèses, pratiquement équivalentes, peuvent rendre compte de ce comportement anormal:

60 — 1ère hypothèse: dans les conditions opératoires,  $TiCl_2$  n'est stable qu'en présence d'une certaine quantité de  $TiCl_3$ , sinon il se dismute par déplacement vers la droite de la réaction équilibrée:



- 2ème hypothèse: la réduction de  $\text{Ti}^{3+}$  en  $\text{Ti}^{2+}$  ne s'effectue pas directement à la cathode par la réaction (2), mais par l'intermédiaire des réactions suivantes: 5



c'est-à-dire par la réaction (4) déplacée vers la gauche.

Dans les deux cas, le résultat final est le même: le passage d'une intensité 15

$$I_1 = 1/2 \frac{q}{1,772}$$

ampères aboutit à un dépôt de titane, soit par dismutation d'une partie de  $\text{TiCl}_2$  formé, soit par réduction incomplète du  $\text{TiCl}_3$ , par le titane métal déposé sur la cathode par la réaction (5) conformément à l'équilibre (4). 20

L'objet de l'invention est un dispositif d'alimentation en  $\text{TiCl}_4$  d'une cellule d'électrolyse pour la préparation du titane dans laquelle le couvercle est traversé par un tube qui permet l'introduction du  $\text{TiCl}_4$  et par une cathode d'alimentation formée de deux tiges en acier disposées de part et d'autre du tube reliée au pôle négatif d'une source de courant, isolées électriquement du couvercle, le tube et les tiges plongeant dans l'électrolyte fondu caractérisé en ce que le tube et la cathode sont entourés par un diaphragme isolé électriquement de la cathode. 25

Un autre objet l'invention est un procédé d'alimentation en  $\text{TiCl}_4$  d'une cellule d'électrolyse équipée du dispositif décrit ci-dessus et dans lequel on fait passer dans la cathode d'alimentation un courant d'intensité  $I_1$  tel que le rapport des activités des ions  $\text{Ti}^{3+}$  et  $\text{Ti}^{2+}$  soit le même de part et d'autre du diaphragme. 30

Dans ces conditions, on maintient une chute de potentiel faible mais non nulle dans l'électrolyte qui imprègne le diaphragme.

Pour régler l'intensité de ce courant  $I_1$ , on utilise la valeur de la mesure du potentiel dans l'électrolyte imprégnant le diaphragme ou une variable qui lui est liée. 35

Cette valeur peut être donnée en équipant le dispositif d'alimentation de deux électrodes de mesure placées de part et d'autre du diaphragme.

Grâce à ce dispositif et à ce procédé, on réalise une régulation des teneurs en  $\text{TiCl}_3$  et en  $\text{TiCl}_2$  dissous à la cathode d'alimentation dans des proportions conformes à l'équilibre (4).

La figure 2 représente, à titre d'exemple non limitatif, un dispositif de cathode d'alimentation suivant l'invention. 40

Ce dispositif est placé à l'intérieur d'une cellule (10) pour la préparation par électrolyse de titans à partir d'un électrolyte fondu (11). Cette cellule comporte, comme celle de la figure 1, une anode (12) entourée d'un diaphragme (13) et, au moins, une cathode de dépôt (14): Seul le dispositif d'alimentation suivant l'invention est décrit de façon détaillée. Il comporte un tube (15) qui permet d'introduire le  $\text{TiCl}_4$  qui sort dans l'électrolyte par l'orifice (16). La cathode d'alimentation est constituée de deux tiges en acier (17) et (18) disposées de part et d'autre du tube (15). Elles traversent le couvercle (19) de la cellule à travers des joints isolants et sont reliées au pôle négatif d'une source de courant non représentée. 45

Le diaphragme (20), qui constitue l'un des objets de l'invention, est réalisé en un métal présentant une tenue suffisante vis-à-vis de l'électrolyte dans les conditions de température où l'on opère. On peut faire appel, par exemple, à du nickel non allié, ou à des alliages à base de nickel ou encore à des aciers, de préférence inoxydables. Ce diaphragme est raccordé à la partie supérieure au couvercle (19) de l'électrolyseur au moyen d'une paroi annulaire métallique étanche (21) qui est fixée au couvercle (19) par des joints annulaires isolants et étanches (22) et (23). La paroi annulaire (21) pénètre par sa partie inférieure dans l'électrolyte et fait ainsi obstacle à la circulation des gaz présents au-dessus du niveau de l'électrolyte de part et d'autre du diaphragme (20). Le rôle essentiel de celui-ci est de faire obstacle à la diffusion du  $\text{TiCl}_3$  formé suivant la réaction (2) par action de  $\text{TiCl}_4$  sur  $\text{TiCl}_2$ , en dehors de l'espace délimité par ce diaphragme. De cette façon, la zone de l'électrolyte située au voisinage immédiat des tiges (17) et (18), qui constituent la cathode d'alimentation, s'enrichit en  $\text{TiCl}_3$ , ce qui permet une redissolution très rapide du titane formé au contact de ces tiges par décharge des ions titane bivalents. 50

La structure du diaphragme (20) peut être réalisée, par exemple, sous forme d'une toile métallique telle qu'une toile de nickel, ou d'une feuille obtenue par frittage d'une poudre métallique, par exemple à base d'acier inoxydable, et présentant une porosité résiduelle suffisante. 55

L'expérience a montré qu'un tel diaphragme, réalisé par exemple en toile de nickel et isolé par rapport à la cathode d'alimentation, se comporte comme une électrode indicatrice de la réaction d'oxydo réduction:



Le potentiel de ce diaphragme (20) par rapport à l'électrolyte dans lequel il est plongé, peut se calculer par l'une des deux équations suivantes, en considérant soit le potentiel de la face interne de ce diaphragme par rapport à l'électrolyte (24) qui se trouve à l'intérieur de ce diaphragme, soit le potentiel de la face externe du même diaphragme par rapport à l'électrolyte (25) située à l'extérieur de ce diaphragme.

Le potentiel de la face interne du diaphragme se calcule par la formule bien connue des électrochimistes:

$$15 \quad e_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1^{\text{Ti}^{3+}}}{a_1^{\text{Ti}^{2+}}}. \quad (7)$$

Dans cette formule,  $e_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}}$  représente le potentiel normal pour la réaction (6), et  $a_1^{\text{Ti}^{3+}}$  et  $a_1^{\text{Ti}^{2+}}$  représentent les activités respectives des ions  $\text{Ti}^{2+}$  dans le volume d'électrolyte (24) contenu dans l'espace entouré par le diaphragme (20).

Le potentiel de la face externe du diaphragme (20) se calcule de façon identique par la réaction:

$$25 \quad e_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2^{\text{Ti}^{3+}}}{a_2^{\text{Ti}^{2+}}}. \quad (8)$$

Dans cette formule,  $a_2^{\text{Ti}^{3+}}$  et  $a_2^{\text{Ti}^{2+}}$  représentent les activités respectives des ions  $\text{Ti}^{2+}$  dans l'électrolyte (25) avec lequel se trouve en contact la face externe du diaphragme (20).

Du fait de la présence de Ti métal sur la cathode de dépôt (14), l'électrolyte (25) est en équilibre avec le titane métal conformément à l'équilibre (4) et l'on peut également écrire:

$$35 \quad e_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2^{\text{Ti}^{3+}}}{a_2^{\text{Ti}^{2+}}} = e_{\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}^0} + \frac{RT}{2F} \ln a_2^{\text{Ti}^{2+}}$$

où  $e_{\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}^0}$  représente le potentiel normal de la réduction des ions  $\text{Ti}^{2+}$  à l'état métallique, les autres paramètres de l'équation étant déjà définis plus haut. Cette relation montre que, pour une teneur donnée en titane dissous dans l'électrolyte (25) ce potentiel est déterminé.

La cellule étant avec un courant  $I = I_1 + I_2$ , la cathode d'alimentation avec un courant  $I_1$  et un débit de  $\text{TiCl}_4$ ,  $q = 1,772 \text{ l}$ , la cathode de dépôt avec un courant  $I_2$ , on observe que, suivant l'intensité du courant  $I_1$ , trois situations peuvent se présenter:

- a) l'intensité  $I_1$  est choisie de manière à ce que  $\frac{a_1^{\text{Ti}^{3+}}}{a_1^{\text{Ti}^{2+}}}$  reste constant et conforme à la valeur d'équilibre de la réaction (4) c'est-à-dire égal à  $\frac{a_2^{\text{Ti}^{3+}}}{a_2^{\text{Ti}^{2+}}}$ ; on observe alors une simple réduction des ions  $\text{Ti}^{3+}$  à

l'état  $\text{Ti}^{2+}$  à la cathode d'alimentation à l'exclusion de tout dépôt métallique, les potentiels de part et d'autre du diaphragme restent inchangés et égaux, et un courant électronique égal à  $I_1$  s'établit dans les portions métalliques du diaphragme entraînant la réduction des ions  $\text{Ti}^{2+}$  à l'état métallique sur la face externe du diaphragme et l'oxydation en quantité équivalente des ions  $\text{Ti}^{2+}$  à l'état  $\text{Ti}^{3+}$  sur la face interne; cependant, simultanément, l'alimentation en  $\text{TiCl}_4$  entraîne l'apparition d'un flux d'électrolyte (24) à travers le diaphragme qui entraîne le  $\text{TiCl}_3$  ainsi formé vers la face externe du diaphragme, où il réagit sur le Ti déposé en redonnant du  $\text{TiCl}_2$ .

- b) l'intensité  $I_1$  est choisie à une valeur supérieure à la précédente; un excès de  $\text{TiCl}_2$  est produit à la cathode d'alimentation, une partie de cet excès est réduite directement à l'état métallique sur cette cathode, et le reste se dismute dans l'électrolyte (24) conformément à l'équilibre (4) en donnant naissance à des particules de Ti très fines qui forment avec l'électrolyte une sorte de

boue; le rapport  $\frac{a_1^{\text{Ti}^{3+}}}{a_1^{\text{Ti}^{2+}}}$  reste ainsi inchangé, ainsi que les potentiels de part et d'autre du dia-

phragme. Le courant  $I_1$  passe toujours par voie électronique avec, comme conséquence, le dépôt de titane métallique sur la face externe et formation en quantité équivalente d'ions  $\text{Ti}^{3+}$  sur la face

interne; cependant, le  $TiCl_3$  en excès ainsi formé est à son tour immédiatement réduit à l'état de  $TiCl_2$  par les boues de titane métallique en suspension dans l'électrolyte (24), le flux d'électrolyte (24) traversant le diaphragme ne contient plus alors assez de  $TiCl_3$  pour redissoudre le titane métallique sur la surface externe du diaphragme qui se colmate progressivement.

- c) l'intensité  $I_1$  est choisie à une valeur inférieure à celle qui a été choisie en a): un excès de  $TiCl_3$  non réduit à la cathode reste dissous dans l'électrolyte, et le terme

$$\frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Ti^{3+}}}{a_{Ti^{2+}}}$$

diminue en valeur absolue, une chute de potentiel

$$\frac{RT}{F} \ln \frac{a_1^{Ti^{3+}}}{a_1^{Ti^{2+}}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2^{Ti^{3+}}}{a_2^{Ti^{2+}}}$$

apparaît dans l'électrolyte, imprégnant le diaphragme qui est alors parcouru par un courant ionique, ce qui entraîne une diminution du courant électronique dans les parties métalliques du diaphragme; le dépôt de titane métallique sur la surface externe du diaphragme, qui résulte du passage de ce courant, diminue et ce dépôt est complètement redissous par le flux d'électrolyte (24) traversant le diaphragme par suite de l'alimentation en  $TiCl_4$ , du  $TiCl_3$  en excès diffuse dans le bain (25). Cependant, étant donné l'importance du volume du bain (25) par rapport à celui du bain (24), la présence de ce  $TiCl_3$  en excès ne modifie pas sensiblement le potentiel de la face externe du diaphragme, mais il vient se réduire au contact de la cathode de dépôt, ce qui diminue le rendement de la cellule.

En définitive, c'est le cas n° 1 qui répond aux meilleures conditions de fonctionnement de la cellule, la solution, et c'est là l'objet de l'invention, consiste à régler le courant  $I_1$  de façon à ce qu'il existe une chute de potentiel aussi faible que possible, mais non nulle, dans le bain imprégnant le diaphragme. La porosité de celui-ci n'est pas critique. Elle doit être suffisamment grande pour ne pas freiner exagérément le flux d'électrolyte qui traverse le diaphragme. Elle doit être suffisamment faible pour permettre la détection facile d'une chute de potentiel dans l'électrolyte imprégnant le diaphragme.

La mesure exacte de cette chute de potentiel est relativement difficile à réaliser. Il est par contre possible de mesurer une valeur très proche de cette différence de potentiel en disposant de part et d'autre du diaphragme, mais sans contact avec celui-ci, deux électrodes de références, par exemple des électrodes sensibles aux ions chlorés (26) et (27) telles que des électrodes  $Ag/AgCl$  plongées dans l'électrolyte: les extrémités de ces électrodes traversent le couvercle de la cellule par des joints isolants et sont reliées à un moyen de mesure de la différence de potentiel qui servira à piloter le courant  $I_1$  ou ce qui revient au même, le rapport  $I_2/I_1$ .

D'autres méthodes mesure de centre différence de potentiel peuvent être utilisées pour la réalisation du dispositif ou du procédé suivant l'invention, qui ne sortent pas du domaine de l'invention.

## Revendications

1. Dispositif d'alimentation en  $TiCl_4$  d'une cellule (10) d'électrolyse pour la préparation du titane dans laquelle le couvercle (19) est traversé par un tube (15) qui permet l'introduction du  $TiCl_4$  et par une cathode d'alimentation formée de deux tiges en acier (17) et (18) disposées de part et d'autre du tube (15) reliée au pôle négatif d'une source de courant isolées électriquement du couvercle, le tube (15) et les tiges (17) et (18) plongeant dans l'électrolyte fondu (11) caractérisé en ce que le tube et la cathode sont entourés par un diaphragme (20) isolé électriquement de la cathode.

2. Procédé d'alimentation en  $TiCl_4$  d'une cellule d'électrolyse pour la préparation du titane équipée du dispositif suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on fait passer dans la cathode d'alimentation un courant d'intensité  $I_1$  tel que le rapport des activités des ions  $Ti^{3+}$  et  $Ti^{2+}$  soit le même de part et d'autre du diaphragme (20).

3. Procédé suivant la revendication 2 caractérisé en ce qu'on utilise la valeur de la mesure de potentiel dans l'électrolyte imprégnant le diaphragme ou d'une variable qui lui est liée pour régler l'intensité du courant qui passe dans la cathode.

4. Procédé suivant la revendication 2 dans lequel le dispositif d'alimentation est équipé de deux électrodes de mesures (26) et (27) placées de part et d'autre du diaphragme caractérisé en ce qu'on utilise la valeur de la mesure de la différence de potentiel entre lesdites électrodes pour régler l'intensité du courant qui passe dans la cathode.

**Patentansprüche**

1. Vorrichtung zum Zuführen von  $TiCl_4$  in eine Elektrolysezelle zur Titanherstellung, bei der eine Abdeckung (19) von einem Rohr (15) zur Zufuhr von  $TiCl_4$  und einer aus zwei Stahlstäben (17, 18) bestehenden Speisekathode durchquert wird, wobei die Stahlstäbe zu beiden Seiten des Rohrs (15) angeordnet und an die negative Klemme einer von der Abdeckung elektrisch isolierten Stromquelle angeschlossen sind und das Rohr (15) und die Stäbe (17, 18) in den geschmolzenen Elektrolyten (11) eintauchen, dadurch gekennzeichnet, daß das Rohr und die Kathode von einem elektrisch gegenüber der Kathode isolierten Diaphragma (20) umschlossen sind.
2. Verfahren zum Zuführen von  $TiCl_4$  in eine mit der Vorrichtung nach Anspruch 1 ausgerüstete Elektrolysezelle zur Herstellung von Titan, dadurch gekennzeichnet, daß man durch die Speisekathode einen Strom mit einer Stromstärke  $I_1$  schickt, derart daß das Verhältnis der Ionenaktivitäten von  $Ti^{3+}$  und  $Ti^{2+}$  auf beiden Seiten des Diaphragmas (20) das gleiche ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß zum Regeln des die Kathode durchfließenden Stroms der im das Diaphragma durchtränkten Elektrolyten gemessene Potentialwert oder eine davon abhängige Variable verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem die Zuführungsvorrichtung mit zwei zu beiden Seiten des Diaphragmas angeordneten Meßelektroden (26, 27) versehen ist, dadurch gekennzeichnet, daß zum Regeln des die Kathode durchfließenden Stroms der Meßwert der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden verwendet wird.

**Claims**

1. Device for supplying an electrolytic cell (10) with  $TiCl_4$  for the preparation of titanium in which the cover (19) is traversed by a tube (15) which allows introduction of the  $TiCl_4$  and by a supply cathode formed by two steel rods (17) and (18) arranged on either side of the tube (15), the cathode being connected to the negative pole of a source of current and the steel rods being electrically insulated from the lid, the tube (15) and the rods (17) and (18) dipping into the molten electrolyte (11), characterised in that the tube and the cathode are surrounded by a diaphragm (20) which is electrically insulated from the cathode.
2. Process for supplying an electrolytic cell with  $TiCl_4$  for the preparation of titanium, equipped with the device according to claim 1, characterised in that a current of intensity  $I_1$  is passed into the supply cathode in such a way that the ratio of the activities of the ions  $Ti^{3+}$  and  $Ti^{2+}$  is the same on either side of the diaphragm (20).
3. Process according to claim 2, characterised in that the value of the potential measured in the electrolyte impregnating the diaphragm or of a variable connected thereto is used for regulating the intensity of the current passing into the cathode.
4. Process according to claim 2, in which the supply device is equipped with two measuring electrodes (26) and (27) placed on either side of the diaphragm, characterised in that the value of the potential difference measured between the said electrodes is used for regulating the intensity of the current passing into the cathode.

fig.1

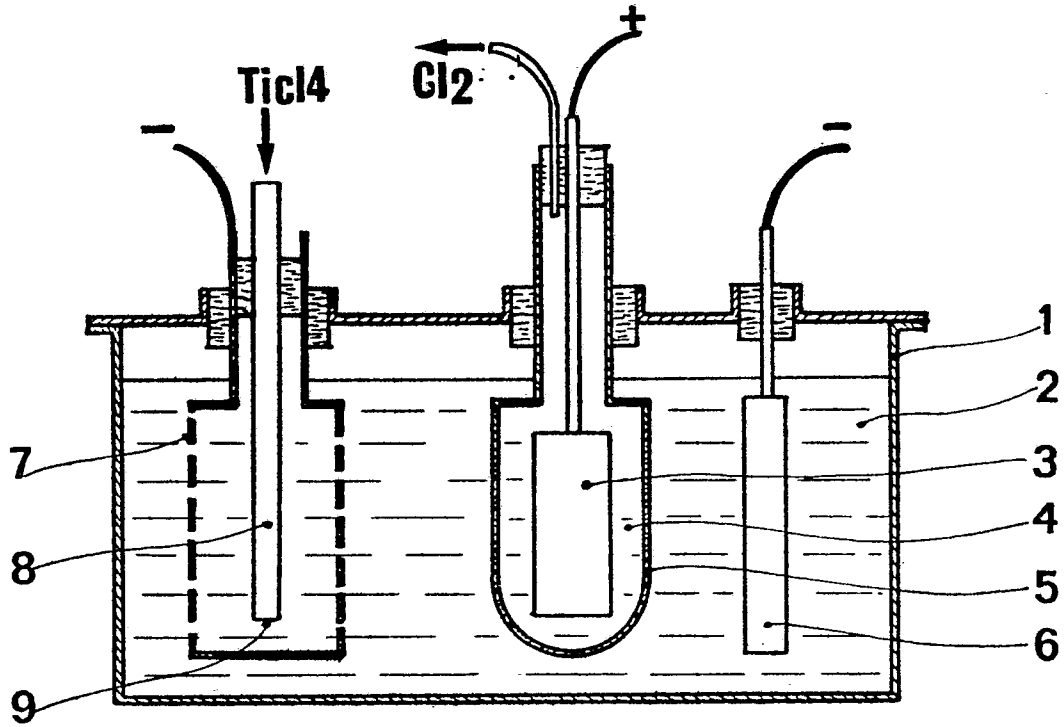


fig.2

