

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

**0 053 566**  
**A1**

(12)

# DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 81420174.5

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 25 C 3/28**

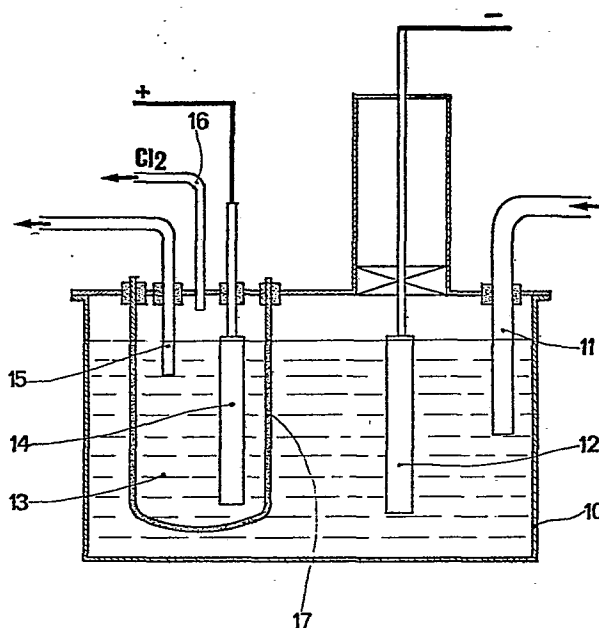
(22) Date de dépôt: 25.11.81

(30) Priorité: 27.11.80 FR 8025506

(71) Demandeur: **PECHINEY UGINE KUHLMANN**, 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 Roseraie, F-38240 Meylan (FR)(84) Etats contractants désignés: **AT DE GB IT SE**(74) Mandataire: **Givord, Jean-Pierre et al, PECHINEY UGINE KUHLMANN** 28, rue de Bonnel, F-69433 Lyon Cedex 3 (FR)(54) **Procédé amélioré de préparation de titane par électrolyse.**

(57) Le procédé qui fait l'objet de l'invention concerne la préparation du titane par électrolyse à partir d'un bain d'halogénures fondus.

Il consiste à effectuer une réduction partielle du  $\text{TiCl}_4$  utilisé comme matière de départ dans un réacteur séparé puis à alimenter directement en (11) l'électrolyseur (10) au moyen d'halogénures de titane de valence inférieure à 3. La réduction partielle du  $\text{TiCl}_4$  est effectuée par du titane divisé ou par un autre métal que Na.



**EP 0 053 566 A1**

PROCEDE AMELIORE DE PREPARATION DE TITANE  
PAR ELECTROLYSE

Le procédé qui fait l'objet de l'invention, concerne la préparation du titane par électrolyse d'halogénures fondus. Il concerne plus particulièrement l'électrolyse du titane dissous dans un électrolyte à base de chlorures en utilisant, comme matière de départ, le tétrachlorure de titane.

On connaît déjà différents travaux décrivant la préparation du titane à partir de  $TiCl_4$  par électrolyse de chlorures.

10 C'est ainsi que le rapport RI 7648 de USBM, publié en 1972, décrit une cellule d'électrolyse permettant l'élaboration de Ti par un tel procédé. Les figures ci-après permettent de mieux comprendre le procédé décrit dans ce rapport et le procédé amélioré qui fait l'objet de l'invention.

15 Figure 1 : cellule d'électrolyse pour la mise en oeuvre du procédé décrit dans le rapport RI 7648 de l'USBM.

Figure 2 : cellule d'électrolyse pour la mise en oeuvre du procédé suivant l'invention.

20 La cellule d'électrolyse représentée à la figure 1 comporte un récipient (1) chauffé de l'extérieur vers  $520^{\circ}C$  qui contient un électrolyte (2) fondu, à base d'un mélange  $LiCl$   $KCl$ , dans lequel on dissout 8 à 12 % de  $TiCl_2$ .

25 Une anode (3) entourée d'un diaphragme poreux (4) est reliée au pôle positif et une cathode de dépôt (5) au pôle négatif. Pour maintenir la concentration de l'électrolyte en  $Ti^{++}$  au niveau souhaité, il est nécessaire d'introduire dans l'électrolyte, de façon continue ou discontinue, du  $TiCl_4$  pour remplacer le titane fixé à la cathode.

30

Cette introduction est effectuée au moyen d'une cathode d'alimentation (6) qui comporte un tube d'arrivée de  $TiCl_4$  (7) dont l'extrémité perforée (8) est plongée dans l'électrolyte. Le courant d'électrolyse  $I$ , qui traverse l'électrolyte à partir de l'anode, se divise en deux parts : un courant  $I_1$

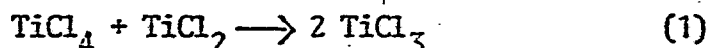
35 qui traverse la cathode d'alimentation (6) et un courant  $I_2$  qui traverse

la cathode de dépôt. En effet, pour que l'électrolyse s'effectue dans des conditions satisfaisantes, le titane doit être présent dans l'électrolyte sous la forme bivalente. Il est donc nécessaire de réduire à une valence voisine de 2 le titane qui est introduit à la valence 4 sous forme de  $\text{TiCl}_4$ . Ce résultat est atteint lorsque le débit de  $\text{TiCl}_4$  et l'intensité du courant  $I_1$ , qui traverse la cathode d'alimentation, sont ajustés convenablement. Avec un rendement des ampères de 100 %, il faut théoriquement que le débit de  $\text{TiCl}_4$  en g/h soit égal à  $I$  (ampère)  $\times 1,772$ . Le courant  $I_1$  devrait alors être égal à  $1/2$  de  $I$ . L'expérience a montré que le fonctionnement de la cathode d'alimentation est assez délicat. Il est difficile d'assurer un débit régulier de  $\text{TiCl}_4$  et les risques de bouchage de la canalisation d'arrivée par l'électrolyte ne sont pas négligeables.

De même, le barbotage du  $\text{TiCl}_4$  dans l'électrolyte provoque une agitation souvent violente qui perturbe l'électrolyse.

Les études théoriques ont montré que le phénomène de réduction du  $\text{TiCl}_4$  en  $\text{TiCl}_2$ , au niveau de la cathode d'alimentation, est complexe. Il peut être décrit de façon simplifiée par les réactions suivantes :

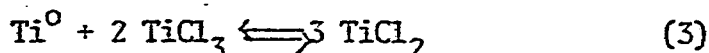
20 tout d'abord, le  $\text{TiCl}_4$  introduit réagit sur le  $\text{TiCl}_2$  dissous dans l'électrolyte suivant la réaction :



Au niveau de la cathode d'alimentation, grâce au courant  $I_1$ , des ions  $\text{Ti}^{2+}$  se déchargent :

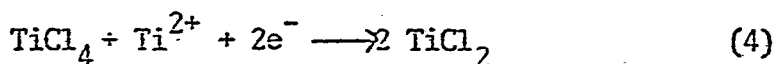
25  $\text{Ti}^{2+} + 2 e^- \longrightarrow \text{Ti}^0 \quad (2)$

Le Ti formé réagit à son tour avec le  $\text{TiCl}_3$  dissous dans l'électrolyte suivant la réaction d'équilibre :



Au total, la réaction peut être représentée globalement de la façon suivante :

30



On voit que l'une des difficultés est due au fait que la réaction (1) et la réaction (3) peuvent très bien se produire en des points différents de l'électrolyte, en particulier si celui-ci est fortement agité par l'introduction du  $\text{TiCl}_4$ . On pourra alors observer, d'une part, en certains points de la cathode d'alimentation, des dépôts de Ti plus ou moins importants, en même temps que la teneur en  $\text{TiCl}_3$  de l'électrolyte s'accroît,

35

ce qui pourra être une cause de redissolution du titane au niveau de la cathode de dépôt.

De plus, la réaction (3) étant une réaction d'équilibre, l'alimentation 5 de la cathode avec un courant  $I_1 = \frac{I}{2}$ , conduit normalement à un dépôt de Ti.

On a donc recherché la possibilité de simplifier de façon très importante la conception des électrolyseurs pour la préparation du titane afin de 10 permettre un fonctionnement stable de ceux-ci.

On a recherché, en particulier, la possibilité d'éviter les perturbations causées par les mouvements des bains dûs à l'introduction de  $TiCl_4$  liquide ou gazeux. On a cherché aussi à éviter les variations de concentration 15 et de valence du titane dissous dans le bain.

Le procédé suivant l'invention concerne l'élaboration par électrolyse du titane dissous sous forme d'halogénure dans un électrolyte à base d'au moins un halogénure alcalin ou alcalinoterreux. Il est caractérisé par 20 l'utilisation d'un dispositif d'alimentation qui permet d'introduire dans la zone cathodique de la cellule d'électrolyse le titane sous la forme d'un halogénure ou d'un mélange d'halogénures de valence moyenne inférieure à 3. Suivant un mode préférentiel de mise en oeuvre de l'invention, les halogénures de titane sont des chlorures de titane obtenus par réduction partielle de  $TiCl_4$ . On peut utiliser comme réducteur un métal alcalin 25 ou alcalinoterreux, ou des alliages de ces métaux ou encore du titane ou un alliage de titane.

Cette réduction de  $TiCl_4$  au niveau de valence désiré est effectuée au 30 moyen du réducteur choisi dans une installation séparée. Le ou les chlorures de titane de valence moyenne inférieure à 3 sont le plus souvent obtenus en solution dans un halogénure ou mélange d'halogénures alcalins ou alcalinoterreux fondus. Ce mélange fondu ainsi réalisé est introduit progressivement dans le compartiment cathodique de l'électrolyseur au fur et 35 à mesure des besoins. Simultanément une quantité correspondante d'électrolyte appauvri en halogénures de titane est extraite du compartiment anodique.



La figure 2 représente de façon schématique une cellule d'électrolyse (10) pour l'élaboration du titane, dans laquelle on met en oeuvre le procédé suivant l'invention. Cette cellule est chauffée de l'extérieur par un moyen non représenté. On voit que le dispositif relativement complexe de cathode d'alimentation décrit plus haut est ici remplacé par un simple tube d'alimentation (11) qui permet d'introduire le mélange d'halogénures fondus contenant du titane, sous forme d'ions de valence moyenne inférieure à 3, dans le compartiment cathodique. Ce tube est raccordé à une installation non représentée dans laquelle est effectuée la réduction partielle de  $TiCl_4$ . La cellule comporte, par ailleurs, une cathode de dépôt (12) sur laquelle se dépose le titane. Dans le compartiment anodique (13) on observe, à côté de l'anode (14), un tube de soutirage (15) qui permet d'extraire de la cellule des quantités d'électrolyte équivalentes à celles qui sont introduites par le tube (11). Un tube (16) permet le dégagement du chlore formé à l'anode.

Grâce au diaphragme (17), l'électrolyte ainsi soutiré ne contient que très peu de titane en solution.

De nombreux modes de mise en oeuvre du procédé suivant l'invention peuvent être envisagés. On peut, en particulier, faire appel à différentes méthodes pour réduire le tétrachlorure de titane.

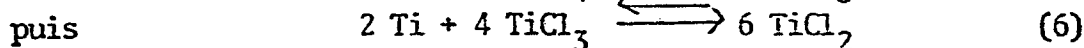
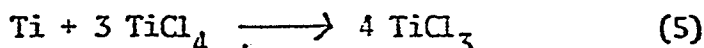
Les exemples suivants décrivent de façon non limitative deux modes de mise en oeuvre particulièrement avantageux.

#### EXEMPLE 1 :

Une première méthode de réduction du tétrachlorure de titane consiste à effectuer celle-ci au moyen de titane métallique. Une telle opération se justifie particulièrement bien dans le cas où on dispose de déchets de titane ou d'alliages à base de titane, à l'état divisé, tels que des tournures, chutes de tôles, etc... On peut utiliser aussi comme réducteur de l'éponge de titane et, en particulier, de l'éponge ne présentant pas un degré de pureté suffisant pour son utilisation directe. Enfin, on peut utiliser également du titane électrolytique auquel sa structure cristalline, en général assez lâche, confère une grande réactivité.

On réalise les réactions suivantes :



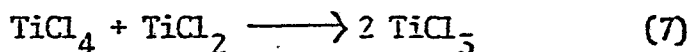


On opère, en général, dans un réacteur en acier dans lequel on place les déchets de titane. Après chauffage à la température convenable en atmosphère neutre, on introduit progressivement le  $\text{TiCl}_4$ . Il est, en général, souhaitable d'introduire dans le réacteur une certaine quantité d'électrolyte provenant de préférence du compartiment anodique de l'électrolyseur, de façon à dissoudre les sous-chlorures de titane formés. En effet, l'introduction de ces sous-chlorures de titane à l'état solide dans le

10 compartiment cathodique de l'électrolyseur présenterait de plus grandes difficultés que leur introduction sous forme d'un mélange de sels fondus. Dans le cas, par exemple, d'une électrolyse en milieu  $\text{LiCl-KCl}$ , on introduit dans le réacteur une quantité dudit électrolyte prélevée dans le compartiment anodique de l'électrolyseur telle que, après réduction de

15  $\text{TiCl}_4$  par le titane, la teneur du mélange de sels fondus en sous-chlorures de titane soit de l'ordre de 8 à 12 %. Comme la réaction 6 est équilibrée, il n'est pas possible d'aboutir à une réduction complète de  $\text{TiCl}_3$  en  $\text{TiCl}_2$ . Par ailleurs, on doit aussi remarquer que, pendant l'introduction de  $\text{TiCl}_4$  dans le réacteur, il peut y avoir réaction directe de

20  $\text{TiCl}_4$  sur  $\text{TiCl}_2$  :



On obtiendra donc, en général, une valence moyenne du titane en solution comprise entre 3 et 2. Cette valence sera d'autant plus proche de celle

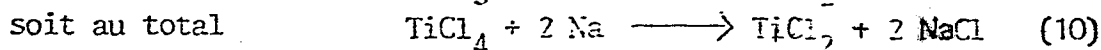
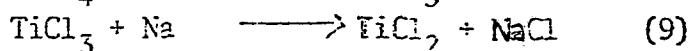
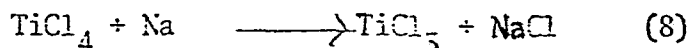
25 correspondant à l'équilibre 6 que l'excès de titane sera grand par rapport au  $\text{TiCl}_4$  introduit et que la surface spécifique de ce titane sera importante. Pour cette dernière raison, on donnera la préférence à l'utilisation de titane sous forme de copeaux ou tournures fines, d'éponge ou mieux encore de cristaux de titane électrolytique. Le mélange de sels

30 ainsi préparé est finalement introduit dans l'électrolyseur par la canalisation (11).

#### EXEMPLE 2 :

Une deuxième méthode consiste à effectuer cette réduction par le sodium.

35 Il est connu, en effet, qu'on peut réduire le  $\text{TiCl}_4$  par Na suivant les réactions suivantes :



On pourra observer aussi, comme dans le cas de la réduction de  $\text{TiCl}_4$  par Ti, la réaction (7).

Ces réactions sont effectuées, par exemple, dans un réacteur en acier dans lequel on fond le sodium à l'abri de l'air, en présence d'un gaz inerte tel que de l'argon, et à l'intérieur duquel on introduit progressivement le  $\text{TiCl}_4$  dans la proportion voulue. Le mélange de sels obtenu est ensuite transféré à l'état liquide dans la cellule d'électrolyse au moyen du tube d'alimentation (11). On voit que, dans le cas de l'utilisation du sodium comme réducteur du  $\text{TiCl}_4$ , il est souhaitable d'utiliser comme électrolyte, uniquement un mélange de chlorure de sodium et de sous-chlorures de titane.

On peut alors utiliser le chlorure de sodium qui est soutiré du compartiment anodique pour élaborer à nouveau du sodium par électrolyse suivant le procédé habituel.

On peut aussi, dans certains cas, soutirer du compartiment anodique, une quantité supplémentaire de chlorure de sodium qui sera utilisée pour diluer le mélange de sels préparé suivant la réaction (7), afin d'obtenir un mélange de sels dans lequel la teneur en sous-chlorures de titane soit plus proche de celle du catolyte dans lequel ce mélange sera transféré par la canalisation (11).

Il y a intérêt à effectuer dans tous les cas, de façon continue ou semi-continue, les opérations d'introduction d'électrolyte dans le compartiment cathodique et de soutirage d'électrolyte dans le compartiment anodique pour éviter les à-coups.

On peut, pour cela, effectuer, de façon également continue, la réduction du  $\text{TiCl}_4$  par Ti ou Na.

Par ailleurs, d'autres réducteurs peuvent être envisagés pour la préparation des sous-chlorures de titane. On peut, en particulier, faire appel à d'autres métaux alcalins ou alcalinoterreux. On peut aussi, éventuellement, utiliser comme réducteurs des alliages de métaux alcalins ou alcalinoterreux tels que des alliages NaK ou LiK ou d'autres.

REVENDEICATIONS

1°/ - Procédé d'élaboration de titane par électrolyse dans lequel le titane est dissous sous forme d'halogénure dans un électrolyte à base d'au moins un halogénure alcalin ou alcalinoterreux, et dans lequel un dispositif d'alimentation permet d'introduire dans la zone cathodique  
5 de la cellule d'électrolyse le titane sous forme d'halogénure de valence moyenne inférieure à 3, caractérisé en ce que l'halogénure de titane de valence inférieure à 3 est préparé par réduction de  $TiCl_4$  par un ou  
10 plusieurs métaux alcalins, alcalinoterreux, ou leurs alliages.

10 2°/ - Procédé d'élaboration de titane par électrolyse dans lequel le titane est dissous sous forme d'halogénure dans un électrolyte à base d'au moins un halogénure alcalin ou alcalinoterreux, et dans lequel un  
15 dispositif d'alimentation permet d'introduire dans la zone cathodique de la cellule d'électrolyse le titane sous forme d'halogénure de valence moyenne inférieure à 3, caractérisé en ce que l'halogénure de titane de valence inférieure à 3 est préparé par réduction de  $TiCl_4$  par un ou  
20 plusieurs métaux alcalins, alcalinoterreux, ou leurs alliages, ou par le titane ou un alliage à base de titane et en ce qu'on soutire de la zone anodique une quantité d'électrolyte fondu équivalente à celle introduite dans la zone cathodique.

1 - 2

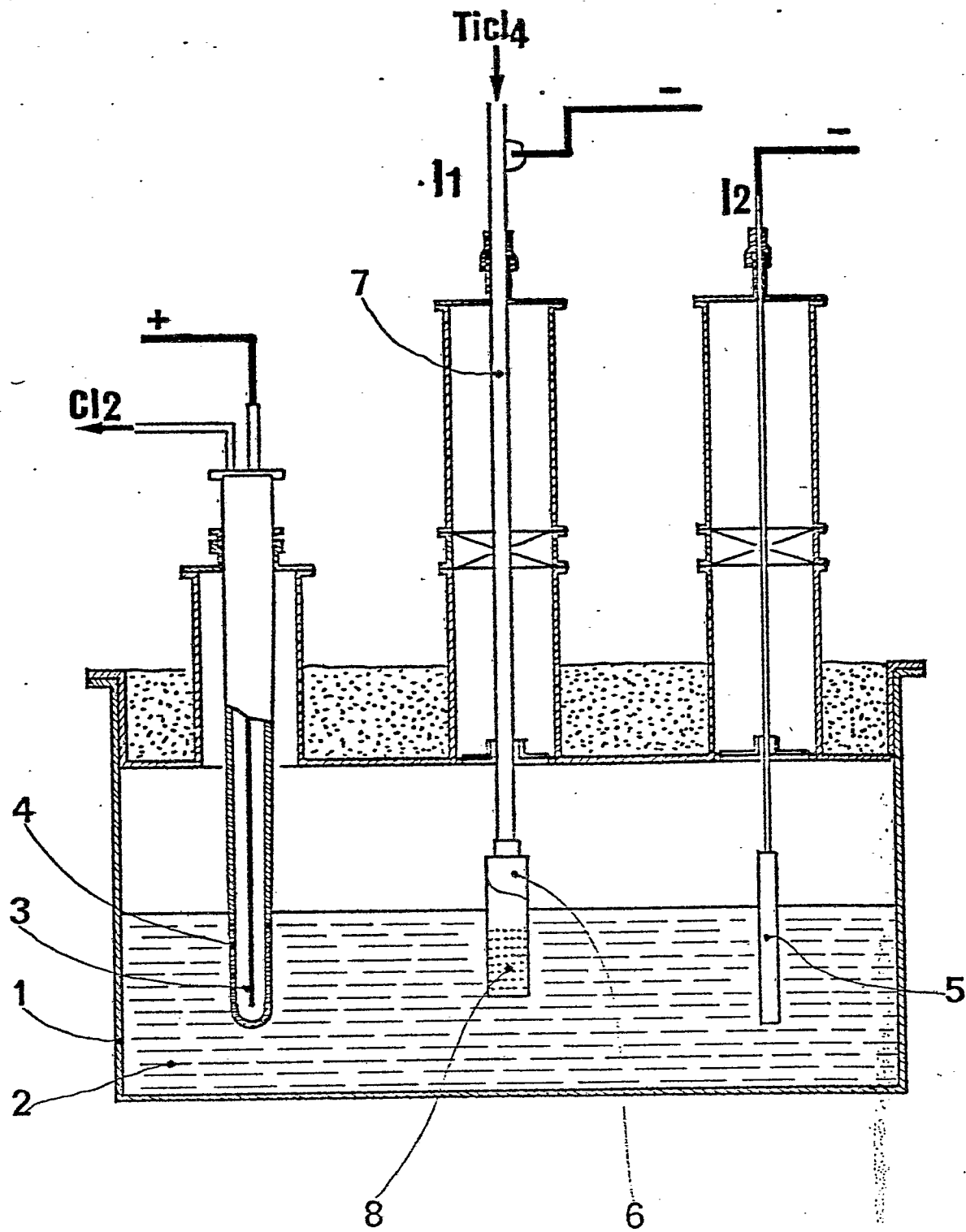


fig.1

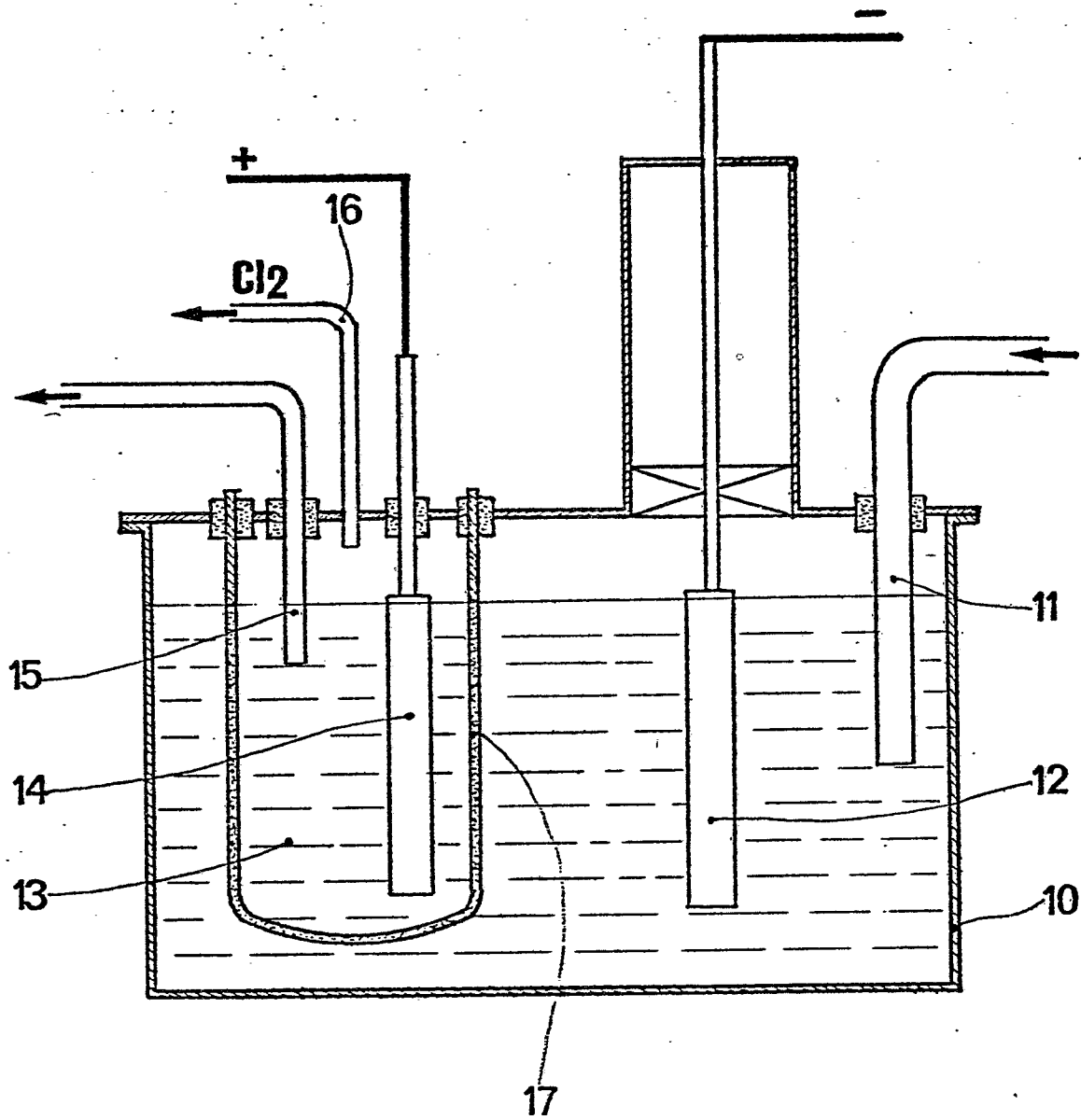


fig. 2



0053566

Numéro de la demande

EP 81 42 0174