



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Numéro de publication:

0 424 287 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **90420443.5**

(51) Int. Cl.⁵: **C25C 7/06, //C25C3/26**

(22) Date de dépôt: **15.10.90**

(30) Priorité: **17.10.89 FR 8913878**

(43) Date de publication de la demande:
24.04.91 Bulletin 91/17

(84) Etats contractants désignés:
AT DE GB IT SE

(71) Demandeur: **Compagnie Européenne du Zirconium CEZUS**
Tour Manhattan La Défense 2 6, place de l'Iris
F-92400 Courbevoie(FR)

(72) Inventeur: **Boutin, Jean**
7, rue Franz Schubert
F-38400 Saint Martin D'Herès(FR)

Inventeur: **Brun, Pierre**
8, bd du Maréchal Leclerc
F-38000 Grenoble(FR)
Inventeur: **Lamaze, Airy-Pierre**
40, rue Thiérs
F-38000 Grenoble(FR)
Inventeur: **Paillere, Patrick**
104 Chemin des Lilas
F-73400 Ugine(FR)
Inventeur: **Salles, Pascale**
7, place du Maréchal Juin
F-49240 Avrillie(FR)

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

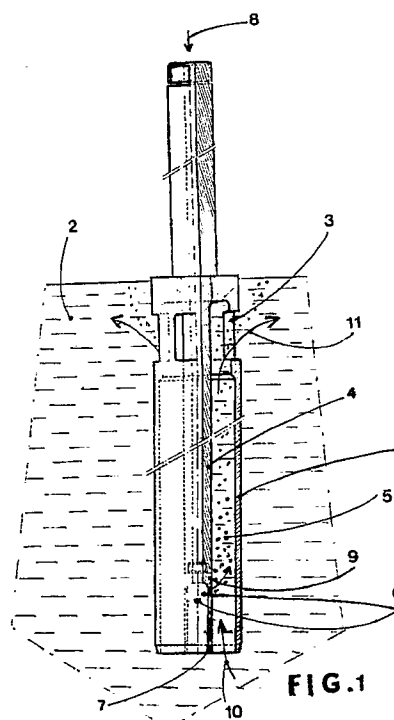
(54) **Procédé et dispositif d'introduction d'au moins un halogénure à l'état liquide ou gazeux dans le bain d'une cellule d'électrolyse ignée.**

(57) L'invention est relative à un procédé et à un dispositif d'introduction d'au moins un halogénure dans le bain d'une cellule d'électrolyse ignée.

Ce procédé consiste à confiner une portion dudit bain dans un volume annulaire et à lui imprimer un mouvement à l'aide d'un gaz et de l'halogénure introduits.

Le dispositif applicable à la mise en oeuvre du procédé est constitué de deux tubes concentriques :
- un tube intérieur (4) par lequel arrivent l'halogénure et le gaz et qui est ouvert à son extrémité inférieure et muni sur sa paroi latérale d'orifices (6)
- un tube extérieur (1) ouvert vers le bas, fermé vers le haut et muni sur sa paroi latérale d'ouvertures situées à un niveau supérieur à celui des orifices.

L'invention trouve son application dans l'obtention de bains d'électrolyse où la concentration en poids de l'halogénure et sa valence moyenne doivent être maintenues dans une fourchette restreinte et pouvoir être ajustées de façon progressive et précise.



EP 0 424 287 A1

PROCEDE ET DISPOSITIF D'INTRODUCTION D'AU MOINS UN HALOGENURE A L'ETAT LIQUIDE OU GAZEUX DANS LE BAIN D'UNE CELLULE D'ELECTROLYSE IGNEE

L'invention est relative à un procédé et à un dispositif d'introduction d'au moins un halogénure à l'état liquide ou gazeux dans le bain d'une cellule d'électrolyse ignée.

L'homme de l'art sait qu'on peut obtenir le dépôt d'un métal en introduisant un de ses dérivés, tel qu'un halogénure par exemple, dans un bain de sels fondus et en le soumettant de la manière la plus simple à l'action de deux électrodes reliées aux pôles d'une source de courant continu : à l'anode se dégage l'halogène et à la cathode se dépose le métal. Cette technique dite d'électrolyse ignée a fait l'objet de nombreuses études et a abouti à la conception de divers procédés et dispositifs qui diffèrent entre eux, en particulier du point de vue de l'introduction de l'halogénure dans le bain.

En effet, cette opération est particulièrement délicate, notamment quand il s'agit d'halogénures de métaux multivalents et elle nécessite certaines précautions si on veut obtenir une dissolution régulière et homogène dudit halogénure et éviter les variations brusques de concentration et de valence qui sont la cause de formation de boues, de bouchages ou de perçage du diaphragme séparant l'anolyte du catholyte, ce qui conduit à une mauvaise qualité du métal déposé et, si le phénomène persiste ou se répète, à l'arrêt de l'installation par destruction du diaphragme ou accumulation de boues.

Ainsi, parmi les techniques de l'art antérieur, on peut citer l'USP 4113584 relatif notamment à l'obtention de titane par électrolyse ignée, où l'introduction est réalisée à l'aide d'une cathode d'alimentation 28 partiellement immergée dans le bain et à l'intérieur de laquelle se trouve une tuyauterie 11a par laquelle arrive du TiCl_4 éventuellement accompagné d'argon pour assurer le mélange du chlorure ou d'un composé métallique solide avec le bain; cette cathode est fermée à sa partie inférieure et au niveau de l'extrémité 12a de la tuyauterie 11a par un panier 14a dont les porosités sont soigneusement calculées. Ce panier qui réduit le TiCl_4 à une valence inférieure doit être maintenu dans une gamme étroite de valeurs de tension électrique sinon soit les pores du panier se bouchent, soit au contraire le panier se détériore par effet de corrosion électrochimique. Dans ces conditions, la dissolution du chlorure réduit dans le bain s'effectue de façon irrégulière et peut même provoquer la formation de boues. Il en résulte alors une variation de l'halogénure dans le bain à la fois en concentration et en valence, qui, au travers des variations de comportement du diaphragme,

conduit à un dépôt métallique hétérogène et à un mauvais rendement Faraday.

Dans le GB 1579955, également relatif à l'obtention de titane par électrolyse ignée, on procède aussi à une préréduction électrolytique du TiCl_4 , à l'aide d'une cathode 3 en forme de cloche qui plonge dans le bain et à l'intérieur de laquelle se trouve une tuyauterie 4 par laquelle est introduit l'halogénure accompagné éventuellement d'argon; cette tuyauterie est également munie d'ailettes qui par leur rotation permettent d'agiter le bain 2. Le matériau réduit 15 se dépose à l'intérieur de la cathode 3 et est déplacé par les ailettes pour être dispersé dans le bain et le saturer. Ce procédé nécessite donc une agitation mécanique; par ailleurs, la recherche de la saturation provoque inévitablement la présence de boues et impose de travailler à des concentrations et à des états de valence prédéterminés d'où un manque de souplesse dans l'exploitation de ce procédé.

Dans le brevet US 4588485 qui décrit un procédé d'obtention de métal par électrolyse d'halogénures, on trouve également une cathode 14 en forme de panier en treillis métallique suspendue dans le bain, constituée par deux cylindres coaxiaux et surmontée d'un système 19 d'alimentation en halogénures. Dans ce panier circule un courant I_2 qu'il faut contrôler soigneusement pour éviter tout colmatage ou perçage du panier. Dans le cas de l'apparition d'un tel ennui, il faut modifier I_2 et il en résulte forcément une variation à la fois en concentration et en valence de l'halogénure dans le bain. En outre, si on désire procéder à des ajustements progressifs de concentration et/ou de valence, on ne peut le faire que dans les limites de fonctionnement du panier.

C'est dans le but de remédier à ces inconvénients que la demanderesse a cherché et trouvé un moyen par lequel elle puisse, d'une part maîtriser les valeurs de la concentration et de la valence de l'halogénure introduit et minimiser ainsi tout déséquilibre dans le bain consécutif à cette introduction, d'autre part pouvoir procéder à des ajustements progressifs et maîtrisés de concentration et/ou de valence.

Ce procédé d'introduction d'au moins un halogénure à l'état liquide ou gazeux dans le bain d'une cellule d'électrolyse ignée où sont au moins partiellement immergés un ensemble anodique et une cathode entre lesquels on crée une tension électrique continue et dans lequel on introduit ledit halogénure en même temps qu'un gaz inerte est caractérisé en ce que l'on confine une portion dudit bain dans un volume annulaire allongé suivant un

axe sensiblement vertical et en communication avec ledit bain par ses extrémités et imprime audit volume à l'aide du gaz et de l'halogénure introduits un mouvement ascendant à l'intérieur du volume et descendant à l'extérieur.

Ainsi, l'invention consiste à introduire en continu ou en discontinu un gaz inerte dans le bain simultanément avec l'halogénure et à confiner le volume de bain avec lequel il entre en contact initialement. Cela produit les phénomènes suivants : le gaz, ayant une masse volumique beaucoup plus faible que celle du bain et étant peu soluble dans ce dernier, forme des bulles qui montent à la surface. Du fait que la portion de bain initialement en contact avec le gaz est confinée sous forme d'une veine mais qu'elle a la possibilité de se déplacer dans une direction sensiblement verticale, l'ascension des bulles induit dans le volume confiné un mouvement du bain dans le même sens. Il en résulte une poussée de haut en bas sur le bain placé en dehors dudit volume et par suite une circulation en continu et un renouvellement permanent du bain au contact du gaz et de l'halogénure. On réalise ainsi une dissolution régulière de l'halogénure, d'où des variations relativement faibles de concentration par rapport à la concentration moyenne du bain de même que des variations faibles de valence dans le cas où la veine est polarisée négativement de manière à provoquer une réduction de l'halogénure introduit.

Il est préférable d'utiliser l'introduction en continu de façon à limiter au minimum les variations en concentration et en valence.

De préférence, le mouvement du bain est tel qu'on assure plus de deux renouvellements à l'heure, mais les meilleurs résultats sont obtenus dans la fourchette de renouvellements comprise entre cinq et vingt.

D'autre part, au-delà de 50 renouvellements du bain par heure, la quantité de gaz inerte nécessaire provoque une volatilisation du bain trop importante.

Le mouvement ascendant du gaz est réalisé de préférence avec un rapport du volume du gaz au volume d'halogénure à l'état gazeux compris entre 0 et 5 dans les conditions de température de travail du bain.

L'invention concerne également un dispositif d'application du procédé décrit ci-dessus. Ce dispositif est constitué par deux tubes concentriques plongeant au moins partiellement dans le bain et séparés l'un de l'autre par ledit bain : un tube intérieur ouvert à ses extrémités et dans lequel circulent de haut en bas l'halogénure et le gaz inerte, un tube extérieur à paroi pleine fermé à son extrémité supérieure et ouvert à son extrémité inférieure et est caractérisé en ce que la paroi du tube intérieur présente des orifices situés dans sa partie inférieure et à un niveau supérieur à l'extrémité du

tube extérieur et que la paroi du tube extérieur présente des ouvertures situées à un niveau supérieur à celui des orifices.

Ainsi, le dispositif selon l'invention qui comporte un tube extérieur à paroi pleine et des ouvertures se distingue des dispositifs décrits dans les US 4113584 et 4588485 où ledit tube présente une paroi poreuse et dans le GB 1579955 où le tube ne possède pas d'ouvertures à sa partie supérieure.

La configuration particulière réalisée dans l'invention assure le confinement d'une portion de bain et permet au gaz en combinaison avec les orifices du tube intérieur de provoquer la circulation du bain et son renouvellement permanent au contact de l'halogénure.

De préférence, l'aire totale des ouvertures est supérieure à celle de l'espace annulaire qui sépare les tubes afin de permettre au bain de se déplacer facilement.

Par ailleurs, pour avoir une durée de dissolution de l'halogénure dans le bain suffisamment grande, il est préférable que la longueur de la zone confinée soit assez importante par rapport à sa largeur, d'où un rapport distance minimum des ouvertures aux orifices à la distance qui sépare les tubes compris entre 1 et 20 et de préférence entre 2 et 10.

De même, on choisit un compromis entre le nombre d'orifices et leurs diamètres qui favorise à la fois la formation de petites bulles de gaz et leur passage vers le volume confiné.

La hauteur du volume de bain confiné est liée à la hauteur du bain dans la cellule d'où de préférence une profondeur de plongée des tubes comprise entre le 1/3 et les 2/3 de la hauteur du bain.

Une particularité de l'invention consiste à équiper l'extrémité inférieure du tube intérieur de fentes qui peuvent compléter le rôle joué par les orifices et augmenter la vitesse de circulation du bain, si nécessaire pour des opérations spéciales.

Pour certains halogénures de métaux multivalents, il est préférable de les introduire à un état de valence inférieur à celui de l'halogénure d'alimentation et qui correspond généralement à l'état de valence global du bain. Dans ce cas, on polarise négativement le tube extérieur afin d'assurer dans le volume du bain confiné une réduction électrochimique de l'halogénure, cette réduction étant d'ailleurs accélérée par le mouvement du bain et favorisant l'obtention de faibles variations de ladite valence au moment de l'introduction. L'effet de cette polarisation est idéal quand la réduction de l'halogénure ne produit pas de boues métalliques en suspension ou de métal déposé, ce qui est évité par le maintien de la densité de courant de polarisation en dessous d'une valeur limite. Dans le cas des métaux multivalents exemplifiés ici, cette limite est généralement située autour de 0,05A/cm². On

dimensionnera donc le tube extérieur ou l'ensemble du dispositif afin de respecter cette limite dans les conditions prévues de fonctionnement.

L'invention sera mieux comprise à l'aide de la figure 1 ci-jointe qui représente une vue en demi-coupe dans le sens long du dispositif en place dans un bain.

Sur cette figure, on distingue plus particulièrement un tube extérieur 1 immergé dans le bain schématisé par 2 qui est fermé vers le haut et ouvert vers le bas et dont la paroi est munie de trois ouvertures 3 situées un peu en-dessous du niveau du bain.

A ce tube est associé un tube intérieur 4 concentrique dont l'extrémité inférieure se situe au même niveau que celui de l'autre tube mais dont l'extrémité supérieure se prolonge au-delà. Les deux tubes déterminent entre eux un espace 5 rempli par le bain et le tube intérieur est muni vers le bas de deux rangées de quatre trous 6 et à son extrémité de fentes 7. Les tubes 1 et 4 peuvent être isolés électriquement pour permettre la polarisation négative du tube extérieur et la réduction partielle de l'halogénure introduit mais cet isolement n'apparaît pas sur la figure.

En fonctionnement, on introduit le mélange d'halogénure liquide ou gazeux et de gaz inerte en haut du tube intérieur suivant la flèche 8. Sous l'effet de la température du tube chauffé par le bain, l'halogénure se vaporise et forme avec le gaz un mélange qui s'échappe par les trous 6 suivant la flèche 9 dans l'espace 5 provoquant un mouvement d'ascension du bain par la partie inférieure du tube extérieur suivant la flèche 10. Au cours de sa remontée, l'halogénure se dissout dans le bain et est éventuellement réduit à un état de valence inférieur si le dispositif est relié à une source de courant négatif. Le bain rechargé en halogénure s'échappe du tube extérieur par les ouvertures 3 suivant la flèche 11 tandis que les bulles de gaz éclatent à la surface du bain. On obtient ainsi une circulation du bain de bas en haut dans le dispositif et de haut en bas à l'extérieur ce qui assure une répartition homogène de l'halogénure à la fois en concentration et en valence.

L'invention peut être illustrée à l'aide des exemples d'application suivants :

EXEMPLE 1

Le procédé et le dispositif selon l'invention ont été appliqués à l'introduction du chlorure de niobium NbCl_5 dans une cellule d'électrolyse ignée de forme parallépipédique délimitant une surface de base intérieure de longueur 700 mm et de largeur 500 mm qui contenait sur une hauteur de 500 mm environ 270 kg d'un bain de sels fondus maintenu

à 725 °C et composé d'un mélange équimoléculaire NaCl-KCl et de 5% en poids de NaF .

Dans ce bain étaient immergées deux cathodes de surface 300x300 mm alimentées sous une densité de courant de 0,18 A/cm². Parallèlement à ces cathodes et entre elles était placé un diaphragme entourant une anode de longueur 150 mm dans laquelle circulait un courant de densité 0,6 A/cm².

Au moment du démarrage de l'électrolyse, le bain contenait 0,5% en poids de Nb ayant une valence moyenne de 3,2.

On a alors introduit 140 g/h de niobium sous forme de NbCl_5 gazeux dans un courant d'argon de 40 l/h à température normale (soit respectivement des volumes de 123 l/h et 146 l/h à 725 °C) au moyen de deux dispositifs selon l'invention situés dans le plan de l'anode à une distance de 50 mm de cette dernière et à 50 mm de la paroi de la cellule et formés d'un tube intérieur de diamètre extérieur 26 mm percé à environ 80 mm du bas de 2 rangées de 4 trous de diamètre 1,2 mm et d'un tube extérieur de diamètre intérieur 80 mm. Ces tubes étaient constitués de graphite et plongeaient dans le bain jusqu'à une profondeur de 380 mm. Le tube extérieur était polarisé négativement de manière à faire passer un courant de densité 0,042 A/cm² et correspondant à 1,8 Faraday par mole de NbCl_5 introduite.

Or, a ainsi obtenu une circulation de bain induite suivant un débit voisin de 1 m³/h qui correspond à environ 7 renouvellements de bain par heure et la variation consécutive de concentration en poids de Nb entre l'entrée et la sortie du dispositif était de 0,9% relatif, la variation de valence de 0,6% relatif. Les variations de concentration et de valence du bain étaient non mesurables en fonctionnement à l'équilibre sur 1 h, soit :

- en valence : variation < 0,05 (limite de détection)
- en concentration : variation < 0,02% poids (limite de détection).

Avec un dispositif d'alimentation classique par bullage, non polarisé, les variations respectives sur une heure étaient comprises :

- en concentration entre ± 0,05 et 0,1% en poids
 - en valence entre 0,1 et 0,3
- avec un rendement d'introduction inférieur à 70%.

EXEMPLE N° 2

Dans une cellule identique à celle de l'exemple précédent contenant un bain de NaCl , KCl équimolaire maintenu à 725 °C, les mêmes anodes et cathodes et les mêmes injecteurs, on a procédé à la fabrication de titane.

La densité de courant sur les cathodes était de 0,144 A/cm² et sur l'anode de 0,48 A/cm². Les tubes des dispositifs étaient polarisés sous une

densité de courant de 0,035 A/cm², le courant total correspondant à 1,9 Faraday par mole de TiCl₄ introduit.

Initialement, le bain contenait 2% en poids de titane ayant une valence moyenne 2,1.

On a alors introduit 143 g/h de TiCl₄ à l'état liquide, qui se vaporisait au cours de son trajet sous argon dans le dispositif. Les variations relatives obtenues entre l'entrée et la sortie de dispositif étaient de 0,23% en poids pour la concentration et de 0,91% pour la valence.

Les variations de concentrations et de valence du bain en régime établi étaient non détectables sur 1h.

EXEMPLE 3

A titre de comparaison, on a remplacé le dispositif d'injection selon l'invention par un dispositif du type décrit par le brevet US 4113584, à savoir une cathode d'introduction dont la partie immergée poreuse était constituée d'un tissu de nickel de 100 mesh recouvert de Nickel électrolytique jusqu'à obtention des valeurs de coefficient électrique et de flux :

$$0,34 < Cd < 0,35$$

$$0,18 < Cf < 0,185$$

déterminés selon les procédures précises décrites dans le susdit brevet.

Après stabilisation du fonctionnement de cette cathode, on a obtenu les résultats suivants :

- densité de courant nécessaire pour éviter la colmatation ou le perçage : variable entre 0 et 0,12 A/cm²
 - variations relatives de concentration et de valeur entre intérieur et extérieur de la cathode :
 - en concentration 265 %
 - en valence 52 %.
- soit une concentration comprise entre 1,2 et 5,3 % et une valence comprise entre 1,9 et 3,2.

Revendications

1. Procédé d'introduction d'au moins un halogénure liquide ou gazeux dans le bain d'une cellule d'électrolyse ignée où sont au moins partiellement immergés un ensemble anodique et une cathode entre lesquels on crée une tension électrique continue et dans lequel on introduit ledit halogénure en même temps qu'un gaz inerte caractérisé en ce que l'on confine une portion dudit bain dans un volume annulaire allongé suivant un axe sensiblement vertical et en communication avec ledit bain par ses extrémités et imprime audit volume à l'aide du gaz et de l'halogénure introduits un mouvement ascendant à l'intérieur du volume et descendant à

l'extérieur.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le mouvement correspond à plus de deux renouvellements du bain à l'heure.

5 3. Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que le mouvement correspond à un nombre de renouvellements du bain compris entre cinq et vingt.

10 4. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le rapport du volume du gaz au volume d'halogénure gazeux dans les conditions de température du bain est compris entre 0 et 5.

15 5. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'on réduit électrochimiquement l'halogénure lors de son introduction dans le bain.

6. Dispositif d'application du procédé selon la revendication 1 qui est constitué par deux tubes concentriques plongeant au moins partiellement dans le bain et séparés l'un de l'autre par ledit bain : un tube intérieur (4) ouvert à ses extrémités et dans lequel circulent de haut en bas l'halogénure et le gaz inerte, un tube extérieur (1) à paroi pleine fermé à son extrémité supérieure et ouvert à son extrémité inférieure caractérisé en ce que la paroi du tube intérieur présente des orifices (6) situés dans sa partie inférieure et à un niveau supérieur à l'extrémité du tube extérieur et que la paroi du tube extérieur présente des ouvertures (3) situées à un niveau supérieur à celui des orifices.

30 7. Dispositif selon la revendication 6 caractérisé en ce que l'aire totale des ouvertures est supérieure à celle de l'espace annulaire qui sépare les tubes.

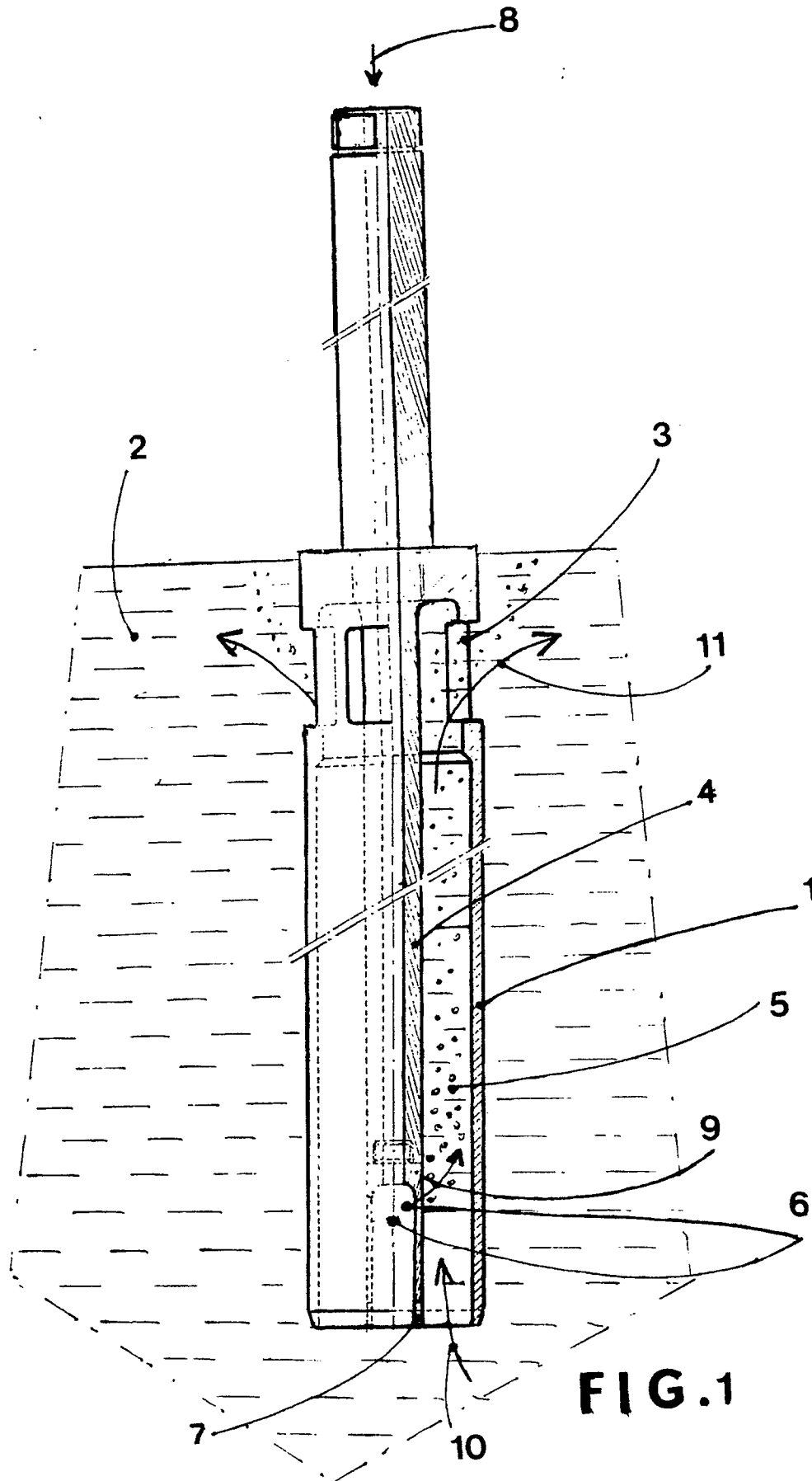
8. Dispositif selon la revendication 6 caractérisé en ce que le rapport de la distance minimum qui sépare les orifices des ouvertures à la distance qui sépare les tubes est compris entre 1 et 20.

35 9. Dispositif selon la revendication 9 caractérisé en ce que le rapport est compris entre 2 et 10.

10. Dispositif selon la revendication 6 caractérisé en ce que les tubes plongent à une profondeur comprise entre le 1/3 et le 2/3 de la hauteur du bain dans la cellule.

11. Dispositif selon la revendication 6 caractérisé en ce que le tube intérieur est équipé de fentes (7) à son extrémité inférieure.

45 12. Dispositif selon la revendication 6 caractérisé en ce que le tube extérieur est polarisé négativement.





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 90 42 0443

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.5)
A	FR-A-1 374 037 (CIBA S.A.) * Page 3, résumé; figure 2 - - -	1,5	C 25 C 7/06 // C 25 C 3/26
A	US-A-2 830 940 (MONSANTO CHEMICAL CO.) * Colonne 3, lignes 14-58; figures 1-5 * - - - - -	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C 25 C 3 C 25 C 7
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 15 janvier 91	Examineur GROSEILLER PH.A.
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			