RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 502 181**
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21) **N° 81 06134**

(54) **Procédé et appareillage pour l'injection précise et continue d'un dérivé halogène à l'état gazeux dans un métal liquide.**

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). **C 22 B 9/05, 21/06.**

(22) Date de dépôt ..... 23 mars 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 38 du 24-9-1982.

(71) Déposant : SERVIMETAL, résidant en France.

(72) Invention de : Gilbert Pollet, du Manoir et Pierre Guerit.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Claude Pascaud, Pechiney Ugine Kuhlmann, 28, rue de Bonnel, 69433 Lyon Cedex 3.

PROCEDE ET APPAREILLAGE POUR L'INJECTION PRECISE ET CONTINUE D'UN DERIVE HALOGENE A L'ETAT GAZEUX DANS UN METAL LIQUIDE

La présente invention concerne un procédé et un appareillage pour l'injection précise, dans un métal liquide, de dérivés halogénés liquides ou en solution.

Elle est principalement destinée à l'injection précice 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 oeuvre par des procédés différents, mais qui se classent en deux catégories :

- l'injection de chlore gazeux, pur ou 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 Aluminum, 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'invention est basée sur l'utilisation d'une substance halogénée liquide à la température ambiante et ayant un rapport atomique Cl/C au moins égal à 2 et, de préférence, compris entre 2 et 4.

Le procédé, objet de l'invention, consiste à prendre la substance halogénée ou la solution halogénée, liquide à la température ambiante, à l'introduire, au moyen d'une micropompe doseuse, dans un vaporisateur porté à une température telle que la substance soit amenée à une température supérieure à sa température de vaporisation et à injecter la vapeur, sous l'action d'un courant de gaz inerte, dans le métal liquide à traiter.

Dans tout ce qui suit, nous désignerons par le terme "substance halogénée" une espèce chimique définie, ou un mélange d'espèces chimiques définies, composée de carbone et d'au moins un halogène choisi parmi le chlore et le fluor.

L'appareillage pour la mise en oeuvre du procédé comporte un réservoir de substance halogénée liquide, une micropompe doseuse, un réacteur muni d'un moyen de chauffage, une source de gaz inerte sous pression, munie d'un moyen de réglage de la pression et du débit, et d'un moyen d'injection dans le métal liquide à traiter.

La figure 1 schématise l'appareillage. Il se compose : d'un réservoir (1) muni d'un couvercle étanche (2), d'un ajutage 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) régulé 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 débitmètre (14), pénètre également dans le réacteur où il se mèle 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, plongé 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) ; celà 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°C ; PE :+121°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 son 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, tien 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°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°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 1, 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 1, 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°C). Le gaz vecteur est de l'azote, injecté sous une pression de 2,5 bars et un débit de 2 m3/heure.

On a ainsi traité, de façon continue, de l'aluminium non allié, de qualité A5 (Al $\geq$ 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 cm3/100 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 oeuvre 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 chlore 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 d'une substance halogénée, liquide à la température ambiante, dans un métal liquide, caractérisé 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 l'on procède à une introduction supplémentaire de gaz inerte, en aval du vaporisateur.

3°/ - Procédé d'injection, selon revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le moyen d'injection est disposé dans une poche traversée par le courant de métal liquide.

4°/ - Procédé d'injection, selon revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le moyen d'injection est disposé dans un creuset ou dans un four à bassin.

5°/ - Procédé d'injection, selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la substance halogénée est constituée d'au moins une espèce chimique définie, composée de carbone et d'au moins un halogène choisi parmi le chlore et le fluor.

6°/ - Procédé d'injection selon la revendication 5, caractérisé en ce que la substance halogénée est choisie parmi le perchloréthylène, l'hexachloréthane, le tétrachlorure de carbone et les dérivés chlorofluorés suivants : CCl_3, CCl_3-CF_3, CCl_2F-$CClF_2$, CCl_3-$CClF_2$, CCl_2F-CCl_2F, CCl_3-CCl_2F.

7°/ - Procédé d'injection selon l'une des revendications 5 ou 6, caractérisé en ce que la substance halogénée est constituée par une solution d'hexachloréthane dans du perchloréthylène, à une concentration

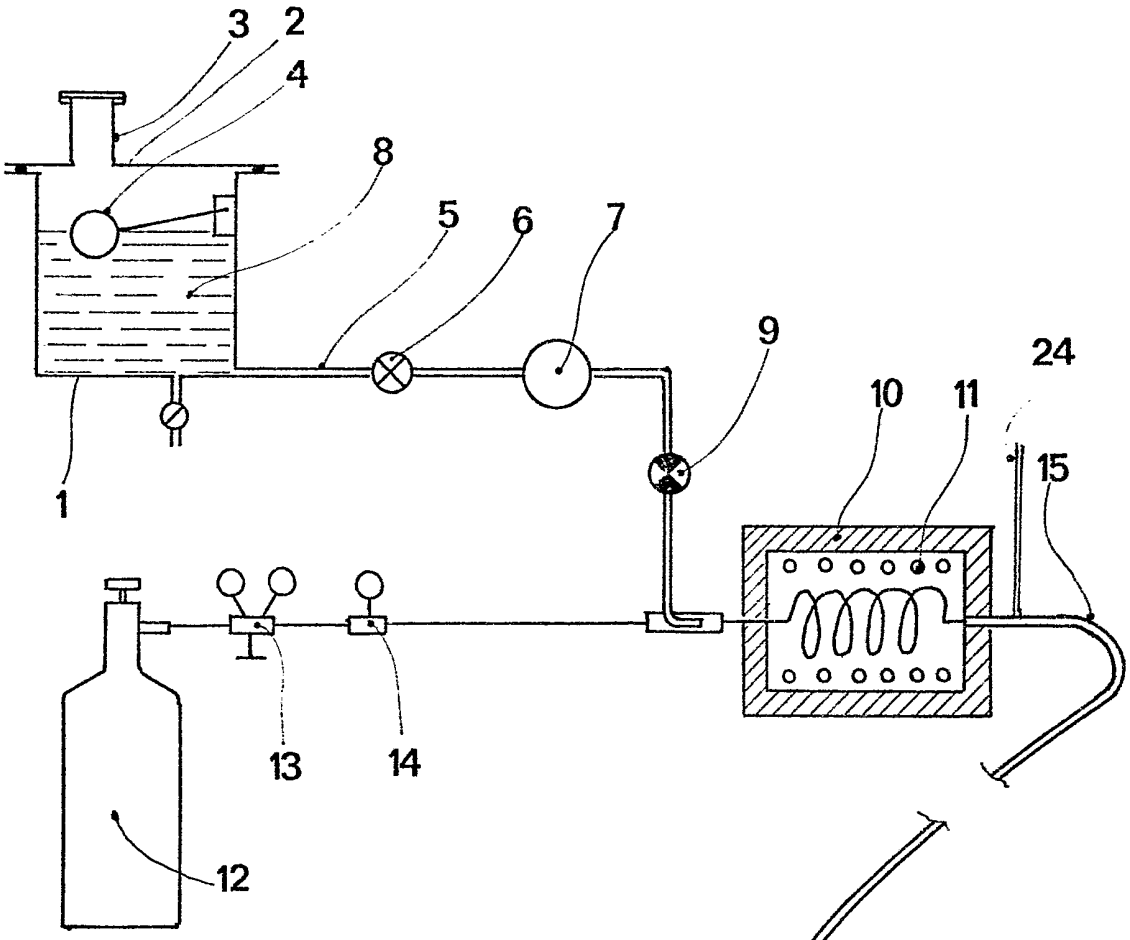
comprise entre 0,1 et 30 % en poids d'hexachloréthane et, de préférence, comprise entre 15 et 20 %.

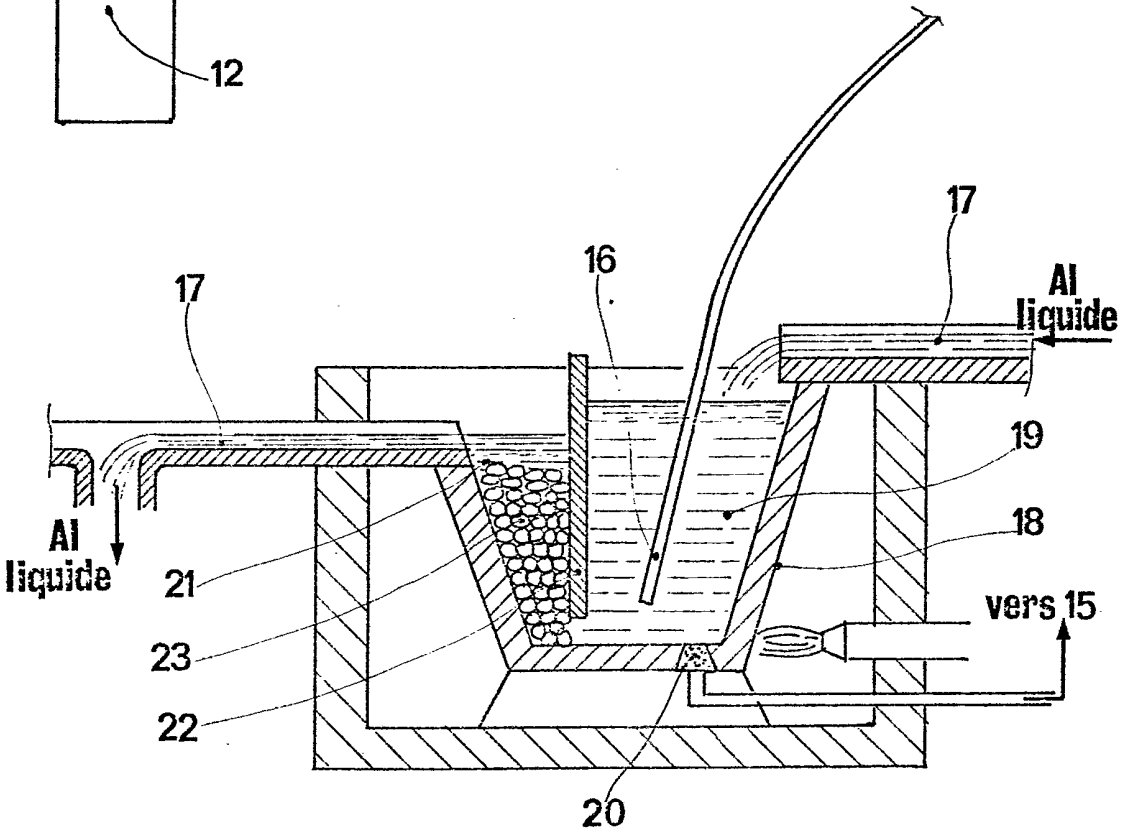
8°/ - Procédé d'injection selon l'une quelconque des revendications 5, 6 ou 7, caractérisé en ce que la substance halogénée peut contenir, en outre, au moins un halogénure métallique anhydre tel que $TiCl_4$ ou BCl_3.

9°/ - Appareillage pour la mise en oeuvre du procédé d'injection précise et continue d'une substance halogénée liquide à la température ambiante dans un métal liquide, selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il comporte : un réservoir de produit halogéné (1), relié à l'entrée à une micropompe doseuse (7), dont la sortie débite sur un vaporisateur (10) muni d'un moyen de chauffage (11), et relié à une source de gaz inerte (12), munie d'un moyen de réglage de pression (13) et de débit (14), et une canalisation de liaison (15) entre le vaporisateur et le moyen d'injection (16) de la substance halogénée.

10°/ - Appareillage selon revendication 9, caractérisé en ce qu'il comporte, en outre, un moyen d'introduction supplémentaire (24) de gaz inerte en aval du vaporisateur.

I-1


3
2
4
8
5
6
7
9
24
10
11
15
1
13
14
12


17
16
17
Al
liquide
19
18
Al
liquide
21
23
22
vers 15
20