

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 17 mai 1985.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 47 du 21 novembre 1986.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : EXTRAMET. — FR.

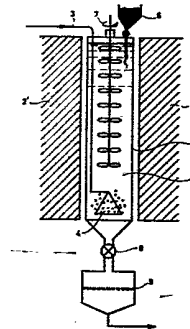
⑦2 Inventeur(s) : Gérard-Pierre Bienvenu, Bernard Chaleat, Dominique Dubruque, Jean-Claude Girardot et Philippe Vaxelaire.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Annick Thibon-Littaye.

⑤4 Procédé pour la production de métaux par réduction de sels métalliques, métaux ainsi obtenus et dispositif pour sa mise en œuvre.

⑤7 Le procédé de production d'un métal par réduction d'un sel de ce métal se caractérise en ce que l'on réalise un échange entre un métal réducteur et un métal réductible au sein d'un bain de sels métalliques fondus, dans des conditions où le métal réductible à l'état de métal réduit est non miscible dans ce bain en présence du métal réducteur à l'état de sel fondu et/ou dissous dans ledit bain.



PROCEDE POUR LA PRODUCTION DE METAUX
PAR REDUCTION DE SELS METALLIQUES, METAUX AINSI
OBTENUS ET DISPOSITIF POUR SA MISE EN OEUVRE.

La présente invention concerne la préparation de
5 métaux par réduction de leurs sels, suivant un procédé
qui fait intervenir une réaction d'échange chimique avec
un métal réducteur pour le métal réductible à produire,
dans un milieu réactionnel assurant le contact entre les
métaux et les sels correspondants. Elle permet d'obtenir
10 des métaux réduits à l'état liquide ou solide, aisément
séparables du milieu réactionnel, mais son intérêt
industriel est surtout sensible pour la production de
métaux réfractaires en poudre.

Le titane est un exemple d'un tel métal réfrac-
15 taire.

Actuellement, les procédés les plus couramment
utilisés pour fabriquer le titane sont le procédé Kroll,
et le procédé Hunter, qui consistent à utiliser à titre
d'agent réducteur du magnésium ou du sodium respective-
20 ment, que l'on fait agir à haute température et en
atmosphère neutre, sur des vapeurs de chlorure de titane.

Ces procédés conduisent à du titane sous une
forme poreuse, que l'on qualifie fréquemment pour cette
raison d'éponge. Or ces éponges ne sont généralement pas
25 utilisables sous cette forme directement. Elles nécessitent
des traitements de purification ultérieurs qui sont très
énergivores. Et si elles sont transformées en lingots, on
doit déplorer, lors de l'usinage des lingots, les pertes de
matière importantes, qui peuvent varier de 30 % à 90 % du
30 poids suivant la forme des produits visés.

La présente invention apporte une solution à ces
difficultés, grâce à un procédé permettant de fabriquer
de la poudre de titane qui est utilisable directement par
les techniques de la métallurgie des poudres. Son

intérêt, particulièrement évident pour le titane, existe également à l'égard d'autres métaux, à l'égard notamment du tantale, qui est utilisé en poudre pour la fabrication de condensateurs. De plus, le même procédé peut
5 également se révéler fort utile pour produire d'autres métaux obtenus à l'état liquide, éventuellement en combinaison avec un métal obtenu en poudre, simultanément ou séparément.

L'invention propose un procédé de production d'un
10 métal par réduction d'un sel de ce métal, caractérisé en ce que l'on réalise un échange entre un métal réducteur et un métal réductible au sein d'un bain de sels métalliques fondus, dans des conditions où le métal réductible à l'état de métal réduit est non miscible
15 dans ce bain en présence du métal réducteur à l'état de sel fondu et/ou dissous dans ledit bain.

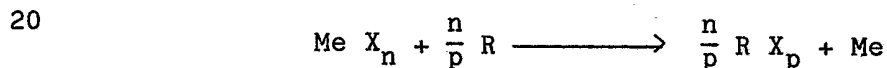
Il doit être entendu que chacun des métaux intervenant dans la réaction peut être aussi bien un métal pur qu'un mélange de métaux ou un alliage, de même que les
20 sels métalliques correspondants peuvent être des mélanges de sels. On peut en particulier trouver intérêt à opérer la réaction sur des mélanges de sels fondus formant entre eux des eutectiques fondant à une température plus faible que les sels individuels, ceci soit pour le métal réductible, soit de préférence pour le métal réducteur, soit
25 encore pour chacun d'eux.

Dans la mise en oeuvre du procédé, il est avantageux d'assurer une fine répartition des produits réagissants dans le bain de sels fondus constituant le milieu
30 réactionnel. Cette condition permet encore de partir de produits réagissants très divers, à l'état de solides finement divisés, de liquides ou de gaz, qui alors ne seront pas nécessairement dissous dans le bain. Toutefois, des conditions préférentielles pour la mise en oeuvre du
35 procédé impliquent la mise en solution du métal réducteur, généralement grâce à sa transformation en un composé soluble dans le bain, tandis que le métal à

produire est initialement sous forme d'un composé soluble et obtenu à l'état de métal réduit non soluble, et plus particulièrement de poudre solide.

5 Selon une caractéristique secondaire du procédé
objet de l'invention, le métal réducteur est produit dans
le même bain à partir de son sel et d'un composé d'un
métal plus réducteur que lui. C'est dire que le procédé
de l'invention peut être appliqué plusieurs fois dans une
même chaîne de réactions d'échange successives, et que
10 par exemple, le métal réduit obtenu selon l'invention dans
une première étape peut être utilisé comme métal
réducteur dans une seconde étape, également réalisée
selon l'invention.

15 Un mode de réalisation particulièrement avanta-
geux de l'invention consiste en un procédé pour la pro-
duction d'un métal Me, à partir d'un de ses halogénures
de formule MeX_n , suivant lequel on fait réagir sur ledit
halogénure au moins un métal réducteur R selon le schéma
réactionnel :



n et p étant des nombres entiers correspondant respecti-
vement aux valences de Me et R, en effectuant la réaction
dans un bain comprenant au moins un sel fondu dudit métal
réducteur R, puis on recueille le métal Me ainsi formé,
25 non miscible dans ce bain.

En pratique, on a tout intérêt à appliquer le
procédé sur des métaux présentant une grande solubilité
dans leurs halogénures fondus, tels que le calcium, le
sodium, ou à un moindre degré le magnésium. On aura
30 compris que d'une manière générale, les sels constituent
un milieu de transport et de mise en contact, au sein duquel
les deux métaux, éventuellement à l'état d'ions, échan-
gent leurs places respectives.

La température du bain est naturellement choisie
35 à une température égale ou supérieure à la température
de fusion de ses constituants essentiels, et spécialement

notamment à celle de l'halogénure RX_p du métal réducteur, qui peut ainsi constituer lui-même ledit sel fondu. Dans le cas où le métal réduit est obtenu à l'état solide, cette température agit généralement sur la granulométrie du métal qui se forme, une température plus élevée conduisant à des particules métalliques plus grosses et réciproquement.

Au lieu d'utiliser un seul métal réducteur, il est possible d'employer un alliage ou un mélange d'au moins deux métaux réducteurs, le sel fondu étant alors constitué par un mélange de sels, et plus particulièrement d'halogénures de chacun desdits métaux constituant l'alliage ou le mélange métallique.

Lorsque l'on met en oeuvre un mélange de sels fondus, on utilise de préférence, lorsque cela est possible, un mélange formant un eutectique, ceci afin de pouvoir travailler au voisinage de la température de fusion de cet eutectique, qui est en général largement inférieure aux températures de fusion de chacun des sels qui le constituent.

Le procédé peut être avantageusement mis en oeuvre suivant les techniques des échanges chimiques à contre-courant. On assure alors la réduction par échange progressif entre deux flux de sels fondus en contact dont l'un s'enrichit en métal réduit à contre-courant de l'autre qui s'enrichit en métal réducteur, aux dépens des sels correspondants.

Ainsi, on peut opérer dans un réacteur dans lequel l'halogénure $Me X_n$ et le métal réducteur R sont introduits dans le bain de sel fondu à deux extrémités opposées dudit réacteur. Par exemple, dans un réacteur vertical, le métal réducteur (étant entendu que l'on englobe dans cette expression l'alliage ou le mélange métallique) peut être introduit à la partie supérieure du réacteur, à l'état d'un solide finement divisé, par exemple de granulométrie de l'ordre de 0,5 à 2 millimètres.

Ainsi qu'on l'aura déjà compris, il est également possible d'introduire le métal réducteur sous forme d'une dispersion liquide ou en phase vapeur, qu'elle soit pure ou diluée, dont on assure un mixage efficace dans le bain, ou de le produire in situ à l'entrée du bain.

Suivant les circonstances propres à chaque application particulière, l'halogénure métallique $Me X_n$ peut être introduit sous forme liquide dans le réacteur, étant entendu que la température du bain de sel fondu, qui est généralement élevée (supérieure à 500 °C dans la plupart des cas), peut provoquer une vaporisation de l'halogénure qui peut suffire à entraîner sa dispersion et éventuellement sa dissolution dans le bain. Il est également possible, pour retrouver des conditions analogues, de procéder directement à une injection d'halogénure dans le sel fondu sous forme gazeuse.

Les injections de l'halogénure de métal $Me X_n$ d'une part, et du métal réducteur d'autre part, peuvent être effectuées simultanément ou non et à une certaine distance les unes des autres de telle sorte que l'halogénure $Me X_n$ d'une part, et le métal réducteur R d'autre part, soient dissous dans le sel avant qu'ils ne puissent réagir l'un sur l'autre.

Le métal réduit Me à produire peut être choisi notamment parmi ceux du groupe constitué par : Al, Si, Cr, Co, Fe, Ni, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo et W.

Pour des raisons qui seront expliquées dans la suite de la présente description, l'invention, sans y être limitée, est plus particulièrement appropriée pour les métaux dits réfractaires, c'est-à-dire ceux qui ont des points de fusion extrêmement élevés. Parmi ces métaux, on citera notamment le titane, le silicium, le chrome, le cobalt, le fer, le nickel, le zirconium, le vanadium, le niobium, le tantale, le molybdène, et le tungstène.

Dans le cas le plus fréquent, l'halogénure de ces métaux qui est utilisé dans le cadre du procédé selon

l'invention est un chlorure.

A titre de métal réducteur R, on peut utiliser notamment le lithium (Li), le sodium (Na), le potassium (K), le béryllium (Be), le magnésium (Mg), le calcium (Ca), ou
5 le strontium (Sr). Comme on l'a déjà indiqué, le calcium et le sodium sont en général préféré, plus le magnésium dans certains cas. A titre d'exemple, on peut citer le mélange Mg/Ca, qui a permis d'obtenir des résultats particulièrement intéressants dans le cas de la production de
10 titane.

Il va de soi que dans ce cas, le bain de sel fondu est constitué avantageusement par un mélange $MgCl_2/CaCl_2$. D'une part, un tel mélange permet, en utilisant pour partie du magnésium, de baisser le prix de revient du procédé
15 puisque le magnésium est moins coûteux que le calcium. D'autre part, la présence de calcium, qui est plus soluble dans son propre sel $CaCl_2$ que le magnésium dans le sien, favorise le contact intime entre ces métaux et le chlorure du métal Me. La réaction aboutit à la réduction du chlorure de Me pour former le métal correspondant.
20

Un autre exemple de mélange de métaux réducteurs, exploitant la possibilité de former un mélange eutectique des sels de ces métaux, est celui du mélange Mg/Na sous la forme notamment des chlorures $MgCl_2/NaCl$,
25 l'eutectique formé dans les proportions appropriées présentant un point de fusion relativement bas. Pour des raisons analogues, on peut également citer l'eutectique $CaCl_2/NaCl$.

Il va de soi que dans le cas où des mélanges de
30 métaux réducteurs sont utilisés en conjonction avec un tel eutectique, il est préférable que les métaux réducteurs soient introduits dans des proportions similaires à celles qu'ils présentent dans le mélange eutectique.

Un autre avantage de l'invention réside dans la
35 possibilité de former des alliages dans le cadre de la

production du métal réduit. Pour ce faire, il suffit d'injecter non pas un halogénure métallique MeX_n , mais un mélange de plusieurs halogénures de différents métaux. En choisissant de façon appropriée les halogénures, plus
5 particulièrement les chlorures des métaux en cause, et en les introduisant dans des proportions choisies, on peut aboutir à des alliages dont la constitution reflètera les proportions des métaux introduits. Lorsque la production directe des alliages en poudre n'apparaît pas possible, on
10 peut cependant réaliser l'alliage ultérieurement, par frittage à partir du mélange métallique par les techniques classiques de la métallurgie des poudres.

L'homme de l'art comprendra que les possibilités de formation d'alliages sont très grandes, sinon infinies,
15 et qu'il n'est pas possible de les citer toutes ici.

A titre d'illustration, on mentionnera néanmoins l'alliage dénommé TA 6 V, réalisé en introduisant au cours du processus des chlorures de titane, de vanadium et d'aluminium dans des proportions telles que les proportions
20 d'aluminium et de vanadium dans l'alliage final soient comprises dans les gammes :

$$5,5 \% < \text{Al} < 7 \% \quad 3,5 \% < \text{V} < 4,5 \%$$

En y ajoutant du chlorure d'étain et du chlorure de cuivre, et en respectant les proportions appropriées, on
25 peut réaliser un alliage du type TA 6V 6 E2 dans lequel :
 $0,35 \% < \text{Fe} < 1 \%$; $5 \% < \text{Al} < 6 \%$; $5 \% < \text{V} < 6 \%$;
 $1,5 \% < \text{Sn} < 2,5 \%$; $\text{Cu} = 0,5 \text{ env.}$

A l'aide de ce procédé, dans des conditions de mise en oeuvre similaires, on a également pu obtenir des
30 alliages du type TA 5 E, avec :
 $4 \% < \text{Al} < 6 \%$; $2 \% < \text{Sn} < 3 \%$,
ainsi que des alliages du type TA 8 DV avec :
 $7,3 \% < \text{Al} < 8,5 \%$; $0,75 \% < \text{Mg} < 1,25 \%$;
 $0,75 \% < \text{V} < 1,25 \%$.

35 Toutes les proportions mentionnées pour les alliages précédents correspondent à des pourcentages

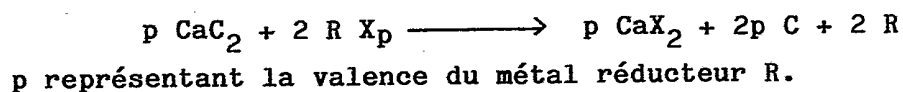
exprimés en poids.

Les quantités respectives des différents constituants intervenant dans la mise en oeuvre du procédé doivent correspondre sensiblement aux proportions stoechiométriques indiquées par le schéma réactionnel précédemment évoqué.

A titre de métal réducteur, on a indiqué précédemment qu'il était possible d'utiliser soit un métal simple, soit un mélange de métaux, soit encore des alliages métalliques, étant entendu que dans le mode de mise en oeuvre préféré de l'invention, le bain de sels fondus comprendra alors un mélange en proportions semblables des halogénures de ces métaux. Bien des alliages des métaux précités peuvent être utilisés, parmi lesquels on pourra mentionner à titre d'exemple, l'alliage CaMg.

Un autre intérêt du procédé selon la présente invention est de se prêter à la production de métaux dans des dispositifs d'échange à contre-courant fonctionnant de façon pratiquement continue et non pas de façon séquentielle comme dans les dispositifs de l'art antérieur. On peut avantageusement assurer en permanence la régénération du métal réducteur à partir de son halogénure formé selon le schéma réactionnel mentionné au début de la présente description.

Selon un mode de mise en oeuvre particulier, qui suppose que le métal réducteur du procédé n'est pas le calcium, une telle régénération peut être effectuée, par exemple, par réduction au moyen du carbure de calcium, dont la réaction sur l'halogénure de métal réducteur formé à l'issue du procédé se traduit de la manière suivante :



Il est possible de combiner cette régénération avec une production du métal réducteur dans le bain de

sels fondus lui-même à partir d'un autre métal ou composé métallique plus réducteur. Dans ce cadre, on peut notamment, dans l'exemple ci-dessus, introduire le carbure de calcium dans le mélange réactionnel, à l'extrémité
5 du bain d'échange à contre-courant, afin de former in situ le métal réducteur R dans le réacteur.

Aux fins d'illustration, l'invention sera maintenant décrite en référence au dessin annexé qui représente un mode de réalisation d'un dispositif pour la mise
10 en oeuvre du procédé selon l'invention.

Ce dispositif comprend un réacteur 1 dont la hauteur est grande par rapport à la largeur pour les raisons qui seront expliquées ci-après. Des moyens de chauffage 2,2', de type connu en soi, sont disposés autour
15 du réacteur 1, afin de permettre à celui-ci d'atteindre et de se maintenir à la température requise.

L'halogénure de métal $Me X_n$, qui peut par exemple être du $TiCl_4$, est introduit par un tube 3 qui débouche à la partie inférieure du réacteur 1, dans un diffuseur 4
20 qui permet d'assurer la dispersion de l'halogénure métallique au sein du liquide contenu dans le réacteur 1.

Ce liquide 5 est constitué par un mélange d'halogénures métalliques en fusion, dans lequel se produit l'échange d'oxydo-réduction entre le métal à réduire Me
25 et le métal réducteur R.

Le métal réducteur R, supposé à l'état solide, est introduit en 6 dans le réacteur 1, à la partie la plus éloignée par rapport au diffuseur 4. Dans le cas de la figure, le diffuseur 4 se situe au fond du réacteur, la
30 trémie d'alimentation en métal réducteur 6 étant à la partie supérieure dudit réacteur.

Le processus conduit dans le bain fondu 5 implique la dissolution de l'halogénure $Me X_n$ dans ce bain d'une part, la dispersion et la dissolution au moins partielle du
35 métal réducteur dans son halogénure $R X_p$ d'autre part. En fait, le procédé de l'invention est alors un procédé du

type à contre courant dans lequel les réactifs sont introduits en des lieux différents et se dirigent l'un vers l'autre tandis qu'ils se transforment progressivement.

Afin d'assurer une bonne homogénéisation du milieu réactionnel, des moyens d'agitation 7 peuvent être prévus dans le réacteur 1. On peut d'ailleurs préciser qu'il est également possible de réaliser la mise en contact de l'halogénure $Me X_n$ avec le métal réducteur R en mettant l'ensemble du bain en circulation dans un réacteur à plusieurs compartiments.

Dans la partie supérieure du réacteur 1, le métal ou les métaux introduits en 6 sont tout d'abord entraînés mécaniquement, puis dissous ou dispersés ; ils migrent ensuite par diffusion ou par convection au sein du milieu réactionnel.

Les réactifs cheminent donc à contre-courant et dans la zone inférieure du réacteur où la concentration en métal réducteur est faible, il s'opère une réduction ménagée des halogénures introduits en fond du réacteur, laquelle conduit à des sous-halogénures solubles, tandis que dans la partie supérieure la solution homogène peut être réduite par les métaux réducteurs dissous ou dispersés pour donner naissance à une poudre qui décante facilement.

Il s'agit en effet ici d'une caractéristique essentielle de l'invention qui est de permettre d'obtenir non pas des éponges métalliques comme dans l'art antérieur, mais des poudres qui, à l'état solide à la température à laquelle on opère peuvent décanter aisément dans le réacteur 1.

Pour récupérer la poudre de métal Me, on peut procéder de diverses manières après avoir vidé le réacteur 1 par une vanne thermique 8, équipée de moyens de chauffage permettant de liquéfier les sels et métaux solidifiés. On peut notamment envoyer la partie de bain concernée sur un filtre 9 où l'on recueille un "gâteau"

du métal réductible Me que l'on peut reprendre après broyage à l'alcool, à l'eau, ou encore à l'eau acidulée pour en extraire le métal pulvérulent. Il est également possible de séparer le métal Me de son sel par distillation de ce dernier.

Dans l'état physique dans lequel il se trouve, le métal Me peut être aisément travaillé par des moyens connus en soi compte tenu de son degré de pureté élevé. Il peut notamment être utilisé dans la métallurgie des poudres, par des techniques aisément mises en oeuvre, par opposition aux éponges difficiles à broyer qui étaient obtenues par les techniques antérieurement appliquées aux métaux, tels que le titane.

Afin de régénérer le bain de sel, on peut mettre celui-ci en contact avec un composé d'un métal plus réducteur, par exemple du carbure de calcium. En supposant que la régénération s'effectue dans un réacteur séparé plutôt que directement dans le bain d'halogénures, on peut prévoir que le réducteur R soit extrait par décantation ou par distillation en faisant le vide. Le sel résiduel CaX_2 contenant le carbone et les impuretés du carbure peut être retraité par insufflation d'air pour le purifier et générer de la chaleur.

Dans la pratique, quand il s'agit de chlorure de calcium, un tel simple retraitement à l'air suffit à débarrasser le sel du carbone. Le sel, alors parfaitement anhydre, peut être employé dans d'autres sections d'une installation de production de métaux réductibles, par exemple pour mettre en oeuvre la chloration de leurs oxydes ou pour préparer l'halogénure de métal réducteur RXp , tel que par exemple le chlorure de magnésium anhydre dans le cas où R est le magnésium et X est le chlore.

On a ainsi employé avec succès le chlorure de calcium anhydre produit par la section de réduction au carbure de calcium pour effectuer une déshydratation très poussée de gaz chlorhydrique chargé de vapeur d'eau qui résultait de la déshydratation du chlorure de magnésium

sous un courant de gaz chlorhydrique.

Les exemples ci-après sont donnés à titre de complément d'illustration du procédé selon l'invention.

Exemple 1

5 Dans cet exemple, l'halogénure de métal $Me X_n$ était le tétrachlorure de titane $TiCl_4$, et le métal réducteur R était le calcium.

On a envoyé du tétrachlorure de titane à l'état liquide à l'aide d'un injecteur au fond d'un réacteur
10 tubulaire qui était placé verticalement. Le tétrachlorure de titane s'est volatilisé et les bulles de gaz s'échappaient à la base de l'injecteur où elles étaient finement dispersées par un système mécanique approprié, auquel était superposée une agitation mécanique. On a ensuite
15 envoyé du calcium au sommet du réacteur sous forme de billes qui se sont facilement dissoutes dans le bain de $CaCl_2$ fondu qui constituait le milieu réactionnel. $TiCl_4$ passait en solution dans le bain progressivement et en conjonction avec une pré-réduction de $TiCl_4$ en $TiCl_3$ et
20 $TiCl_2$ à la base du réacteur. En tête du réacteur, la réduction se poursuivait jusqu'au titane métal.

Afin d'éviter la corrosion des parois du réacteur, on a prévu un léger excédent de calcium par rapport aux proportions stoechiométriques correspondant à
25 la réaction de réduction du $TiCl_4$ par Ca.

Le réacteur utilisé était de forme cylindrique et avait un diamètre de 8 cm. On a versé dans ce réacteur, 3 kg de $CaCl_2$, le bain de sel fondu ayant une hauteur de l'ordre de 30 cm environ. On a opéré à la température
30 du chlorure de calcium fondu, à savoir 830°C.

Après mise en route de l'agitation du bain, on a injecté au sommet du réacteur les billes de calcium dont le diamètre moyen était de l'ordre de 1 mm. Cette introduction s'est effectuée au rythme d'environ 10 à 20 g de
35 calcium par minute.

A la base du réacteur, le TiCl_4 était injecté à raison de 30 à 50 g par minute. Les débits respectifs de TiCl_4 et de Ca étaient ajustés de manière à avoir toujours un léger excédent de Ca par rapport aux coefficients stoechiométriques, ce qui correspondait sensiblement au rapport :

$$\frac{\text{TiCl}_4}{\text{Ca}} = 2,275$$

Après une heure d'injection de produit, le niveau du bain a presque doublé et on a arrêté l'introduction des réactifs. Pendant toute la durée de la réaction, la température a été maintenue à 830°C au moyen d'une régulation thermique du four.

La pression dans le réacteur ne dépassait pas 130000 Pa. On a laissé l'agitation se poursuivre pendant environ 15 minutes, puis on l'a arrêtée de manière à laisser décanter la poudre de titane. Cette décantation a duré environ 10 minutes.

On a alors soutiré la moitié inférieure du bain par l'intermédiaire d'une vanne thermique et cette moitié a été envoyée sur un filtre de type connu en soi.

Bien entendu, il était ainsi possible de répéter l'opération indéfiniment afin de produire en continu de la poudre de titane.

On a analysé, du point de vue chimique, la poudre de titane ainsi obtenue ; cette analyse a donné les résultats suivants, dans lesquels les pourcentages, comme d'ailleurs dans tout le présent texte, sont indiqués en poids.

30	Ti : 99,80 %
	O : 0,05 % (500 ppm)
	Fe : 0,05 % (500 ppm)
	Ni : 0,004 % (40 ppm)
	Cr : 0,007 % (70 ppm)
35	N : 0,005 % (50 ppm)

H : 0,015 % (150 ppm)

S : 0,025 % (250 ppm)

La granulométrie de la poudre de titane était comprise entre 1 et 10 microns.

5

Pour une quantité de 1,08 kg de Ca injectée et 2,55 kg de TiCl_4 , on a récupéré entre 600 et 640 g de poudre de titane, ce qui correspondait à un rendement compris entre 92,5 % et 99 %.

Exemple 2

10

Afin d'abaisser la température du milieu réactionnel, et par voie de conséquence la consommation énergétique, on a opéré dans un mélange eutectique $\text{CaCl}_2/\text{NaCl}$ dont le point de fusion est de l'ordre de 500°C , pour une composition pondérale correspondant à environ 34,5 % en poids de NaCl.

15

Afin de maintenir la composition eutectique, on a prévu l'addition simultanée de chlorure de sodium pulvérulent, en même temps que de calcium, à raison de 146,3 g de NaCl pour 100 g de Ca.

20

Les autres conditions opératoires étaient identiques à celles de l'exemple 1.

Dans le réacteur contenant au départ 3 kg de mélange eutectique $\text{CaCl}_2/\text{NaCl}$, on a ajouté 0,5 kg de Ca, 0,73 kg de NaCl, et 1,18 kg de TiCl_4 pendant une heure à une température égale approximativement à 580°C .

25

Après décantation et filtration, on a récupéré 292 g de titane en poudre, d'une granulométrie comprise entre 0,3 et 5 microns, ce qui correspondait à un rendement de l'ordre de 97 % en poids.

30

La pureté de la poudre de titane, après analyse, était de l'ordre de 99,85 %.

Les teneurs des impuretés décelées étaient sensiblement plus basses que dans l'exemple précédent, à savoir :

Fe 300 ppm
O 250 ppm
H 100 ppm

Exemple 3

5 Dans cet exemple, le métal Me que l'on cher-
chait à récupérer était toujours le titane, mais le
métal réducteur R était le magnésium.

On a utilisé un réacteur identique à celui
employé dans les exemples précédents, mais au lieu du
10 CaCl_2 , on a utilisé MgCl_2 anhydre et on a opéré à une
température de l'ordre de 760°C .

On a injecté 3,9 kg de TiCl_4 et, d'autre part,
0,76 kg de magnésium, introduit à l'état solide
divisé et activement dispersé dans le bain.

15 On a ainsi obtenu 0,965 kg de Ti, ce qui corres-
pondait à un rendement de 98 % environ.

L'analyse a révélé que la poudre de titane
avait sensiblement les mêmes caractéristiques que dans
les exemples précédents. Sa granulométrie était sem-
20 blable à celle indiquée dans l'exemple 1.

Exemple 4

Dans ce cas, on a toujours utilisé, à titre de
métal réducteur, le magnésium en vue de récupérer le
titane, mais le milieu réactionnel était constitué par
25 un mélange eutectique $\text{MgCl}_2/\text{NaCl}$ comprenant 48 % en
poids de NaCl.

On a opéré à une température de 650°C , la
température de fusion de l'eutectique étant de l'ordre
de 450°C .

30 Comme dans l'exemple 2, on a maintenu constante
la composition de l'eutectique, et pour se faire,
l'addition de magnésium s'accompagnait d'addition de
chlorure de sodium à raison de 360 g de NaCl pour 100 g
de Mg.

35 La granulométrie de la poudre de titane obtenue

après décantation et filtration était légèrement plus fine (0,3 - 5 microns) que dans l'exemple 3 et sa pureté apparaissait supérieure. Cette finesse des particules était due à une température du bain plus basse.

Ainsi, la teneur en fer était de l'ordre de 150 ppm.

Exemple 5

Dans cet exemple, le métal réducteur R était toujours le magnésium, et l'halogénure métallique MeX_n était le dichlorure de titane $TiCl_2$.

On a préalablement dissous le dichlorure de titane dans du chlorure de sodium par injection de $TiCl_4$ et d'hydrogène en présence d'un réducteur tel que de la poudre fine de titane. On a ainsi préparé une solution homogène de $TiCl_2$ dans NaCl à 52 % de $TiCl_2$.

Cette solution, qui est liquide jusqu'à 630 °C, a été préparée dans un réacteur en graphite, puis injectée dans un bain de $MgCl_2$ (3 kg) à 760 C.

On a injecté 350 g de magnésium pour 3342 g de solution $TiCl_2/NaCl$ à 52 % de $TiCl_2$. Il s'est produit au cours de la réaction 1392 g de $MgCl_2$.

Le mélange de sel final, contenant donc 26,75 % de NaCl en poids, ne se solidifiait que vers 600°C, ce qui permettait d'abaisser la température au cours de l'opération.

La quantité de titane produite était de 680 g, soit un rendement de 97 %.

L'analyse a révélé que sa qualité était comparable à celle des exemples précédents.

Exemple 6

De la même façon que pour le titane, on peut produire du tantale à partir du pentachlorure $TaCl_5$ qui fond à 220 °C et bout à 234 °C.

Dans 2 kg d'un bain de sel constitué par l'eutectique CaCl_2 / NaCl contenant environ 34,5 % en poids de NaCl , on a injecté pendant 3 heures du pentachlorure de tantale, que l'on avait porté préalablement à l'ébullition dans une cellule séparée, et du calcium métallique en billes de 0,5 à 1 mm de diamètre.

Le calcium était ajouté en haut du réacteur avec du chlorure de sodium tandis que la vapeur de TaCl_5 était ajoutée à la base.

On a injecté 1692 g de TaCl_5 , 472 g de Ca et 690 g de NaCl .

Le niveau du bain a pratiquement doublé dans la cellule et après filtration du bain de sels fondus et lavage à l'eau et à l'alcool, on a recueilli 830 g de poudre ayant une granulométrie comprise entre 0,5 et 3 microns.

La température de travail était de 600 °C. Le rendement mesuré était de 97 %.

Exemple 7

Pour obtenir des particules de tantale plus volumineuses que dans l'exemple précédent, on a opéré à plus haute température (850 °C) dans 2 kg de bain constitué par CaCl_2 pur. On a ajouté en 4 heures 1800 g de TaCl_5 et 505 g de calcium.

On a recueilli 898 g de tantale en poudre ayant une granulométrie comprise entre 5 et 10 microns.

Le rendement était pratiquement à l'unité (environ 99 %).

Exemple 8

On a procédé comme dans l'exemple 7 mais avec NbCl_5 , préchauffé à 370 °C dans une cellule annexe pour l'injecter sous forme de vapeur.

On a injecté 1080 g de NbCl_5 et 400 g de Ca.

On a obtenu 370 g de poudre de Nb d'une granulométrie de 1 à 6 microns, soit un rendement pratiquement unitaire.

Exemple 9

5 On a produit de la poudre de zirconium en se plaçant dans des conditions identiques à celles prévalant pour la production titane, à savoir :

- bain de sel constitué par CaCl_2 pur (3 kg) à 850 °C

10 - ZrCl_4 porté au-dessus de son point de sublimation dans une cellule annexe (350 °C).

L'injection de 1166 g de ZrCl_4 et 400 g de Ca a permis de récupérer 446 g de poudre de zirconium de granulométrie comprise entre 0,3 et 10 microns soit un
15 rendement de 98 %.

Exemple 10

Le procédé utilisé pour la préparation de titane en poudre conformément aux exemples 1 et 2, a été appliqué dans des conditions analogues à la production de magnésium métal par réduction du chlorure
20 MgCl_2 .

Dans ce cas, le métal produit est liquide à la température du bain de sels fondus, mais alors que les chlorures et le métal réducteur (Ca ou Ca et Na) se
25 dissolvent dans ce bain aux concentrations utilisées, le magnésium liquide est peu soluble dans le bain. Il se décante à la surface supérieure, où il est facile à recueillir à l'état pratiquement pur.

Exemple 11

30 Le bain de sel étant constitué à base de chlorure de calcium CaCl_2 , on y a ajouté du chlorure de magnésium MgCl_2 , puis du carbure de calcium C_2Ca en petits morceaux. Dans ce cas, on utilise peu de chlorure de sodium, le carbure de calcium étant déjà peu

soluble dans le chlorure de magnésium.

La réaction est effectuée à 800 °C. On obtient alors le magnésium à l'état liquide qui se sépare du carbone et du sel de base (CaCl_2) ainsi
5 récupéré.

Exemple 12

Du tétrachlorure de titane était ajouté dans un réacteur contenant comme sel de base du chlorure de sodium, additionné de magnésium. La réaction était
10 effectuée conformément à la procédure de l'exemple 1.

Cette réaction conduit à la formation de titane métal et de chlorure de magnésium. Le titane était alors séparé du mélange de sel $\text{Cl}_2\text{Mg}/\text{Cl}_2\text{Ca}$.

Ce mélange de sel métallique était traité
15 par du carbure de calcium selon la procédure de l'exemple 11, de manière à séparer le magnésium liquide et à régénérer ainsi le bain de chlorure de calcium pour le réutiliser dans le réacteur précédent, assurant la réduction du titane par le magnésium. En fait, on peut
20 directement recycler un mélange de chlorure et se contenter d'ajouter un appoint de magnésium pour la réduction.

A la sortie du second réacteur, la séparation du carbone peut s'effectuer par simple filtration. Cette
25 méthode peut cependant ne pas être suffisamment efficace pour assurer une propreté satisfaisante dans la fabrication du titane. En variante, il est donc préférable de compléter la séparation par distillation du magnésium ou brûlage du carbone.

30 Il va de soi que l'invention ne saurait être limitée aux modes spécifiques de mise en oeuvre qui ont été décrits dans les exemples précédents. En effet, l'homme de l'art pourra dans chaque cas adapter les conditions opératoires au problème particulier qui lui
35 est soumis.

Ces conditions varieront notamment en fonction du métal particulier qu'on cherche à produire et plus spécialement selon la température de fusion dudit métal, son électropositivité, toutes ces données étant accessibles dans la littérature.

Il en sera de même pour ce qui concerne le choix de l'halogénure $Me X_n$ ou du mélange d'halogénures, les caractéristiques physiques ou chimiques de ces composés étant bien connues, en particulier pour ce qui est des chlorures. Les mélanges eutectiques de ces composés sont également répertoriés dans les ouvrages spécialisés.

On notera également que la quantité de bain constituant le milieu réactionnel est de préférence choisie importante par rapport à la quantité des réactifs introduits, de manière à faciliter la dissolution préalable, au moins partielle, desdits réactifs, la quantité souhaitable variant normalement avec leur solubilité plus ou moins grande.

Diverses variantes d'exécution pourront encore être prévues par l'homme de l'art, sans sortir du cadre de l'invention, en plus de toutes celles qui ont été signalées dans le cours de la présente description.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de production d'un métal par réduction d'un sel de ce métal, caractérisé en ce que l'on réalise un échange entre un métal réducteur et un métal réductible au sein d'un bain de sels métalliques fondus, dans des conditions où le métal réductible à l'état de métal réduit est non miscible dans ce bain en présence du métal réducteur à l'état de sel, fondu dispersé et/ou dissous dans ledit bain.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la réduction est assurée par un métal mis en solution dans ledit bain.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la réduction s'effectue à partir dudit sel métallique à l'état dissous dans ledit bain.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la réduction s'effectue par un composé d'un métal réducteur passant en solution dans ledit bain au cours de l'échange.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le métal réducteur est lui-même produit dans le même bain à partir d'un autre métal ou composé métallique plus réducteur.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit sel fondu est un halogénure RX_p dudit métal réducteur R.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le métal réducteur est sous forme d'un alliage constituant un eutectique miscible dans ledit bain.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on assure la réduction par échange progressif entre deux

flux de sels fondus en contact dont l'un s'enrichit en métal réduit à contre-courant de l'autre qui s'enrichit en métal réducteur, aux dépens des sels correspondants.

5

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'on introduit le métal réducteur R ou l'alliage ou mélange métallique réducteur à l'état finement divisé, en tête d'un réacteur d'échange à contre-courant.

10

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le métal à réduire est injecté en fond du réacteur, sous forme d'un halogénure métallique $Me X_n$ en phase gazeuse dans le bain de sel fondu.

15

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'on récupère le métal Me par décantation et filtration.

20

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on régénère le métal réducteur R par action du carbure de calcium sur l'halogénure RX_p dudit métal.

13. Métal obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

25

14. Dispositif pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 caractérisé en ce qu'il comprend : un réacteur tubulaire 1 contenant le sel fondu 5 du métal réducteur R, des moyens 3 pour introduire l'halogénure métallique MeX_n à une des extrémités dudit réacteur 1, des moyens 6 pour introduire le métal réducteur R à une des extrémités opposées dudit réacteur 1, des moyens 7 pour agiter le milieu réactionnel et des moyens 8, 9 pour récupérer le métal formé.

30

