

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPÉEN**

(45) Date de publication du fascicule du brevet :  
**25.05.88**

(51) Int. Cl.<sup>4</sup> : **C 25 C 7/06**

(21) Numéro de dépôt : **86420087.8**

(22) Date de dépôt : **26.03.86**

(54) **Procédé de contrôle en continu de la teneur en métal dissous dans un bain de sels fondus et son application à l'alimentation continue d'une cellule d'électrolyse en sels dudit métal.**

(30) Priorité : **28.03.85 FR 8505196**

(43) Date de publication de la demande :  
**22.10.86 Bulletin 86/43**

(45) Mention de la délivrance du brevet :  
**25.05.88 Bulletin 88/21**

(84) Etats contractants désignés :  
**AT BE CH DE GB IT LI LU NL SE**

(56) Documents cités :  
**EP-A- 0 053 565**  
**FR-A- 1 154 129**

(73) Titulaire : **PECHINEY**  
**23, rue Balzac**  
**F-75008 Paris (FR)**

(72) Inventeur : **Garnier, Jean-Pierre**  
**1, rue de la Godardière**  
**F-27250 Rugles (FR)**  
Inventeur : **Armand, Marcel**  
**2, Allée de la Roseraie**  
**F-38240 Meylan (FR)**

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

**EP 0 198 775 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

La présente invention qui résulte de travaux effectués dans les laboratoires de l'Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrometallurgie de Grenoble, est relative à un procédé de contrôle en continu de la teneur en métal de transition dissous dans un bain de sels fondus et à son application à l'alimentation continue d'une cellule d'électrolyse en sels dudit métal.

L'homme de l'art sait qu'on peut obtenir de façon industrielle, les métaux de transition par électrolyse en continu dans une cellule d'un au moins de leurs chlorures préalablement dissous dans un bain de sels fondus constitués par des chlorures alcalins et/ou alcalino-terreux. Il sait aussi de FR-A-1154129 qu'on peut utiliser comme sels fondus un mélange de chlorure de métal alcalin et de fluorure de métal alcalin.

On entend ici par métal de transition, tout métal appartenant aux colonnes IVa, Va, VIa de la classification spécifique de Mendeleev et notamment le titane, le zirconium, le hafnium, le tantale, le niobium et le vanadium.

On entend également par électrolyse en continu, un procédé dans lequel le dépôt et l'extraction du métal à la cathode et le dégagement de chlore à l'anode sont en permanence compensés par un apport de chlorure frais ; cet apport étant destiné à maintenir la teneur en métal à produire dissous dans le bain à une valeur relativement constante et de préférence optimale, c'est-à-dire la plus favorable à un bon fonctionnement de la cellule.

Dans un tel procédé, si l'on veut effectivement maintenir la teneur en métal dissous à une valeur constante, il faut alimenter la cellule avec une quantité de chlorures frais correspondant exactement à la quantité consommée par la cellule.

Théoriquement, cette quantité étant proportionnelle à la quantité de métal déposé à la cathode et donc à la quantité de courant électrique passant dans la cellule, il semble à première vue logique de se servir des mesures de l'intensité du courant d'électrolyse et du temps qui s'est écoulé pour déterminer la quantité de chlorures à alimenter. En réalité, du fait de fluctuations inévitables du courant, de l'alimentation en chlorure du métal et du rendement, on constate qu'une telle méthode conduit à des dérives de la teneur en métal dissous par rapport à la teneur optimale, d'autant plus importantes que le temps de fonctionnement de la cellule est long. C'est pourquoi il s'avère nécessaire de recourir à d'autres moyens pour contrôler de manière efficace la teneur du bain en métal dissous.

La solution généralement adoptée consiste à effectuer périodiquement des prélèvements de bain, à les analyser et à ajuster en conséquence les quantités de chlorure du métal à alimenter. Mais cette opération n'est pas simple et surtout sa réponse n'est pas immédiate, de sorte que si les dérives sont plus au moins réduites périodiquement, la teneur en chlorure du métal dissous

dans le bain est rarement égale à la teneur optimale.

Une solution plus intéressante dans le sens qu'elle permet un contrôle continu de la composition du bain et donc une forte atténuation des dérives a été également proposée. Elle consiste à utiliser des électrodes indicatrices du métal dissous constituées par une tige du métal à déposer et plongées dans le bain de sels. Ces électrodes en effet prennent normalement un potentiel qui est fonction de la teneur du bain en métal dissous. Il suffit alors de mesurer ce potentiel par rapport à une électrode de référence pour connaître la teneur que l'on cherche à contrôler. Malheureusement, on constate que pour une variation d'un facteur 10 de la teneur en métal dissous, la variation du potentiel ne dépasse pas quelques dizaines de mV, ce qui est très insuffisant pour permettre un contrôle précis.

La demanderesse ayant cherché à améliorer la sensibilité d'un tel procédé a trouvé que dans la gamme des teneurs en métal de transition dissous généralement mis en œuvre dans les bains d'électrolyse, c'est-à-dire entre 1 et 10 % en poids, la variation de ce potentiel pouvait être fortement amplifiée par l'ajout dans le bain de quantités relativement faibles de certains ions.

C'est ainsi qu'elle a mis au point un procédé caractérisé en ce que l'on introduit dans le bain une quantité de fluorures alcalins et/ou alcalino-terreux telle que le rapport molaire du fluor contenu à la quantité de métal de transition dissous dans le bain soit compris entre 2,5 et 15. Toutefois, les valeurs comprises entre 4 et 8 conduisent à des sensibilités beaucoup plus grandes. Une telle addition permet d'obtenir une variation de potentiel de plusieurs centaines de millivolts pour une variation de + ou - 2,5 % de la teneur en métal dissous, ce qui permet un contrôle précis de cette teneur.

De façon pratique, le procédé consiste donc, connaissant la teneur optimale en métal pour assurer un bon fonctionnement de la cellule, à calculer à partir de cette teneur et du rapport molaire revendiqué la quantité de fluorures à ajouter. Ce fluorure est introduit dans le bain au moment de sa constitution.

La cellule étant équipée d'une électrode indicatrice et d'une électrode de référence, on charge la quantité optimale de chlorure du métal de transition à déposer et après un temps suffisant pour permettre la dissolution on mesure le potentiel avant de démarrer l'électrolyse proprement dite. La teneur en métal dissous peut être confirmée par une analyse du bain.

La cellule est alors mise en service et un fonctionnement régulier peut être réalisé en l'alimentant en chlorures du métal de manière telle que le potentiel mesuré reste constant. On conçoit aisément l'application qui peut être faite de cette mesure à l'alimentation continue de la cellule. Il suffit en effet de comparer le potentiel

mesuré à chaque instant au potentiel de consigne correspondant à la teneur optimale du bain et de commander en conséquence l'alimentation en chlorures. De cette manière, on peut régler très finement le débit de chlorures du métal et avoir une teneur en métal dissous extrêmement précise tout au long de l'électrolyse.

Il se peut qu'il ne soit pas aisé d'incorporer dans une cellule une électrode indicatrice et une électrode de référence, c'est pourquoi la demanderesse a cherché à utiliser les moyens existant dans les cellules classiques.

Dans le cas où la paroi interne de la cellule est métallique, on a trouvé qu'on pouvait l'utiliser comme électrode indicatrice. En effet, sachant que celle-ci doit être constituée par le métal à déposer, on a essayé au cours d'une préélectrolyse en présence du chlorure du métal à déposer, de faire passer un courant continu entre l'anode de la cellule et la paroi de la cuve. Dans ces conditions, on a constaté que le dépôt de métal obtenu sur la cuve peut jouer parfaitement par la suite le rôle d'électrode indicatrice. Si nécessaire, ce dépôt sur la paroi peut être périodiquement reconstitué au cours de l'électrolyse ou même créé en permanence par polarisation cathodique de la cuve.

De plus, la demanderesse a également cherché à supprimer l'installation d'une électrode de référence ; elle y est parvenue en lui substituant l'anode de la cellule. Toutefois, dans ce cas, il s'établit alors dans le circuit de contrôle du potentiel une chute ohmique due au courant d'électrolyse  $I$  qui traverse l'anode. Ceci perturbe la mesure et donne une indication erronée sur la teneur réelle du bain en chlorures dissous. C'est pourquoi la demanderesse incorpore entre l'électrode indicatrice et l'anode un correcteur de chute ohmique dont la constitution est décrite ci-après.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des dessins joints qui représentent :

figure 1 : un schéma montrant une cellule d'électrolyse utilisée pour l'élaboration du hafnium avec son système d'alimentation en chlorures dans laquelle le procédé selon l'invention est mis en œuvre au moyen d'une électrode indicatrice constituée par la cuve d'électrolyse et d'une électrode de référence constituée par l'anode et d'un correcteur de chute ohmique.

figure 2 : un schéma du correcteur.

figure 3 : une courbe de variation du potentiel  $E$  de la cuve (électrode indicatrice) par rapport à la référence (anode + correcteur) en fonction de la teneur en hafnium dissous dans le bain.

Sur la figure 1, on distingue :

1. une cellule d'électrolyse formée d'une cuve métallique (1) fermée par un couvercle étanche (2) sur lequel sont fixées une anode (3) munie d'une cloche (4) de récupération du chlore dégagé, une cathode (5) et une tuyauterie (6) d'alimentation en chlorures de hafnium gazeux ; chacun de ces éléments plongent dans le bain de sels constitués par un mélange de chlorures de potassium et de sodium.

2. un système d'alimentation comprenant un récipient (8) fermé renfermant le chlorure de hafnium en poudre (9) et muni à sa base d'une tubulure communiquant avec une vis sans fin (10) mue par un moteur (11) qui transporte le chlorure du récipient (8) vers un vaporisateur (12) communiquant avec la tuyauterie (6).

3. le système d'alimentation électrique de la cellule, le contrôle du potentiel et de commande d'alimentation de la cellule en chlorures comprenant :

une source de courant continu (13) dont le pôle positif est relié à l'anode et le pôle négatif à la cathode de la cellule respectivement par les conducteurs (14) et (15) ;

un correcteur (16) de chute ohmique relié d'une part au conducteur (14) par l'intermédiaire des bornes A et B d'un shunt (17), d'autre part à un conducteur (18) en liaison avec la cuve (1) par l'intermédiaire de la borne C ;

les bornes A et D du dispositif (16) sont reliées à un comparateur (19) du potentiel mesuré au potentiel de référence qui envoie un signal par l'intermédiaire du conducteur (20) au moteur (11) dans le cas où le potentiel mesuré est en valeur absolue supérieur à la valeur absolue du potentiel de référence.

Sur la figure 2 est représenté le correcteur de chute ohmique comprenant un amplificateur opérationnel noté AOP, deux résistances de même valeur  $R1$ , une résistance variable et réglable  $Rv$ .

Entre l'anode et l'électrode indicatrice (cuve de la cellule), bornes A et C est mesurée une tension  $U$  qui comprend le potentiel  $E$  que l'on désire connaître, plus un terme de chute ohmique  $R.I$ . Cette tension s'écrit :  $U = E + R.I$ .  $R$  est une résistance constante qui ne dépend que de la géométrie, de la nature et de la température du bain fondu.

Pour soustraire le terme  $R.I$  quelle que soit d'ailleurs la valeur de  $I$ , nous mesurons par l'intermédiaire d'un shunt  $r$ , figure 1 repère (17) une tension proportionnelle à  $I$  de valeur  $r.I$ .

Les lois des mailles et des nœuds appliquées au circuit figure 2 donnent pour résultat de la tension de sortie  $S$  :

$$S = U - (R1.r/Rv)I$$

soit

$$S = E + (R - R1.r/Rv)I$$

Au départ de l'opération, un étalonnage est effectué qui consiste à régler la valeur de  $Rv$  de manière à obtenir :

$$R = R1.r/Rv$$

A ce moment, on a alors  $S = E$  qui est indépendant de la valeur de  $I$  et donc de ses fluctuations et qui ne dépend que de la teneur en métal dissous comme il est représenté figure 3.

Ce signal  $S$  est envoyé au comparateur (19).

Sur la figure 3, on voit une courbe qui représente les variations de potentiel  $E$  ou  $S$  en volts de la cuve (électrode indicatrice en hafnium) par

rapport à l'anode corrigée de la chute ohmique (référence normale à chlore) en fonction de la teneur en % d'Hf dissous dans le bain et du rapport molaire R de la quantité de fluor à la quantité de hafnium. Cette courbe a été établie avec un bain équimoléculaire (KCl, NaCl (56 % KCl, 44 % NaCl en poids) fondu à 750 °C auquel on avait ajouté 1,1 % de fluor sous forme de NaF (2, 5 % en poids). On constate une variation de potentiel de 750 mV quand la teneur en hafnium dissous dans le bain passe de 0,5 à 5 % en poids.

D'autres courbes non représentées ici montrent qu'avec une addition de 4,1 % de fluor, on obtient la même variation de potentiel pour une variation de poids de hafnium de 1 à 8 %.

Plus généralement, les maxima de variation et donc de prévision sont obtenus pour un rapport molaire fluor/métal dissous compris entre 4 et 8 mais des résultats encore fort acceptables peuvent être obtenus avec des rapports compris entre 2,5 et 15.

L'invention trouve son application dans tous les cas où on désire fabriquer des métaux de transition par électrolyse en continu de leurs chlorures dans les bains fondus de chlorures alcalins ou alcalino-terreux.

## Revendications

1. Procédé de contrôle en continu de la teneur en métal de transition dissous dans un bain de chlorures fondus placé dans une cellule d'électrolyse et destiné à l'obtention dudit métal, à partir d'un au moins de ses chlorures, dans lequel on mesure le potentiel d'une électrode indicatrice du métal de transition plongeant dans le bain par rapport à une électrode de référence, caractérisé en ce que l'on introduit dans le bain une quantité de fluorures alcalins et/ou alcalino-terreux telle que le rapport molaire du fluor contenu à la quantité de métal de transition dissous est compris entre 2,5 et 15.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport molaire est compris entre 4 et 8.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'électrode indicatrice est constituée par la paroi métallique de la cellule sur laquelle a été déposé du métal de transition.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'électrode de référence est constituée par l'anode de la cellule d'électrolyse munie d'un correcteur de chute ohmique.

5. Application du procédé de la revendication 1 à l'alimentation continue de la cellule en chlorure du métal de transition, caractérisé en ce que l'on compare le potentiel mesuré à un potentiel de consigne correspondant à la teneur optimale du bain en chlorure du métal de transition et commande l'alimentation tant que le potentiel mesuré reste en valeur absolue supérieur à la valeur absolue du potentiel de consigne.

## Claims

1. A process for continuously controlling the proportion of transition metal dissolved in a bath of molten chlorides which is disposed in an electrolysis cell and which is intended for the production of said metal, from one at least of the chlorides thereof, wherein the potential of an indicator electrode of the transition metal which dips into the bath is measured with respect to a reference electrode, characterised by introducing into the bath an amount of alkali metal and/or alkaline earth fluorides such that the molar ratio of the fluorine contained to the amount of dissolved transition metal is between 2.5 and 15.

2. A process according to claim 1 characterised in that the molar ratio is between 4 and 8.

3. A process according to claim 1 characterised in that the indicator electrode comprises the metal wall of the cell on which transition metal has been deposited.

4. A process according to claim 1 characterised in that the reference electrode is formed by the anode of the electrolysis cell, provided with an ohmic drop corrector.

5. Use of the process of claim 1 for the continuous feed of chloride of the transition metal to the cell, characterised by comparing the measured potential to a reference potential corresponding to the optimum amount of transition metal chloride in the bath and providing for a feed as long as the measured potential remains in terms of absolute value higher than the absolute value of the reference potential.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Überwachung des Gehalts eines in einem Chloridschmelzbad gelösten Übergangsmetalls in einer Elektrolysezelle zur Herstellung des Metalls aus mindestens einem seiner Chloride, wobei die Spannung einer in das Bad eintauchenden Meßelektrode aus dem Übergangsmetall im Vergleich zu einer Bezugselektrode bestimmt wird, dadurch gekennzeichnet, daß in das Bad eine solche Menge an Alkali- und/oder Erdalkalifluoriden eingebracht wird, daß das Molverhältnis von Fluor zu gelöstem Übergangsmetall von 2,5 bis 15 beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Molverhältnis von 4 bis 8 verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Meßelektrode verwendet wird, die aus der Metallwand der Zelle, auf die das Übergangsmetall niedergeschlagen wurde, besteht.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Bezugselektrode aus der Anode der Elektrolysezelle, die mit einem Regler für den Ohmschen Spannungsabfall ausgerüstet ist, besteht.

5. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 zur kontinuierlichen Versorgung der Zelle mit

Übergangsmetallchlorid, dadurch gekennzeichnet, daß die gemessene Spannung mit einer Einstellspannung verglichen wird, die dem optimalen Gehalt des Bads an Übergangsmetallchlorid

entspricht und die Zufuhr regelt, solange der Absolutwert der gemessenen Spannung über dem Absolutwert der Einstellspannung bleibt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

5

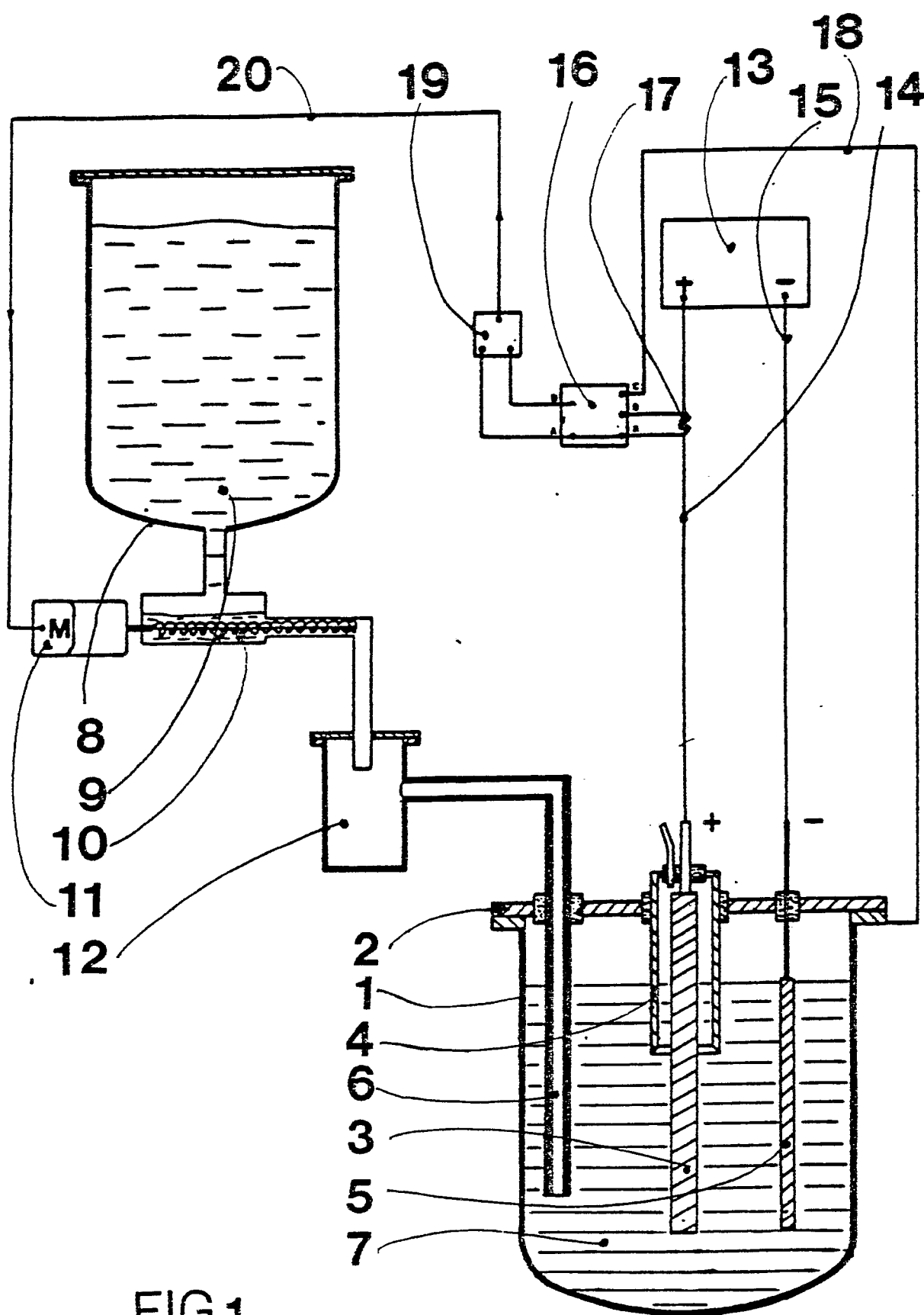


FIG.1

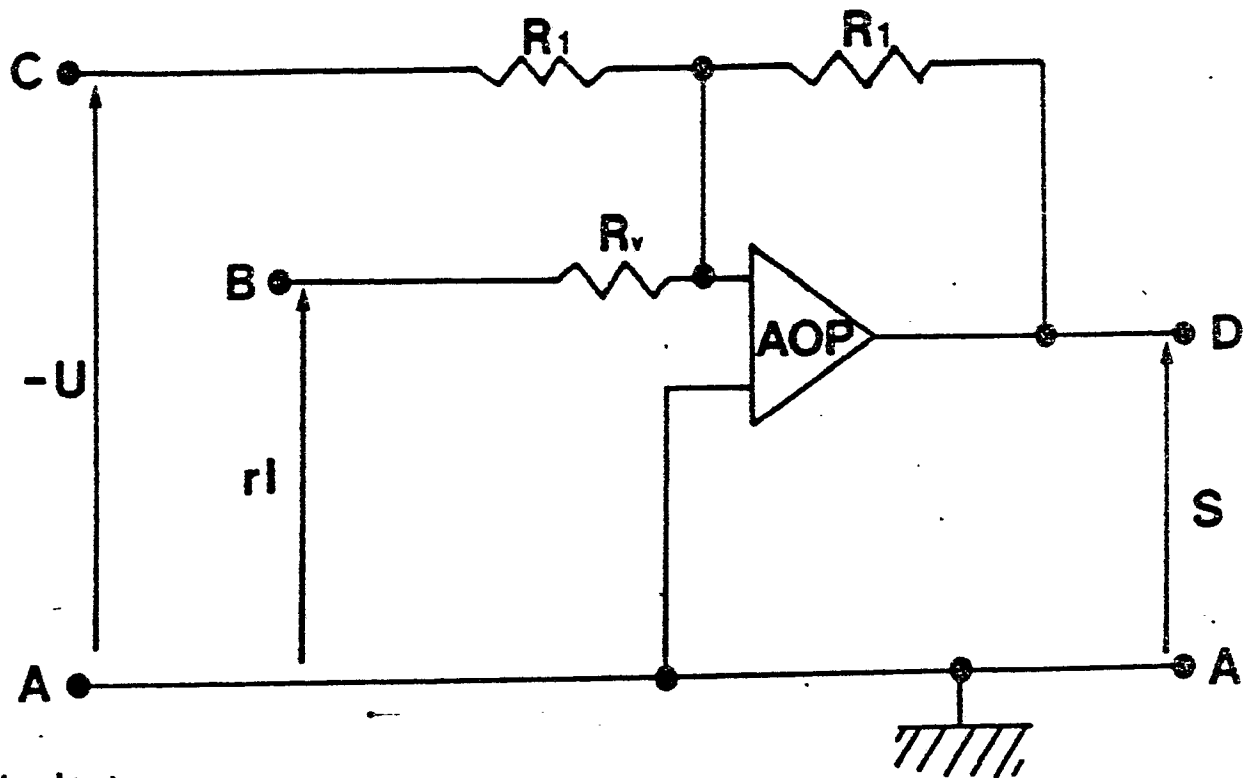


FIG.2

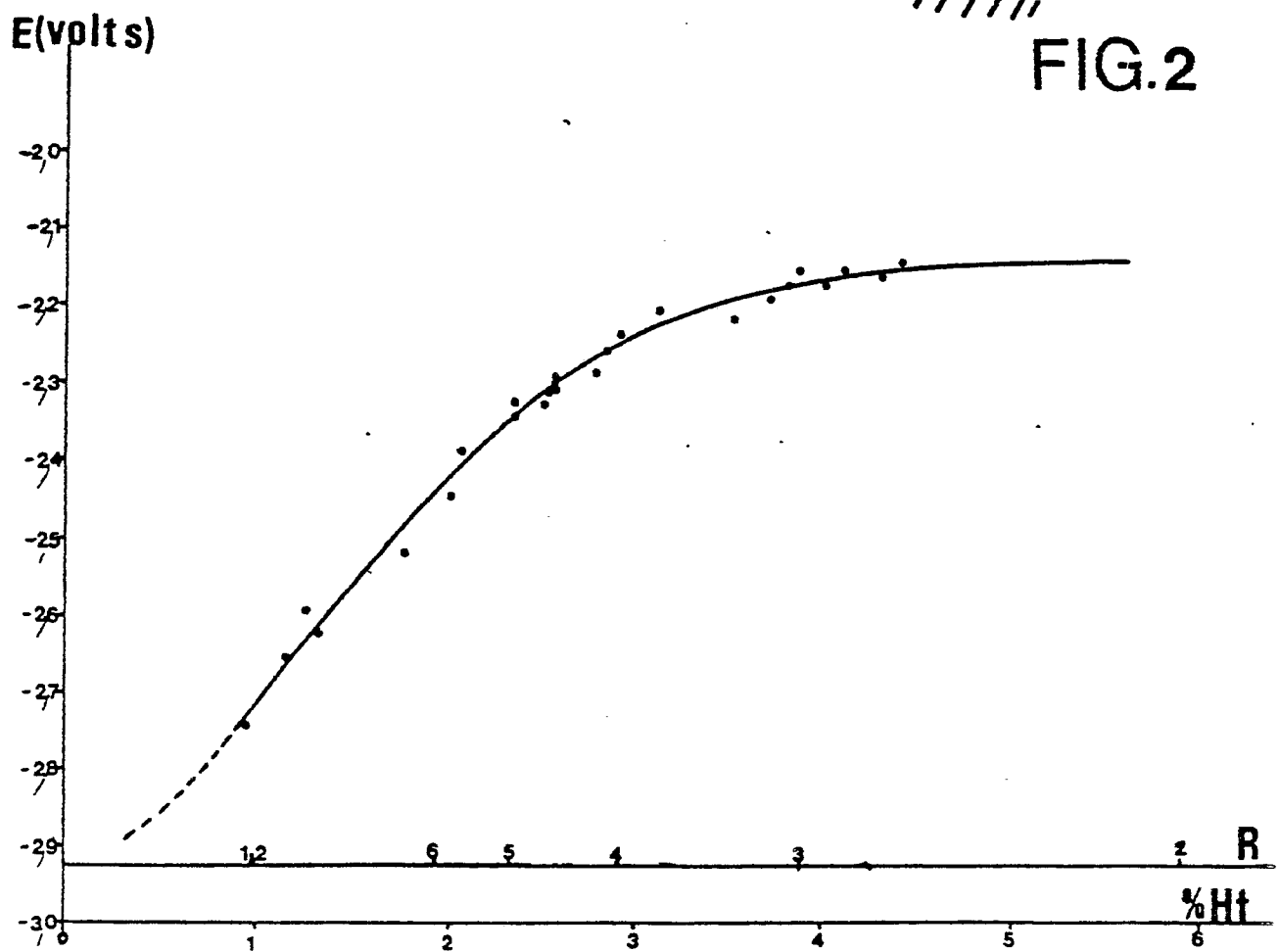


FIG.3