NORGE
(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[C] (45) PATENT MEDDELT
13. MAI 1987

[B] (12) UTLEGNINGSSKRIFT (11) NR. 155703

(51) Int. Cl.⁴ C 25 C 3/26, 7/06

(21) Patentsøknad nr. 814028
(22) Inngivelsesdag 26.11.81
(24) Løpedag 26.11.81
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(86) Internasjonal søknad nr. -
(86) Internasjonal inngivelsesdag -
(85) Videreføringsdag -
(41) Alment tilgjengelig fra 28.05.82
(44) Utlegningsdag 02.02.87

(71)(73) Søker/Patenthaver PECHINEY UGINE KUHLMANN,
23, rue Balzac,
F-75008 Paris,
Frankrike.

(72) Oppfinner MARCEL ARMAND, Meylan, Frankrike.

(74) Fullmektig Siv.ing. Jan E. Helgerud,
Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 27.11.80, Frankrike,
nr. 8025504.

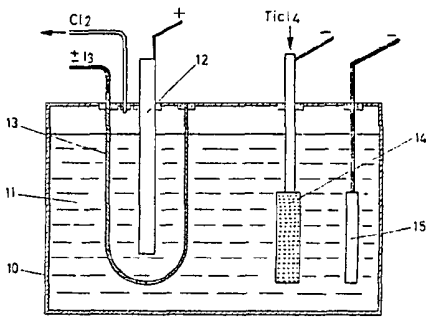
(54) Oppfinnelsens benevnelse **FREMGANGSMÅTE FOR Å KONTROLLERE PERMEABILITETEN FOR ET DIAFRAGMA I EN ELEKTROLYSECELLE.**

(57) Sammendrag

En fremgangsmåte for fremstilling av polyvalente metaller slik som titan ved elektrolyse av smeltede halogenider omfatter regulering av permeabiliteten i diafragmaet som separerer anolyten fra katolyten ved å forårsake vekst eller gjenoppløsning av en avsetning av metallet som skal fremstilles.

Prosessen anvendes spesielt på fremstilling av titan ved elektrolyse fra $TiCl_4$.

Prosessen gjennomføres med fordel i en apparatur omfattende en elektrolysecelle (10) med elektrolytt (11), en anode (12) omgitt av et diafragma (13), en $TiCl_4$ matekatode (14) og en avsetningskatode (15).



(56) Anførte publikasjoner Norsk (NO) patent nr. 93562 (40c 3/14).

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for å kontrollere permeabiliteten for et diafragma i en elektrolysecelle for fremstilling av flerverdige metaller slik som titan, zirkonium, hafnium, vanadium, niob eller tantal, fra en elektrolytt basert på smeltede metallhalogenider, hvorved nevnte diafragma er belagt med en avsetning av metallet som skal fremstilles og kan være positivt eller negativt polarisert.

Prosessen anvendes mer spesielt ved fremstilling av titan ved elektrolyse av et bad av smeltede halogenider.

Det er kjent at, ved fremstilling av slike metaller ved elektrolyse, de katodiske og anodiske områder i elektrolysebadet må separeres i elektrolyseapparaturen ved hjelp av et diafragma.

Dette diafragma må motstå vandring mot anoden av ionene av metallet som skal avsettes på katoden. Således ville slike ioner, hvorav i det minste en andel er tilstede i en ioniseringsgrad som er lavere enn den maksimale, bli oksydert til et høyere nivå ved påvirkning av halogenet som dannes ved kontakt med anoden og som også er tilstede i atmosfæren over anolytten. En slik mekanisme ville resultere i et meget vesentlig fall i elektrolyseeffektiviteten.

På den annen side må diafragmaet tillate at alkali- eller jordalkali-ioner og også halogenioner som sørger for transport av største del av strømmen, kan passere.

Generelt må permeabiliteten i et diafragma være tilstrekkelig til å tillate sirkulasjon av elektrolytten for å balansere trykkene i de to rom, mens den samtidig danner en maksimal hindring for vandring av metallet som skal avsettes uansett om dette er i ioneform eller ikke, mot anoderommet.

US-PS 2.789.943 beskriver spesielt en fremgangsmåte for fremstilling av titan ved elektrolyse av et bad av smeltede halogenider hvori en perforert metallkonstruksjon anbringes mellom anoden og katoden for å separere anolytt og katolytt.

Denne konstruksjon omfatter fortrinnsvis en perforert skjerm eller et nettverk av nikkel eller en nikkelbasert legering. For at den skal ha tilstrekkelig lav permeabilitetsgrad til å kunne virke som diafragma, er den dekket med en elektro-

lytisk avsetning av titan i selve elektrolysecellen. For dette formål blir konstruksjonen forbundet med den elektriske strømkilde i cellen, slik at den virker som katode. Titanavsetningen som deretter dannes, blokkerer partielt hullene.

Når permeabiliteten i konstruksjonen er tilstrekkelig redusert, blir normale elektrolysebetingelser opprettet igjen mellom anoden og katoden, og konstruksjonen med titanbelegg påvirker som en effektiv diafragma.

FR-PS 2.423.555 beskriver en annen diafragmakonstruksjon for celler som benyttes ved elektrolytisk fremstilling av polyvalente metaller. Diafragmaene omfatter fortrinnsvis en nikkelduk på hvilken det er dannet en avsetning av elektrolytisk eller ikke-elektrolytisk kobolt. Bruken av disse to typer diafragma har imidlertid vist at de ikke muliggjør at de oppstående problemer helt og holdent overvinnes.

Uansett materialet i diafragmaene er det således funnet at en avsetning av det polyvalente metallet som er tilstede i badet i halogenidform, dannes på diafragmaet under elektrolysen. Dannelsen av en slik avsetning fremmes når - slik det beskrives i US-PS 2.789.943-diafragmaet elektrisk settes i forbindelse med matekretsen for cellen, slik at den har en negativ polaritet med henblikk på anoden. Når imidlertid diafragmaet er isolert, finnes det at avsetninger av det polyvalente metall dannes i det minste i visse områder av diafragmaet.

Erfaring har vist at disse avsetninger dannes spesielt nær eller inne i hull eller kanaler som danner forbindelsene mellom de to flater av diafragmaet.

Således finner man i de fleste tilfeller en progressiv reduksjon av permeabiliteten i diafragmaet under drift av elektrolysecellen.

En slik reduksjon er til å begynne med ledsaget av en forbedring av elektrolysestrømeffektiviteten, som kan nå 80% og sogar høyere, slik det vises i FR-PS 2.423.555.

Uheldigvis kan dette høye effetivitetsnivå ikke opprettholdes i vesentlige tidsrom og gradvis - etter hvert som elektrolyseprosessen fortsetter - finner man på den ene

side en stigning i spenningen over klemmene på cellen, og på den annen side et fall i strømeffektiviteten. Dette fenomen skyldes at porene i diafragmaet bokstavelig talt totalt blokkeres av det polyvalente metall.

Forbindelsen mellom anolytt og katolytt avskjæres progressivt og diafragmaet begynner å virke som en bipolar elektrode. I de fleste tilfeller resulterer dette i at diafragmaet ødelegges, enten på grunn av korrosjon eller på grunn av at det knuses.

Man har derfor søkt en fremgangsmåte som gjør det mulig å overvinne slike mangler, og spesielt i vesentlig grad å utvide tjenestetiden for et diafragma som benyttes for fremstilling av polyvalente metaller ved elektrolyse.

En slik prosess må også gjøre det mulig å opprettholde høye nivåer for strømeffektivitet - både hva angår avsetning av polyvalent metall på katoden og hva angår halogen som frigjøres ved anoden. Til slutt må den gjøre det mulig å opprettholde spenningen over klemmene på elektrolysecellen innen gitte grenser tilsvarende driftsbetingelsene som velges som optimale.

Foreliggende oppfinnelse har til hensikt å avhjelpe mangler ved den kjente teknikk og angår således en fremgangsmåte av den innledningsvis nevnte type og denne fremgangsmåte karakteriseres ved at spenningsfallet i elektrolytten som impregnerer diafragmaet måles uten å avbryte elektrolysen og at en kontinuerlig strøm sendes inn i nevnte diafragma, hvorved intensiteten og retningen for strømmen reguleres avhengig av spenningsfallet for å opprettholde permeabiliteten innen gitte grenser.

Veksten eller den partielle gjenoppløsning av en avsetning av et polyvalent metall som nevnt ovenfor gjennomføres uten å avbryte elektrolyseprosessen, kontinuerlig eller diskontinuerlig, ved konstant eller variabel hastighet.

En spesielt fordelaktig metode for regulering av permeabiliteten i et diafragma i henhold til oppfinnelsen omfatter å føre en elektrisk strøm inn i diafragmaet i en

retning eller den andre, slik at det enten foreligger en vekst av avsetningen av det polyvalente metall på diafragmaet eller gjenoppløsning av en slik avsetning, idet retningen og intensiteten for strømmen avhenger av variasjonen i spenningstapet i elektrolytten som impregnerer diafragmaet.

Eksemplene og de ledsagende tegninger illustrerer i større detalj trekkene ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, og hovedutførelsesformene derav.

Fig. 1 er et diagrammatisk riss av en elektrolysecelle av diafragmatypen, for fremstilling av et polyvalent metall slik som titan,

fig. 2 er et diagram som viser fordelingen av potensialene i en diafragmacelle av den type som er vist i fig. 1 og som brukes for elektrolytisk fremstilling av titan fra en elektrolytt basert på smeltede klorider, og

fig. 3 er et diagrammatisk riss av en utførelsesform av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen anvendt på en diafragmaelektrolysecelle av den type som er vist i fig. 1.

Selvom eksemplene heretter mer spesielt angår fremstilling av titan, kan fremgangsmåten også anvendes ved fremstilling av andre polyvalente metaller slik som spesielt Zr, Hf, V, Nb og Ta.

Fig. 1 er et diagrammatisk riss av en elektrolysecelle av diafragmatypen som er egnet spesielt for fremstilling av titan ved elektrolyse, og hvis generelle arrangement er likt det som er beskrevet i USBM-rapport nr. 7648-1972 "Use of composite diaphragm in Electrowinning of titanium" (fig. 1, side 3).

Cellen omfatter en beholder 1 av rustfritt stål som oppvarmes utenfra på kjent måte (ikke vist) for å heve temperaturen i elektrolytten 2 til ca. 550°C. Elektrolytten består av en eutektisk blanding LiClKCl inneholdende titan i oppløsning i form av klorider, i en konsentrasjon av fra ca. 1 til 3 vekt-% titan.

En grafittanode 3 er senket ned i elektrolytten og omgitt av et diafragma 4. Anoden 3 er forbundet med en stav 5 til den positive klemme for en ikke vist strømkilde. En matekatode omfatter et rør 6 av bløtt stål som er for-

bundet med den negative klemme på en ikke vist strømkilde. Katoden mates med $TiCl_4$ via forbindelsesledningen 7 fra et ikke vist innsprøytningssystem. Enden av røret 6 har et perforert område som også er av bløtt stål og som er nedsenket i elektrolytten.

Til slutt er avsetningskatoden 9 av bløtt stål også forbundet med den negative klemme av strømkilden. En ikke vist strømfordelingsinnretning gjør det mulig å bestemme forholdet mellom strømmene I_1 og I_2 som henholdsvis passerer gjennom matekatoden 6 og avsetningskatoden 9. Intensiteten for strømmen som passerer gjennom anoden er lik $I_1 + I_2$.

Diafragmaet 4 er i form av et Ni-nett som er belagt med en Ti-omsetning ved en egnet metode, slik som den som er beskrevet i US-PS 2.789.943 for å redusere permeabiliteten til det ønskede nivå.

Mengden $TiCl_4$ som sprøytes inn gjennom matekatoden er slik at konsentrasjonen av Ti som er oppløst i elektrolytten fortrinnsvis holdes innen området 1-3 vekt% Ti.

For et nivå for katodisk avsetningseffektivitet på 100% er mengden $TiCl_4$ som innføres i gram pr. time for en elektrolysestrøm på I (ampere) lik 1,772 x I.

Selvom arten av titanionene som er tilstede i katolytten ikke er nøyaktig kjent, er situasjonen som om titan under disse betingelser er tilstede i form av divalente ioner med henblikk på hovedandelen av disse.

Som forklart tidligere er det, når diafragmaet er isolert fra kretsen som mater cellen med elektrisk strøm, funnet at når elektrolysedriften skrider frem, diafragmaet blir blokkert, dvs. at det dannes en avsetning av titan, som lukker diafragmaets porer.

Det diafragma som er vist i fig. 2 viser fordeling av potensialene i elektrolysecellen under drift av denne. I fig. 2 viser ordinatene potensiale P i elektrolysecellen, mot avstanden mellom katoden og anoden som vises langs absissen. Katoden C, diafragmaet D og anoden A er vist på diagrammatisk måte.

De rettlinjede deler a, b og c viser variasjonen i potensialer som opptrer i katolytten, i elektrolytten som impregnerer diafragmaet og i anolytten. Til slutt viser de vertikale vektorer P_1, P_2, P_3 og P_4 forskjellen mellom potensialet mellom katoden, den katodiske og anodiske flate av diafragmaet og anoden, med henblikk på elektrolytten i kontakt med disse.

Over diafragmaet er variasjonen i potensialet "b" lik produktet av I (elektrolysestrømmen) og R_D (motstanden i elektrolytten som impregnerer diafragmaet). I x R_D varierer inverst med permeabiliteten.

Studier utført av søkeren har vist at diafragmaet som er dekket med titan over den største delen har en tendens til å opptre som en titanelektrode med henblikk på elektrolytten og at den permanent befinner seg i en likevekts tilstand med henblikk på spenning i forhold til elektrolytten. På katodesiden er likevektspotensialet P_2 definert av den for elektrokjemikere velkjente formel:

$$P_2 = e_o \, {}^{Ti^{2+}/Ti^{o}} + \frac{RT}{2F} \ln \text{ katodisk } a^{Ti^{2+}}$$

I den ovenfor angitte formel er

$e_o \, {}^{Ti^{2+}/Ti^{o}}$

normalpotensialer tilsvarende den kjemiske reaksjon:

$$Ti \longrightarrow Ti^{2+} + 2e$$

katodisk $a^{Ti^{2+}}$ representerer aktiviteten av Ti^{2+} ioner i katolytten.

På anodesiden defineres likevektspotensialet for diafragmaet, P_3, med henblikk på anolytten, ved den følgende formel:

$$P_3 = e_o \, {}^{Ti^{2+}/Ti^{o}} + \frac{RT}{2F} \ln \text{ anodisk } a^{Ti^{2+}}$$

I den ovenfor angitte formel er uttrykkene de sam-

me som i den tidligere gitte og anodisk $a^{Ti^{2+}}$ representerer aktiviteten for Ti^{2+} ionene i anolytten.

Ved vanlig drift og på et gitt øyeblikk har man på grunn av det høye nivå for elektrisk ledning i materiale som utgjør diafragmaet:

$$e_o^{Ti^{2+}/Ti^o} + \frac{RT}{2F} \ln \text{ katodisk } a^{Ti^{2+}} - IR_{D=e_o}^{Ti^{2+}/Ti^o}$$

$$+ \frac{RT}{2F} \ln \text{ anodisk } a^{Ti^{2+}}.$$

Enhver variasjon i katodisk $a^{Ti^{2+}}$ resulterer automatisk i at betingelsene for likevekt gjenopprettes og derfor en variasjon i anodisk $a^{Ti^{2+}}$ ved oppløsning eller avsetning av metallisk titan i porene i diafragmaet.

En forenkling av ligning nr. 1 gir:

$$\frac{RT}{2F} \ln \frac{\text{katodisk } a^{Ti^{2+}}}{\text{anodisk } a^{Ti^{2+}}} = IR_D$$

IR_D er derfor et mål med henblikk på effektiviteten for diafragmaet til å virke som et middel for å forhindre diffusjon av titanioner mot anolytten.

Under elektrolysen er det generelt funnet at det er en reduksjon i porøsiteten i diafragmaet og derfor en progressiv økning av IR_D som til å begynne med er gunstig med henblikk på utbytte. Imidlertid er det en grense som defineres ved ligningen:

$$e_o^{Ti^{2+}/Ti^o} + \frac{RT}{2F} \ln \text{ katodisk } a^{Ti^{2+}} - IR_D = e_o^{X^+/X^o}$$

hvori $e_o^{X^+/X^o}$ representerer avsetningspotensialet for alkali- eller jordalkalimetall "X" i elektrolytten som er det letteste å avsette under de involverte driftsbetingelser.

Utover denne grense blir diafragmaet bipolart og det opptrer en alkali eller jordalkali-metall-avsetning på den side av diafragmaet som vender mot anoden. Strømeffektiviteten på anodesiden synker da hurtig på grunn av en rekom-

binasjon av klor som settes fri ved anoden med alkalimetallet som dannes. Videre utlades på den andre diafragmaside klorioner, noe som forårsaker at diafragmaet hurtig angripes.

På samme måte er en overdrevet høy grad av permeabilitet for diafragmaet ikke ønskelig, da diffusjon av Ti-ioner fra katolytten mot anolytten i overdrevet grad vil resultere i et for stort effektivitetstap.

For å overkomme disse mangler, omfatter fremgangsmåten for regulering av permeabiliteten i diafragmaet ifølge oppfinnelsen å regulere avsetningen av titan som skjer på denne mer eller mindre naturlig, enten for å øke den eller for partielt å gjenoppløse den, idet veksten eller gjenoppløsningen kontrolleres avhengig av variasjonen i spenningsfallet over elektrolytten som impregnerer diafragmaene. På denne måte er det mulig på ekstremt enkel måte på forhånd å velge en spesifikk verdi med henblikk på spenningstapet i avhengighet av cellens karakteristika, og å opprettholde spenningstapet innen et gitt område.

I praksis må spenningstapet over diafragmaet holdes under en øvre grense i størrelsesorden 1 volt, som tilsvarer differansen mellom Ti^{2+}-avsetningspotensialet og avsetningspotensialet for alkali- eller jordalkalimetallet. Forsøk har vist at effektivitetsnivået forbedres i forhold når spenningstapet over diafragmaet nærmer seg den ovenfor nevnte øvre grense, forutsatt imidlertid at permeabilitetsnivået forblir tilstrekkelig til å sikre at trykket i de to rom balanserer.

Det er mulig å måle en verdi som er meget nær det ovenfor nevnte spenningstap ved å anbringe to referanseelektroder på de respektive sider av diafragmaet og i den umiddelbare nærhet av dette, men uten å være i kontakt med det, f.eks. elektroder som er følsomme overfor Cl-ioner, slik som Ag/AgCl-elektroder, idet den ene elektrode er nedsenket i katolytten og den andre i anolytten, og elektrodene er forbundet med et voltmeter med høy indre motstand. Drift av den diafragmapermeabilitets-kontrollerende apparatur vil reguleres på en måte godt kjent for fagmannen, avhengig av variasjonene i spenningstapet som indikeres av voltmeteret,

for å holde denne innen de ønskede grenser. Det er også mulig på lettere måte å sørge for kontinuerlig måling av potensialforskjellen mellom diafragma og anode ved hjelp av et voltmeter av samme type og å sammenligne potensialforskjellen med et referansepotensiale, som i de fleste tilfeller vil være det som skulle vært målt i perioden etter at diafragmaet er satt i drift, i hvilken periode permeabiliteten ble ansett å ha et tilfredsstillende nivå. Veksten eller gjenoppløsningen av avsetningen av titan i diafragmaets porer vil så kun reguleres avhengig av variasjonene i forskjellen mellom den målte spenning og referansespenningen.

I ethvert tilfelle bør differansen ikke overskride den verdi som ville tilsvare utladning av alkalioner på diafragmaet.

Andre måleinnretninger, enten for direkte å måle spenningsfallet over elektrolytten som impregnerer diafragmaet eller for å måle en variabel avhengig av spenningstapet, kan komme i betraktning.

En spesielt fordelaktig apparatur som er vist i fig. 3 omfatter å forbinde diafragmaet med en strømkilde som er istand til å forårsake en strømbevegelse i begge retninger, mens den andre klemme for strømkilden er forbundet med katoden.

Slik det fremgår er fig. 3 et riss av en elektrolysecelle, hvis konstruksjon skiller seg fra den som er vist i fig. 1.

Den metalliske elektrolysecelle 10 inneholder elektrolytten 11, hvis sammensetning tilsvarer sammensetningen for elektrolytten som er nevnt ovenfor, for fremstilling av titan.

Anoden 12 er omgitt av et diafragma 13.

Som vanlig er anoden forbundet med den positive klemme på en første ikke vist strømkilde, mens den negative klemme er forbundet med katodene. Diafragmaet er forbundet enten med den positive klemme eller med den negative klemme på den andre ikke viste strømkilde, mens den andre klemme er forbundet med katoden, og som er istand til å bringe en strøm I_3 til å strømme gjennom diafragmaet i den ønskede

retning.

$TiCl_4$ matekatoden 14 og avsetningskatoden 15 er tilsvarende det som er beskrevet under henvisning til fig. 1.

Det er således mulig at en strøm I_3 som skal bringes inn igjennom diafragmaet og som passerer gjennom katolytten trekkes fra eller legges til strømmen I fra anoden.

Avhengig av strømningsretningen forårsaker strømmen I_3 avsetning eller gjenoppløsning av titan ved diafragmaet og gjør det således mulig at permeabiliteten i diafragmaet bringes til og holdes på den optimale verdi.

Kjente innretninger sørger for kontroll av retningen og intensiteten I_3 i strømmen som bringes inn gjennom diafragmaet, avhengig av variasjonen av spenningsfall IR_D over elektrolytten som impregnerer diafragmaet, idet denne variasjon påvises av en av de ovenfor angitte innretninger og f.eks. ved kontinuerlig måling av potensialforskjellen mellom diafragmaet og anoden. Innføring av strømmen I_3 gjennom diafragmaet påbegynnes såsnart spenningsfallet over elektrolytten avviker fra referansespenningen i en eller annen retning. Den avhengige kontrolleffekt gjør det mulig at strømmen I_3 kan økes i intensitet i forhold til en økende forskjell mellom spenningsfallet over elektrolytten og referansespenningen. Arrangementet er slik at prosedyren er selvregulerende, dvs. at økningen av intensiteten i strømmen avhengig av spenningsforskjellen er større enn den verdi som direkte er nødvendig for å aksellerere avsetningen eller oppløsningen og så langt mulig å fremme en tilbakevenden til normalbetingelser med henblikk på diafragmapermeabiliteten.

Strømmen I_3 kan eventuelt trekkes av i parallell fra strømkilden som mater cellen, idet uavhengige reverserings- og reguleringsmidler sørger for en kontroll av denne strøm med henblikk på retning og intensitet, avhengig av variasjonene i spenningsfallet i elektrolytten slik som forklart ovenfor.

Midlene for kontrollering av permeabiliteten av diafragmaet ifølge oppfinnelsen, slik som nettopp beskrevet, kan benyttes ikke bare i forbindelse med titan, men også i forbindelse med fremstilling av andre polyvalente metaller

ved elektrolyse, metaller slik som zirkonium, hafnium, vanadium, niob eller tantal.

Mange variasjoner kan også skje i prosessen som kontrollerer diafragmapermeabiliteten uten derved å gå utenfor oppfinnelsens ramme.

P a t e n t k r a v.

1.
Fremgangsmåte for å kontrollere permeabiliteten for et diafragma i en elektrolysecelle for fremstilling av flerverdige metaller slik som titan, zirkonium, hafnium, vanadium, niob eller tantal, fra en elektrolytt basert på smeltede metallhalogenider, hvorved nevnte diafragma er belagt med en avsetning av metallet som skal fremstilles og kan være positivt eller negativt polarisert, k a r a k t e r i s e r t v e d at spenningsfallet i elektrolytten som impregnerer diafragmaet måles uten å avbryte elektrolysen og at en kontinuerlig strøm sendes inn i nevnte diafragma, hvorved intensiteten og retningen for strømmen reguleres avhengig av spenningsfallet for å opprettholde permeabiliteten innen gitte grenser.

2.
Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at spenningsfallet måles mellom to elektroder nedsenket i elektrolytten på respektive sider av diafragmaet.

3.
Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at spenningsfallet måles mellom cellens anode og diafragmaet.

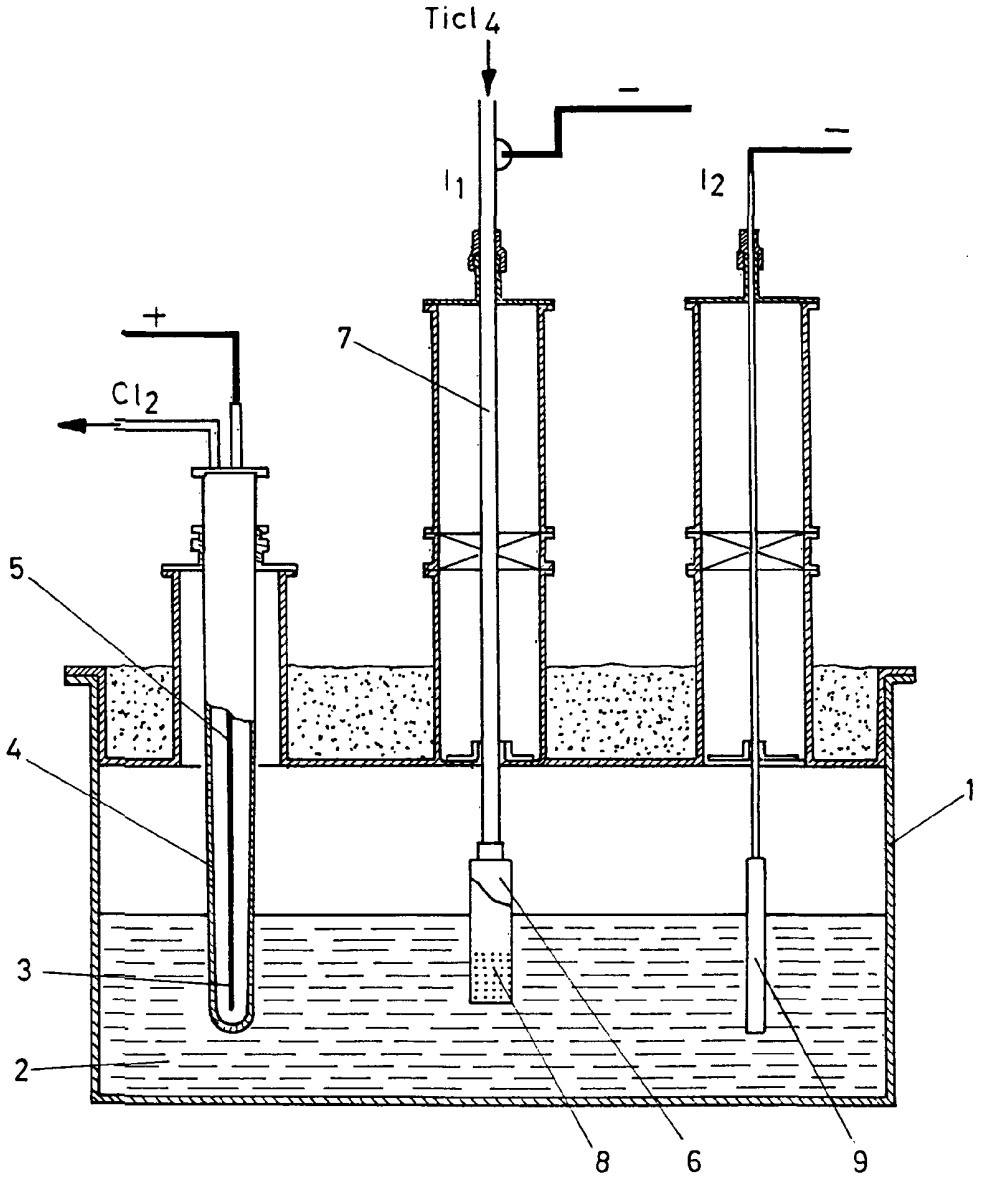


Fig. 1

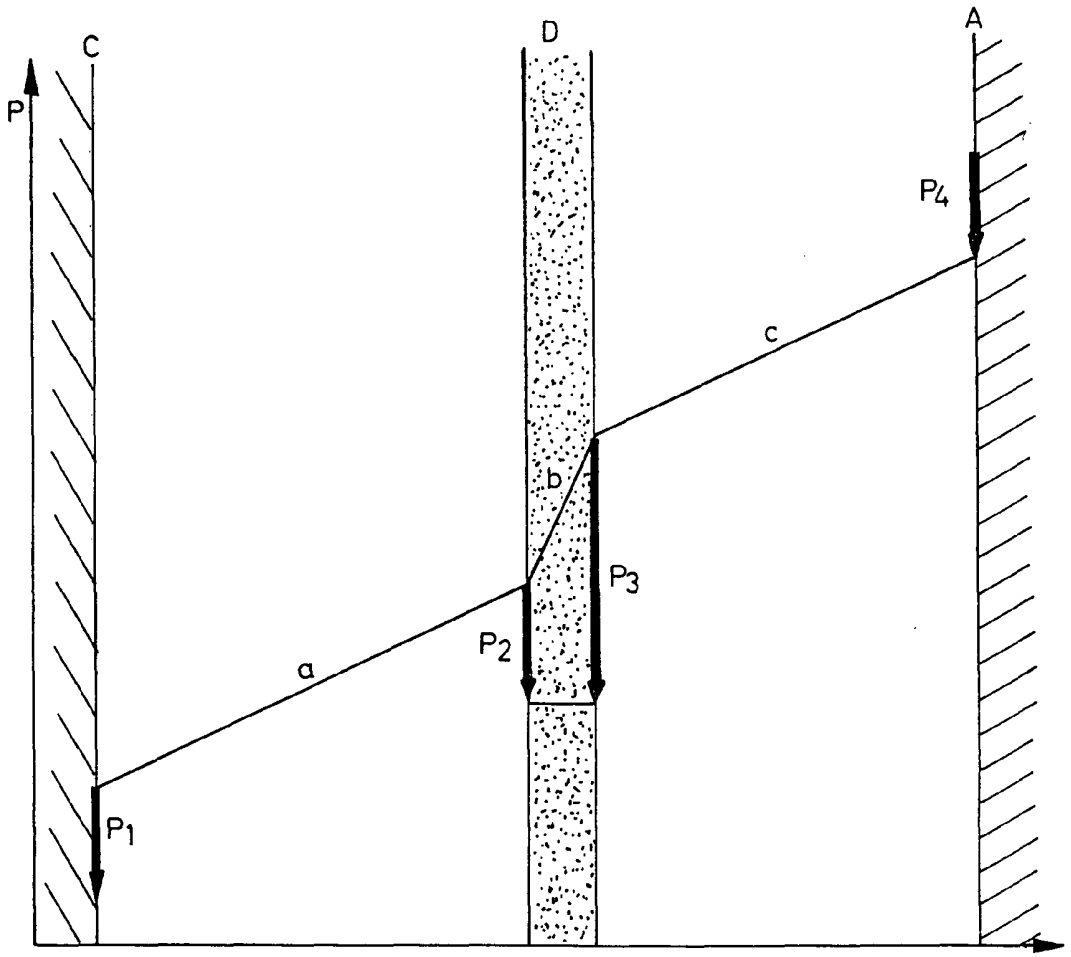


Fig. 2

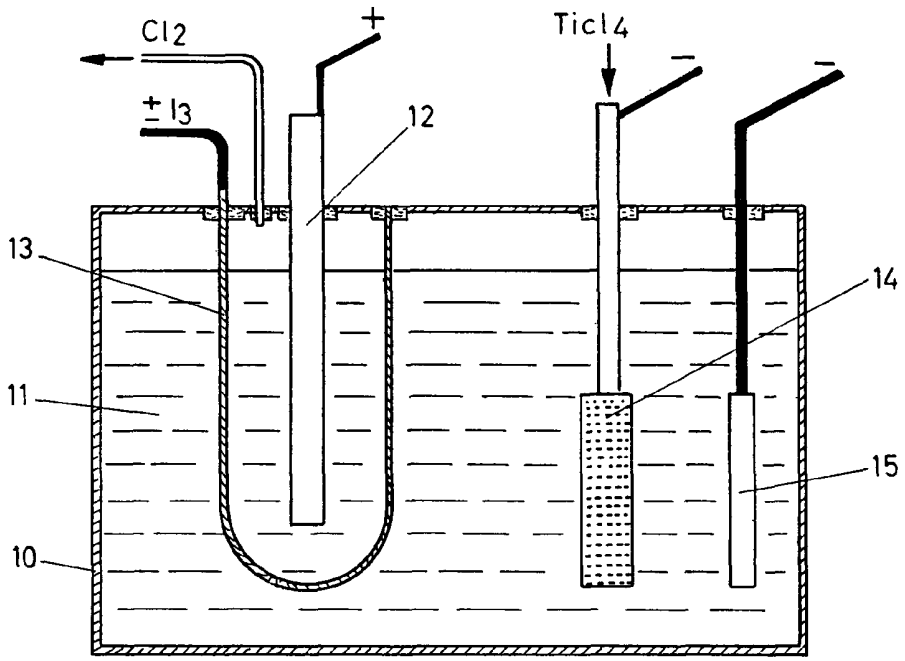


Fig. 3