

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: 87400417.9

⑤① Int. Cl.⁴: **C 22 B 5/04**

㉒ Date de dépôt: 25.02.87

C 22 B 34/10, C 22 B 34/20,
C 22 B 59/00

③⑩ Priorité: 28.02.86 FR 8602792

④③ Date de publication de la demande:
09.09.87 Bulletin 87/37

⑥④ Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

⑦① Demandeur: Rhone-Poulenc Chimie
25 quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cédex (FR)

⑦② Inventeur: Seon, François
170, avenue du Président Wilson
F-93100 Montreuil (FR)

Nataf, Philippe
Tours de Mars 35, quai de Grenelle
F-75015 Paris (FR)

⑦④ Mandataire: Dubruc, Philippe et al
RHONE-POULENC INTERSERVICES Service Brevets
Chimie 25, quai Paul-Doumer
F-92408 Courbevoie Cédex (FR)

⑤④ Procédé de préparation par lithiothermie de poudres métalliques.

⑤⑦ La présente invention concerne un procédé de fabrication de métaux, notamment de titane, en poudre par lithiothermie.

Ce procédé est caractérisé en ce que l'on met en contact un sel de métal recherché avec un mélange liquide comprenant du lithium maintenu en dispersion dans un bain de sels fondus.

Description

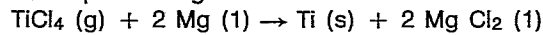
PROCEDE DE PREPARATION PAR LITHIOTHERMIE DE POUDRES METALLIQUES

La présente invention concerne un procédé de fabrication de métaux en poudre par métallothermie. Elle concerne plus particulièrement un procédé de fabrication par lithiothermie de métaux des groupes IV B ou V B de la Table périodique des éléments ou de métaux de la classe des Lanthanides.

Ce procédé peut être notamment appliqué avantageusement à la fabrication d'un titane de haute pureté sous forme de poudre.

On connaît depuis longtemps des procédés de fabrication du titane, du zirconium ou des terres rares par réduction de leur chlorure par un réducteur puissant tel que le magnésium, le sodium ou le calcium.

Dans le cadre du procédé KROLL par exemple, on procède à une réduction chimique du tétrachlorure de titane par le magnésium vers 1000 °C selon la réaction :



Cette opération a lieu en discontinu dans un réacteur en acier et sous atmosphère inerte (hélium ou argon). Le titane métallique est alors libéré sous forme d'éponge noyée dans MgCl_2 fondu. Cette éponge contient environ 30% de son poids en impuretés, notamment en magnésium et chlorure de magnésium entraînées lors de la précipitation de l'éponge. Pour obtenir un métal très pur, on est alors obligé de procéder à une distillation sous vide très poussée du magnésium et de son chlorure, opération longue, délicate et coûteuse en énergie. L'éponge purifiée est ensuite séchée puis broyée pour obtenir une poudre de titane.

On connaît également un procédé similaire au précédent mais dans lequel on utilise le sodium à la place du magnésium dans l'étape de réduction chimique de TiCl_4 (Procédé HUNTER). Dans ce cas, l'éponge de titane se forme au centre du réacteur et la masse réactionnelle solidifiée est brisée par explosifs, concassée, purifiée puis séchée sous courant d'azote chaud.

On a aussi proposé dans le brevet U.S. 2 913 332 d'utiliser le lithium comme agent réducteur dans le cadre de la fabrication du titane.

Dans ce procédé, du tétrachlorure de titane liquide est versé sur une nappe de lithium fondu surnageant sur un bain de sels fondus. L'avantage d'un tel procédé par rapport à ceux précédemment décrits réside dans le fait que l'on peut travailler dans des domaines de températures beaucoup moins élevées, de l'ordre de 500°C, ce qui permet d'une part de minimiser la pollution du métal par les matériaux de réacteur, et d'autre part d'utiliser une technologie plus simple et donc moins onéreuse.

Mais le problème est que, dans ce cas encore, le titane obtenu se présente sous forme d'éponge renfermant des impuretés, telles que le lithium et son chlorure, entraînées lors de la précipitation des éponges dans le bain de sels fondus.

Dans tous le cas, on remarque donc que ces procédés présentent de désavantage certain de produire des éponges métalliques difficiles à purifier. Outre ces opérations coûteuses et délicates de purification, notamment par distillation sous vide, ces procédés exigent une étape supplémentaire de broyage pour obtenir les métaux désirés sous forme de poudre.

C'est donc l'objet de la présente invention de proposer un procédé de fabrication directe de métaux essentiellement sous forme de poudre permettant d'une part d'éviter une étape ultérieure de broyage et d'autre part d'effectuer une purification du métal obtenu de manière beaucoup plus aisée et économique.

Un autre objet de l'invention est de proposer un procédé de fabrication continu de ces métaux, dans lequel les rendements sont améliorés et des économies sont réalisées notamment grâce à la facilité de purification du produit.

Dans ce but, la Demanderesse a mis au point un procédé de fabrication d'un métal appartenant aux groupes IV B ou V B de la Table périodique des éléments ou à la classe des Lanthanides par réduction d'un sel de ce métal par du lithium qui est caractérisé en ce que l'on met en contact le sel précité avec un mélange liquide comprenant du lithium maintenu en dispersion dans un bain de sels fondus.

De façon surprenante, ce procédé permet d'obtenir avec un bon rendement un métal directement et essentiellement sous forme de poudre, cette poudre se révélant facile à purifier.

La présente invention et les avantages qu'elle procure seront mieux compris à la lecture de la description qui va suivre et d'exemples concrets, mais non limitatifs, de mise en oeuvre du procédé.

Dans la suite de l'exposé, les expressions "métal à obtenir" ou "métal à réduire" devront s'entendre comme se rapportant à un métal quelconque choisi dans le groupe IVB ou VB de la Table périodique ou dans le groupe des Lanthanides.

Le procédé de l'invention s'applique particulièrement bien au cas du titane.

Le métal à obtenir se présente donc au départ sous la forme d'un de ses sels.

Dans la pratique, on travaillera à partir d'un halogénure, bien que tout autre sel envisageable pour l'homme de l'art puisse convenir dans le présent procédé. Dans le cas particulier du titane, on pourra notamment travailler directement avec du tétrachlorure ou du tétrabromure de titane, obtenus respectivement par carbochloruration et carbobromuration vers 1000°C du rutile TiO_2 . On préférera toutefois opérer avec le tétrachlorure de titane TiCl_4 .

De même, pour le néodyme, on pourra avantageusement travailler avec du trichlorure de néodyme.

D'une manière plus générale, pour tous les métaux concernés, un mode préféré de réalisation de l'invention consistera à opérer avec les chlorures de ces métaux.

Les bains de sels fondus utilisés dans la présente invention consistent de préférence en des mélanges d'halogénures choisis parmi le groupe des halogénures de métaux alcalins ou de métaux alcalino-terreux. Il pourra s'agir de mélanges binaires ou de mélanges ternaires. Comme mélanges binaires utilisables, on peut citer LiCl et KCl, LiCl et CsCl, LiCl et RbCl, LiBr et KBr, LiBr et CsBr, LiBr et NaBr, LiBr et SrBr₂, LiI et CsI.

Comme mélanges ternaires utilisables, on peut citer les mélanges contenant, en plus du chlorure de lithium ou du chlorure de potassium, un chlorure choisi parmi les chlorures de sodium, de rubidium, de strontium, de magnésium, de calcium et de baryum. On peut enfin citer les ternaires LiCl-NaCl-CsCl, LiCl-NaCl-RbCl et LiCl-KCl-KF.

Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, on travaillera avec la composition eutectique du mélange, ceci afin de diminuer au maximum la température de fusion du bain. Encore plus préférentiellement, on prendra le mélange eutectique LiCl - KCl.

De préférence on choisira des bains et des conditions opératoires tels que la température du bain de sels sera comprise entre 400 et 550°C, de préférence voisine de 500°C.

Le lithium fondu nécessaire à la réduction du sel métallique pourra notamment être avantageusement fabriqué selon le procédé tel que décrit dans la demande française FR 2560 221. Ce procédé présente en effet l'avantage d'opérer en continu l'électrolyse du chlorure de lithium dans un mélange de sels fondus, par exemple le binaire KCl-LiCl, ce par quoi on obtient de manière continue une nappe liquide de lithium fondu surnageant sur ledit bain de sels.

Conformément à la présente invention, il est nécessaire d'utiliser un mélange dans lequel le lithium sera maintenu en dispersion dans le bain de sels fondus du réacteur.

Dans ce but, tout moyen mécanique procurant une agitation suffisamment importante peut convenir, notamment un agitateur à pâles par exemple à pâles droites et inclinées et un système de contrepâles fixées sur la cuve du réacteur.

Avantageusement, les contrepâles auront une largeur égale environ au dixième du diamètre de la cuve du réacteur. La vitesse d'agitation variera évidemment selon la taille de ladite cuve. A titre d'exemple on peut mentionner des vitesses de rotation périphérique de l'agitateur à pâles supérieures à 1,3 m/s et plus particulièrement supérieures à 1,9 m/s.

Généralement en cas d'agitation insuffisante on obtient un mélange de poudre et d'éponge, la proportion d'éponge étant d'autant plus importante que la vitesse d'agitation est faible.

Le mélange intime du lithium avec le bain de sels fondus étant ainsi obtenu et maintenu, le sel du métal à réduire est alors mis en contact avec ledit mélange intime.

Le sel métallique pourra être introduit sous forme solide, liquide ou gazeuse.

Toutefois, dans le cas du titane on préférera opérer avec le sel sous forme de liquide.

Quant à la mise en contact, elle pourra se faire à la surface ou à l'intérieur même du mélange intime lithium-sels fondus.

Elle se fera également de préférence sous atmosphère inerte, par exemple sous balayage d'argon.

La quantité de lithium présente dans le mélange doit correspondre au moins à l'égalité stoechiométrique par rapport au sel métallique à réduire. La réaction qui est alors mise en jeu peut s'écrire de manière générale :

$$MCl_n + n Li \rightarrow M + n LiCl$$

Le métal ainsi obtenu se présente essentiellement sous forme de poudre. Le rendement de la réduction lithiothermique est aussi amélioré, puisque généralement au moins 70 % du métal à réduire introduit sous forme de sel se retrouve après la réaction à l'état métallique.

Le métal ainsi fabriqué étant solide dans cette zone de températures, il peut être séparé facilement du milieu réactionnel, enrichi en chlorure de lithium dissous provenant de la réaction, qui reste à l'état fondu. Ainsi, après réaction, le métal réduit peut être séparé du bain par tout moyen connu, notamment par filtration, ce par quoi l'on obtient d'une part le métal désiré extrait sous forme de fines particules et d'autre part le mélange de sels fondus, LiCl-KCl par exemple.

Pour le métal et dans le cas du titane au moins 70 % des particules ont une taille comprise entre 100 µm et 1 mm.

Dans le cas où l'on utilise le procédé décrit dans la demande FR 2560221, le mélange LiCl-KCl peut alors être recyclé en tête à l'électrolyse qui régénère le lithium à l'état métallique. Le lithium ainsi régénéré est réutilisé à la réduction du sel du métal que l'on désire obtenir. Le bouclage de cette opération permet bien évidemment de réduire les coûts dûs au réducteur ; en effet, aux pertes près, la quantité de lithium contenu sous forme Li ou LiCl est constante, ce qui diminue en partie les problèmes d'approvisionnement en sels de lithium.

Les particules métalliques recueillies peuvent ensuite subir une opération de purification. Mais contrairement aux autres procédés classiques de fabrication de ces métaux décrits plus haut, qui nécessitent une purification par distillation longue et coûteuse, une simple purification par lavage acide suffit ici. L'avantage en est un processus peu consommateur d'énergie.

Ce lavage acide pourra se faire avec de l'acide nitrique ou de l'acide chlorhydrique. Préférentiellement on travaillera avec une eau acidulée à pH d'au moins 1,5.

Le métal ainsi purifié par lavage est ensuite séché, ce par quoi l'on obtient, en économisant donc une étape de broyage supplémentaire, une poudre métallique de haute pureté constituant la production. Cette poudre présente généralement une teneur en métal d'au moins 80 % et dans le cas du titane généralement d'au moins 99 %.

Un exemple concret, mais non limitatif, de mise en oeuvre de l'invention va maintenant être donné.

Exemple

5 On utilise un creuset inox 316 L de diamètre intérieur de 70 mm. On utilise comme système d'agitation une turbine de diamètre 24 mm à 6 pâles droites. Le creuset est muni de 4 contre-pâles de 5 mm.

Le bain est un mélange LiCl-KCl.

On fait 4 essais. Les essais 1 et 2 concernent la préparation du niobium et du néodyme. Les essais 3 et 4 sont relatifs à la préparation du titane. Ils sont conduits avec des vitesses d'agitation différentes.

10 Après séparation du bain les poudres obtenues sont lavées à l'eau acidulée par HCl 1N à pH 1,5. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-après.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

TABLEAU

Essai	1	2	3	4
- Bain LiCl (g)	112,5	120	135	135
KCl (g)	137,5	145	165	165
- Ajustement (1)	53,0	125	139	139
en KCl (g)				
- Li (g) (2)	7,0	17,0	26,3	23,5
			(excès 10%)	(excès 10%)
- MCl _n (g) (3)	52,0	200,0	160,9	145,3
	(NbCl ₅)	(NdCl ₃)	(TiCl ₄)	(TiCl ₄)
- vitesse d'ajout:	60	75	30	30
de MCl _n (g/h)				
- température au :	450	480	500	500
début de la :				
réaction °C :				
- vitesse d'agi-	1,9	2,1	2,3	1,8
tation périphé-				
rique en m/s :				
- Métal (g)	14,0	84,0	33,8	28,7
produit	(Nb)	(Nd)	(Ti)	(Ti)
- Rendement %	78	73	83	78,0 /
	(Nb)	(Nd)	(Ti)	(Ti)
- Analyse	Nb ≥ 80	Nd > 98	Ti > 99	Ti > 99
(% en poids)	Li=0,7	Li=0,6	Li=0,04	Li=0,05
			K < 0,1	K < 0,1

(1) L'ajustement en KCl correspond à la quantité de KCl à introduire dans le bain compte-tenu de la formation de LiCl.

(2) Il s'agit de la quantité de Li introduite dans le bain. L'excès indiqué est par rapport à la stoechiométrie.

(3) Il s'agit de la quantité de chlorure de métal introduit dans le bain.

Pour l'essai n° 3 on obtient le titane à 100 % sous la forme de poudre. Pour l'essai n° 4 le titane se présente sous la forme de poudre et d'éponge dans les proportions respectives en poids de 64 % et 36 %.

Le poudre de titane présente la granulométrie suivante : 83 % des particules ont une taille comprise entre 100 µm et 1 mm, 14 % sont de taille inférieure à 100 µm et 3 % de taille supérieure à 1 mm.

5

Revendications

- 1 - Procédé de fabrication d'un métal des groupes IV B ou V B de la Table périodique des éléments ou d'un métal de la classe des Lanthanides par réduction d'un sel de ce métal par du lithium, caractérisé en ce que l'on met en contact le sel précité avec un mélange liquide comprenant du lithium maintenu en dispersion dans un bain de sels fondus.
- 2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'on maintient la dispersion du lithium dans le bain de sels fondus par agitation mécanique, notamment à l'aide d'un agitateur à pâles et d'un système de contre-pâles.
- 3 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que, après la mise en contact des espèces précitées, on sépare du bain le métal réduit, on procède à un lavage acide dudit métal séparé puis à son séchage, ce par quoi l'on obtient une poudre métallique de haute pureté constituant la production.
- 4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'on procède à une régénération électrochimique du lithium oxydé.
- 5 - Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que l'on utilise le lithium régénéré à la réduction du sel du métal précité.
- 6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'on introduit le sel du métal à réduire sous forme liquide dans le bain de sels fondus.
- 7 - Procédé selon l'une quelconques des revendications 1 à 5 caractérisé en ce qu'on introduit le sel du métal à réduire sous forme gazeuse dans le bain de sels fondus.
- 8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que l'on introduit le sel du métal à réduire sous forme solide dans le bain de sels fondus.
- 9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'on introduit le lithium en quantité stoechiométrique par rapport au sel du métal à réduire.
- 10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le sel du métal à réduire est un halogénure.
- 11 Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que le sel du métal à réduire est un chlorure.
- 12 - Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que le sel du métal à réduire est du tétrachlorure de titane.
- 13 - Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que le sel du métal à réduire est du trichlorure de néodyme.
- 14 - Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que le sel du métal à réduire est du chlorure de niobium.
- 15 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le bain de sels fondus comprend un mélange d'halogénures choisis parmi le groupe des halogénures de métaux alcalins ou de métaux alcalino-terreux.
- 16 - Procédé selon la revendication 15 caractérisé en ce que le bain de sels fondus correspond à un mélange eutectique.
- 17 - Procédé selon la revendication 15 ou 16 caractérisé en ce que le bain de sels fondus est un mélange eutectique de chlorure de lithium et de chlorure de potassium.
- 18 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la température du bain de sels fondus est comprise entre 400 et 550° C.
- 19 - Procédé selon la revendication 18 caractérisé en ce que la température est de 500° C.
- 20 - Poudre métallique obtenue par la mise en oeuvre du procédé défini selon l'une quelconque des revendications précédentes.

55

60

65



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
D, Y	US-A-2 913 332 (M.P. NEIPERT) * Revendications; colonnes 1,6 *	1-20	C 22 B 5/04 C 22 B 34/10 C 22 B 34/20 C 22 B 59/00
Y	--- US-A-2 839 385 (C.M. OLSON) * En entier *	1-20	
X	--- US-A-4 149 876 (C.F. RERAT) * Revendications; figure 1; colonne 3, lignes 57-62; colonne 7 *	1-20	
A	--- US-A-4 519 837 (M.G. DOWN)		
A	--- US-A-4 105 440 (C. GENTAZ)		
A	--- EP-A-0 170 373 (GENERAL MOTORS CORP.)		C 22 B
P, X	--- FR-A-2 582 019 (EXRAMET) * En entier *	1-20	

Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 14-05-1987	Examineur JACOBS J.J.E.G.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>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</p> <p>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</p> <p>& : membre de la même famille, document correspondant</p>			