



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

⑰

⑪

Numéro de publication:

**0 061 411  
B1**

⑫

## FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

④⑤

Date de publication du fascicule du brevet:  
25.06.86

⑤①

Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 22 B 21/06, C 22 B 9/05**

②①

Numéro de dépôt: **82420037.2**

②②

Date de dépôt: **19.03.82**

⑤④

**Procédé pour l'injection précise et continue d'un dérivé halogéné à l'état gazeux dans un métal liquide.**

③⑩

Priorité: **23.03.81 FR 8106134**

⑦③

Titulaire: **SERVIMETAL, 23 bis, rue Balzac, F-75008 Paris (FR)**

④③

Date de publication de la demande:  
29.09.82 Bulletin 82/39

⑦②

Inventeur: **Pollet, Gilbert, Rue du Pré Joli, F-73490 La Ravoire (FR)**  
Inventeur: **du Manoir, Pierre, Route de Lyon, F-73160 Cognin (FR)**  
Inventeur: **Guerit, Pierre, 8, boulevard du Théâtre, F-73000 Chambéry (FR)**

④⑤

Mention de la délivrance du brevet:  
25.06.86 Bulletin 86/26

⑥④

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

⑦④

Mandataire: **Pascaud, Claude et al, PECHINEY 28, rue de Bonnel, F-69433 Lyon Cedex 3 (FR)**

⑤⑥

Documents cités:  
**FR - A - 1 463 079**  
**FR - A - 2 002 510**  
**FR - A - 2 233 406**  
**US - A - 1 998 467**  
**US - A - 2 085 697**  
**US - A - 2 447 672**  
**US - A - 3 972 709**

**REVUE DE METALLURGIE, vol. 64, septembre 1967, PARIS (FR), P. KARINTHI et al. " Procédé d'insufflation de chlore naissant dans les bains métalliques à partir de tétrachlorure de carbone liquide insufflé à l'aide de réfractaires poreux. Application à l'affinage sélectif du manganèse des fontes", pages 721-738**

**EP 0 061 411 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 concerne un procédé pour l'injection précise, dans un métal liquide, de dérivés halogénés liquides ou en solution.

Elle est principalement destinée à l'injection précise de quantités prédéterminées de dérivés halogénés liquides dans l'aluminium et les alliages à base d'aluminium.

Il est connu que l'aluminium et certains alliages à base d'aluminium doivent, avant leur mise en forme, subir un traitement de purification ayant notamment pour but d'en expulser les gaz occlus, d'en éliminer certains composants indésirables – tels que le sodium – et de faciliter le rassemblement en surface des inclusions d'alumine ou autres oxydes.

Ce traitement de purification peut être mis en œuvre par des procédés différents, mais qui se classent en deux catégories:

- l'injection de chlore gazeux, pur et dilué dans un gaz inerte (azote, argon) par tout moyen connu tel que canne en graphite plongée dans le métal liquide, bouchon poreux disposé au fond d'une poche, etc...

- l'injection d'un dérivé halogéné, dont la décomposition à la température du métal liquide libère du chlore actif.

La présente invention appartient à cette deuxième catégorie. En effet, la manipulation et l'utilisation du chlore dans les ateliers de fonderie pose des problèmes de sécurité, d'hygiène, de pollution et de corrosion qui incitent à chercher d'autres solutions.

Parmi les dérivés halogénés, on a utilisé des chlorures métalliques anhydres, tels que  $TiCl_4$ ,  $AlCl_3$ ,  $MnCl_2$ , et des dérivés organiques tels que  $CCL_4$  (tétrachlorure de carbone),  $C_2Cl_4$  (perchloréthylène) ou  $C_2Cl_6$  (hexachloréthane).

Ces procédés ont été décrits, en particulier dans «Aluminium, Tome 1, Péchiney, Editions Eyrolles, Paris 1964, pages 527–528; dans Aluminium, Kent R. Van Horn, Tome III, American Society of Metals 1967, pages 31–32; dans «Aluminium Taschenbuch» 13, Edition 1974, pages 373–375.

L'utilisation de l'hexachloréthane a également été décrite dans les brevets GB 603 213 et 827 619 au nom de FOSECO.

Ce produit, qui est solide à la température ordinaire, se sublime vers 187 °C. Pour cette raison, on l'introduit habituellement dans l'aluminium sous forme de pastilles disposées dans une chambre que traverse le métal liquide, ou, au moyen d'une cloche perforée, en graphite, que l'on fait descendre, dans le métal liquide. De ce fait, sa volatilisation et son craquage thermique sont extrêmement rapides et ne demandent guère plus de 2 à 3 minutes. Mais cette rapidité exclut toute possibilité de dosage précis et, surtout d'action continue sur un courant d'aluminium liquide. En outre, les doses utilisées étant très supérieures à la quantité réellement nécessaire, l'excès nécessite une captation efficace.

L'objet de la présente invention est un procédé

d'injection précise et continue dans un métal liquide d'une substance halogénée, liquide à la température ambiante formée par un moins un composé chimique défini, constituée de carbone et d'au moins un halogène choisi parmi le chlore et le fluor, et ayant un rapport halogène/carbone au moins égal à 2 et de préférence compris entre 2 et 4, tel que le perchloréthylène, l'hexachloréthane, le tétrachlorure de carbone et les dérivés chloro-fluorés:  $CCl_3F$ ,  $CCl_3-CF_3$ ,  $CCl_3-CClF_2$ ,  $CCl_2F-CClF_2$ ,  $CCl_2F-CCl_2F$ ,  $CCl_3-CClF_2$ ,  $CCl_3-CCl_2F$ , et éventuellement additionnée d'un halogénure métallique anhydre tel que  $TiCl_4$  ou  $BCl_3$ .

Selon ce procédé, on prélève ladite substance halogénée dans un réservoir, on l'introduit au moyen d'une pompe doseuse, dans un vaporisateur porté à une température au moins égale à la température de vaporisation de ladite substance sous la pression d'injection, et on l'entraîne, à l'état de vapeur, par un courant de gaz inerte, vers un moyen d'injection débouchant au sein du métal liquide.

Dans tout ce qui suit, nous désignerons par le terme «substance halogénée» au moins un composé chimique défini, composé de carbone et d'au moins un halogène choisi parmi le chlore et le fluor.

La figure unique schématise un appareillage pour la mise en service du procédé. Il se compose: d'un réservoir (1) muni d'un couvercle étanche (2), d'un ajustage obturable (3) pour procéder au remplissage, d'une jauge de niveau (4); un tube de prélèvement (5), muni d'une vanne d'arrêt (6), est relié à une micropompe doseuse à piston (7) qui peut prélever et injecter, de façon précise, la substance halogénée (8), à une cadence qui peut se situer, par exemple, entre 0,1 et 10 millilitres par minute, sans que ces valeurs constituent une limitation de l'invention.

La substance halogénée liquide (8) franchit un clapet antiretour (9) et pénètre dans le vaporisateur (10) muni d'un moyen de chauffage (11) réglé et thermostaté, de tout type connu, par exemple à résistance électrique.

Un gaz inerte, tel qu'azote, argon ou hélium, prélevé dans le moyen de stockage sous pression (12) grâce à un détendeur (13) et à un débit-mètre (14), pénètre également dans le vaporisateur où il se mêle aux vapeurs de la substance halogénée et les entraîne, par la canalisation d'injection (15) vers le moyen d'injection (16) qui peut être, par exemple, une canne en graphite, plongée dans le métal liquide (17) traversant la poche de traitement (18).

Une variante de l'appareil, pour des débits de gaz de traitement plus importants, consiste à ajouter au système décrit ci-dessus, un débit supplémentaire de gaz: azote, argon ou hélium, introduit en aval du vaporisateur (10) par un piquage (24) sur la canalisation (15); cela permet, dans la plage de fonctionnement de la micro-pompe, d'assurer la quantité d'halogène souhaitée avec un niveau de dilution prédéterminé sans faire passer la totalité du débit gazeux dans le vaporisateur.

Le produit halogéné (8) peut être du perchloréthylène  $Cl_2C = CCl_2$ , liquide à la température ambiante (PF:  $-22^\circ C$ ; PE:  $+121^\circ C$ ), avec un rapport atomique Cl/C = 2, et une teneur pondérale en Cl de 74,7% ou, de préférence, une solution d'hexachloréthane  $C_2Cl_6$ , solide à la température ambiante, avec un rapport atomique Cl/C = 3 et une teneur pondérale au chlore de 89,9% dans du perchloréthylène  $C_2Cl_4$ . Cette solution a l'avantage d'une teneur pondérale en chlore plus élevée que celle de  $C_2Cl_4$  pur, tout en conservant l'avantage de l'état liquide, qui permet une injection précise par une pompe doseuse. Si l'on veut conserver au mélange son état liquide à des températures voisines de l'ambiante, on peut introduire jusqu'à environ 500 grammes/Litre de  $C_2Cl_6$ .

Afin d'éviter les problèmes de cristallisation au stockage, on a choisi une solution contenant de 0,1 à 30% et, de préférence, de 15 à 20% en poids de  $C_2Cl_6$ .

L'usage du tétrachlorure de carbone  $CCl_4$ , bien que théoriquement attractif, en raison de son rapport Cl/C = 4, et de sa teneur en chlore de 92,2% est, en pratique, exclu en raison de sa toxicité.

La substance halogénée peut également être constituée, partiellement ou en totalité, par des dérivés chlorofluorés, et notamment  $CCl_3F$ ,  $CCl_3-CF_3$ ,  $CCl_2F-CClF_2$ ,  $CCl_3-CClF_2$ ,  $CCL_2F-CCl_2F$ ,  $CCl_3-CCl_2F$ , dont les points d'ébullition s'échelonnent entre 24 et  $138^\circ C$ .

Il est également possible d'ajouter à la substance halogénée certaines additions physiquement et chimiquement compatibles, telles que le tétrachlorure de titane ( $TiCl_4$ ), dont l'effet sur la grosseur de grain de l'aluminium est bien connu ou, éventuellement, du trichlorure de bore ( $BCl_3$ ), grâce auquel on peut provoquer l'élimination, sous forme de borures insolubles, des impuretés ayant une influence néfaste sur la conductivité électrique de l'aluminium, telles que le titane, le zirconium, le chrome, le vanadium.

La pompe d'injection est une pompe volumétrique à pistons étudiée pour débiter avec précision de faibles volumes de liquide prédéterminé et avec une fiabilité de  $\pm 1\%$  en volume. Une pompe à membrane pourrait aussi être utilisée.

Le vaporisateur comporte, de préférence, un tube en spirale ou un faisceau de tubes parallèles, de façon que la substance halogénée et le gaz vecteur puissent en ressortir à une température qui peut atteindre  $200^\circ C$  et même au-delà, si c'est nécessaire, mais suffisante pour éviter toute condensation et qui doit être adaptée au dérivé halogéné choisi et à la pression sous laquelle est effectuée l'injection.

Le chauffage est assuré par une résistance électrique régulée à partir d'un capteur de température disposé sur le trajet des gaz sortant du vaporisateur.

L'injection dans le métal liquide peut être effectuée par différents moyens connus, par exemple, par une canne en graphite (16) disposée dans le compartiment amont (19) de la poche de traitement (18) dans laquelle arrive le métal à purifier ou par un bouchon poreux (20) placé au fond de

la poche selon une technique bien connue (brevet français FR n° 1 031 504).

Le compartiment aval (21) est séparé du compartiment amont par une cloison (22) et il peut comporter tout moyen de filtration connu tel que des billes ou granulés d'alumine (23).

L'injection peut également être effectuée dans des dispositifs rotatifs tels que le «Spinning Nozzle Inert flotation System» (SNIF) d'Union CARBIDE (brevet US 3 870 511) en remplacement de l'injection de chlore, ou dans des dispositifs analogues à hélice ou à turbine, dans lesquels l'arrivée des vapeurs halogénées et du gaz vecteur se fait par l'axe.

Il peut être nécessaire de calorifuger la canalisation d'injection (15) lorsqu'elle est relativement longue et que l'on craint qu'une partie du produit vaporisé ne se recondense avant son arrivée dans le dispositif d'injection proprement dit.

Dans le cas représenté sur la figure, le métal est traité en continu au passage, par injection de la substance halogénée. Mais il n'est pas contraire à l'invention de traiter, de la même façon, des charges de métal successives en creuset ou en four à bassin.

#### Exemple d'application

On a construit un dispositif d'injection, conforme au schéma de la figure, comportant un réservoir de 10 litres, d'un mélange à 80% en poids de perchloréthylène et de 20% en poids d'hexachloréthane.

La micropompe doseuse a un débit réglable entre 1 et 10 millilitres/minute.

Le vaporisateur est préchauffé à  $(280 \pm 5^\circ C)$ . Le gaz vecteur est de l'azote, injecté sous une pression de 2,5bars et un débit de 2 m<sup>3</sup>/heure.

On a ainsi traité, de façon continue, de l'aluminium non allié, de qualité A5 (Al 99,5%), destiné à la coulée semi-continue de bandes.

La quantité de mélange perchloréthylène-hexachloréthane a été ajustée à 250 millilitres/heure correspondant à 100 grammes de chlore pour un débit d'aluminium, dans la poche de traitement, de 2 tonnes/heure.

Les tests habituels ont montré que la teneur en hydrogène de l'aluminium coulé était de 0,12 cm<sup>3</sup>/100 g, équivalent à celle obtenue par un traitement classique par mélange argon-chlore.

Pendant le traitement, les fumées au-dessus de la poche étaient en quantité très faible ou nulle, et on n'a pas détecté la présence de phosgène même à proximité immédiate de la poche.

Au total, la mise en œuvre de l'invention présente les avantages suivants:

- fonctionnement continu de l'injection, même sur une période de temps prolongée, car on peut regarnir le réservoir de substance halogénée sans interrompre l'injection,

- dosage très précis, et réglable à volonté, ce qui écarte tout risque de surdosage et conduit à un rendement en chlor proche de 100%,

- aucun dégagement de produit nocif et pratiquement pas de dégagement de fumées au-dessus de la cuve,

– compatibilité avec les moyens et appareillages de traitement de l'aluminium: tels que poches, cannes d'injection, bouchons poreux; avec ou sans utilisation de moyens de filtration ou de couvertures de flux halogéné,

– aucun problème pour le stockage de la substance halogénée, qui est stable, ininflammable, non corrosive, et dont la tension de vapeur, relativement basse à la température ambiante, assure un niveau de toxicité très faible.

Ce procédé élimine tous les problèmes liés à l'utilisation du chlore gazeux (stockage, dangers de fuite, corrosion, maintenance des installations, traitement des effluents gazeux, etc...).

### Revendications

1. Procédé d'injection précise et continue dans un métal liquide d'une substance halogénée, liquide à la température ambiante, formée par au moins un composé chimique défini, constitué de carbone et d'au moins un halogène choisi parmi le chlore et le fluor, et ayant un rapport halogène/carbone au moins égal à 2 et de préférence compris entre 2 et 4, tel que le perchloréthylène, l'hexachlorétane, le tétrachlorure de carbone et les dérivés chlorofluorés:  $\text{CCl}_3\text{F}$ ,  $\text{CCl}_3\text{-CF}_3$ ,  $\text{CCl}_3\text{-CClF}_2$ ,  $\text{CCl}_2\text{F-CClF}_2$ ,  $\text{CCl}_2\text{F-CCl}_2\text{F}$ ,  $\text{CCl}_3\text{-CClF}_2$ ,  $\text{CCl}_3\text{-CCl}_2\text{F}$ , et éventuellement additionnée en ce qu'on prélève ladite substance halogénée dans un réservoir, en ce qu'on l'introduit au moyen d'une pompe doseuse, dans un vaporisateur porté à une température au moins égale à la température de vaporisation de ladite substance sous la pression d'injection, et en ce qu'on l'entraîne, à l'état de vapeur, par un courant de gaz inerte, vers un moyen d'injection débouchant au sein du métal liquide.

2. Procédé d'injection, selon revendication 1, caractérisé en ce que le gaz inerte est introduit en amont du vaporisateur.

3. Procédé d'injection, selon revendication 1, caractérisé en ce que le gaz inerte est introduit en partie en amont et en partie en aval du vaporisateur.

4. Procédé d'injection, selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le moyen d'injection est disposé dans une poche traversée par le courant de métal liquide.

5. Procédé d'injection, selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le moyen d'injection est disposé dans un creuset ou dans un four à bassin.

6. Procédé d'injection, selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la substance halogénée est constituée par une solution d'hexachloréthane dans du perchloréthylène, à une concentration comprise entre 0,1 et 30% en poids d'hexachloréthane et, de préférence, comprise entre 15 et 20%.

### Claims

1. A process for the precise and continuous injection into a molten metal of a halogenated

substance, which is liquid at ambient temperature, consisting of at least one defined chemical compound, made up of carbon and at least one halogen selected from chlorine and fluorine, and having a halogen/carbon ratio of at least 2 and preferably between 2 and 4, such as perchloroethylene, hexachloroethane, carbon tetrachloride and the chlorofluorinated derivatives:  $\text{CCl}_3\text{F}$ ,  $\text{CCl}_3\text{-CF}_3$ ,  $\text{CCl}_3\text{-CClF}_2$ ,  $\text{CCl}_2\text{F-CClF}_2$ ,  $\text{CCl}_2\text{F-CCl}_2\text{F}$ ,  $\text{CCl}_3\text{-CClF}_2$ ,  $\text{CCl}_3\text{-CCl}_2\text{F}$ , and optionally added with an anhydrous metallic halide such as  $\text{TiCl}_4$  or  $\text{BCl}_3$ , characterised in that the said halogenated substance is taken from a reservoir, and is introduced by means of a metering pump into an evaporator brought to a temperature at least equal to the evaporation temperature of the said substance under injection pressure, and in that it is carried in a vaporous state by a current of inert gas to an injection means feeding into the molten metal.

2. An injection process according to claim 1, characterised in that the inert gas is introduced upstream of the evaporator.

3. An injection process according to claim 1, characterised in that inert gas is partially introduced upstream and partially downstream of the evaporator.

4. An injection process according to one of claims 1 to 3, characterised in that the injection means is arranged in a pocket crossed by the current of molten metal.

5. An injection process according to one of claims 1 to 3, characterised in that the injection means is arranged in a crucible or in a basin furnace.

6. An injection process according to one of claims 1 to 3, characterised in that the halogenated substance consists of a solution of hexachloroethane in perchloroethylene, having a concentration between 0.1 and 30% by weight of hexachloroethane, preferably between 15 and 20%.

### Patentsprüche

1. Verfahren zum genauen und kontinuierlichen Einblasen einer bei Raumtemperatur flüssigen Halogenverbindung, die aus wenigstens einer definierten chemischen Verbindung gebildet ist, die aus Kohlenstoff und wenigstens einem unter Chlor und Fluor gewählten Halogen mit einem Halogen/Kohlenstoff-Verhältnis von mindestens 2 und vorzugsweise im Bereich von 2 bis 4, wie Perchloräthylen, Hexachlorethan, Tetrachlorkohlenstoff und den Chlor-Fluor-Abkömmlingen:  $\text{CCl}_3\text{F}$ ,  $\text{CCl}_3\text{-CF}_2$ ,  $\text{CCl}_3\text{-CClF}_2$ ,  $\text{CCl}_2\text{-CClF}_2$ ,  $\text{CCl}_2\text{F-CCl}_2\text{F}$ ,  $\text{CCl}_3\text{-CClF}_2$ ,  $\text{CCl}_3\text{-CCl}_2\text{F}$ , zusammengesetzt ist und ggf. einen Zusatz eines wasserfreien Metallhalogenids, wie z.B.  $\text{TiCl}_4$ , aufweist, in eine Metallschmelze, dadurch gekennzeichnet, dass man die Halogenverbindung einem Behälter entnimmt, dass man sie mittels einer Dosierpumpe in einen Verdampfer einführt, der auf eine der Verdampfungstemperatur dieser Verbindung beim Einblasdruck wenigstens gleiche Temperatur ge-

bracht ist, und dass man sie im Dampfzustand durch einen Inertgasstrom zu einem in der Metallschmelze mündenden Einblasmittel fördert.

2. Einblasverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Inertgas stromauf des Verdampfers eingeführt wird.

3. Einblasverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Inertgas teilweise stromauf und teilweise stromab des Verdampfers eingeführt wird.

4. Einblasverfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass

das Einblasmittel in einer vom Metallschmelzenstrom durchströmten Pfanne angeordnet ist.

5. Einblasverfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Einblasmittel in einem Tiegel oder in einem Beckenofen angeordnet ist.

6. Einblasverfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Halogenverbindung aus einer Lösung von Hexachlorethan in Perchlorethylen mit einer Konzentration im Bereich von 0,1 bis 30 Gew.-% Hexachlorethan und vorzugsweise im Bereich von 15 bis 20% besteht.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

5

