



Europäisches Patentamt

⑯ European Patent Office

Office européen des brevets

⑯ Numéro de publication:

0 197 867
B1

⑯

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

⑯ Date de publication du fascicule du brevet:
17.11.88

⑯ Int. Cl.4: **C 25 C 3/26, C 25 C 7/06**

⑯ Numéro de dépôt: **86420077.9**

⑯ Date de dépôt: **17.03.86**

⑯ Procédé d'amélioration de la pureté des métaux de transition obtenus par électrolyse de leurs halogénures en bain de sels fondus.

⑯ Priorité: **19.03.85 FR 8504596**

⑯ Titulaire: **PECHINEY, 23, rue Balzac, F-75008 Paris (FR)**

⑯ Date de publication de la demande:
15.10.86 Bulletin 86/42

⑯ Inventeur: **Garnier, Jean-Pierre, 1, rue de la Godardi  re, F-27250 Rugles (FR)**
Inventeur: **Armand, Marcel, 2, all  e de la Roseraie, F-38240 Meylan (FR)**

⑯ Mention de la délivrance du brevet:
17.11.88 Bulletin 88/46

⑯ Mandataire: **Vaniaer, Marcel et al, PECHINEY 28, rue de Bonnel, F-69433 Lyon Cédex 3 (FR)**

⑯ Etats contractants désignés:
AT BE CH DE GB IT LI LU NL SE

⑯ Documents cités:
US - A - 3 082 159

EP 0 197 867 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois  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 form  e par écrit et motiv  e. Elle n'est r  put  e form  e qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention, qui résulte de travaux réalisés dans les laboratoires de l'Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrométallurgie de Grenoble, est relative à un procédé d'amélioration de la pureté de métaux obtenus par électrolyse en continu à partir de leurs halogénures dissous en bain de sels fondus constitués par des halogénures alcalins et/ou alcalino-terreux.

Dans ce qui va suivre:

1. On considère les métaux qui appartiennent aux colonnes IVA, VA et VIA de la classification périodique selon la nomenclature adoptée par l'IUPAC et, notamment, le titane, le zirconium, le hafnium, le tantal, le niobium, et le vanadium.

2. On entend par électrolyse en continu, un procédé dans lequel le dépôt et l'extraction du métal à la cathode et le dégagement d'halogène à l'anode sont en permanence compensés par un apport d'halogénure frais destiné à maintenir approximativement constante la teneur en métal à produire dissous dans le bain.

Il est connu que les bains d'halogénures alcalins et/ou alcalino-terreux fondus, utilisés pour l'élaboration de métaux à partir de leurs halogénures, contiennent toujours, quelles que soient les précautions prises au cours de leur préparation, des impuretés métalliques et métalloïdiques. En particulier, du fait de l'hygroscopicité plus ou moins prononcée de leurs constituants, l'oxygène est toujours présent soit en solution, soit sous forme d'oxydes plus ou moins en suspension. L'utilisation directe de ces bains conduit, au moins pendant un temps plus ou moins long, à des métaux pollués en impuretés métalliques moins électro-négatives que le métal à produire et surtout en oxygène. Par ailleurs, dans le cas des procédés continus, les apports ultérieurs de sels, destinés à compenser les pertes entraînées par l'extraction du métal, et les impuretés courantes contenues dans l'halogénure du métal à produire telles que, par exemple, le fer, l'aluminium, l'oxygène, etc... constituent une source permanente de pollution en ces diverses impuretés.

En ce qui concerne le bain initial lui-même, la pureté peut être améliorée par un traitement électrolytique préalable appelé préélectrolyse, au cours duquel on établit entre deux électrodes plongeant dans le bain fondu ne contenant pas encore d'halogénures du métal à déposer, une tension continue légèrement inférieure à celle nécessaire pour obtenir la décomposition de l'halogénure alcalin ou alcalino-terreux le plus facile à réduire. La densité du courant qui en résulte est fonction des concentrations en éléments à éliminer; mais, elle est en général très faible, de l'ordre de 10^{-3} A/cm^2 , et elle diminue encore au cours de l'opération. De ce fait, la durée de la préélectrolyse est très longue.

Une technique de préélectrolyse plus performante a été proposée dans le brevet USP 2 782 156.

Elle consiste toujours à établir entre les électrodes plongeant dans le bain une tension conti-

nue, mais dans ce cas le bain est chargé en halogénure du métal à produire et la tension imposée est choisie supérieure à celle nécessaire pour effectuer le dépôt du métal en question à la cathode et suffisante pour effectuer la décomposition de l'eau et des sels et oxydes des éléments polluants et le dépôt desdits éléments à la cathode. Cette préélectrolyse à intensité constante est maintenue pendant un temps suffisant pour s'assurer que la majeure partie de l'eau et des éléments polluants a été éliminée du bain de sels ainsi qu'une petite partie du métal à produire. Etant donné que la densité de courant est au moins égale à la moitié de celle utilisée pour l'électrolyse proprement dite, c'est-à-dire $0,2$ à $0,255 \text{ A/cm}^2$ dans le cas du brevet, la durée de préélectrolyse est relativement courte par exemple d'une demi heure dans les conditions de l'exemple 1.

Bien que cette technique représente un progrès substantiel par rapport à la précédente, elle a l'inconvénient de ne s'appliquer encore qu'aux opérations discontinues dans lesquelles le bain, une fois purifié, est épuisé en métal et doit alors être ramené à sa composition initiale par ajout ou élimination de sels, rechargé en halogénure du métal à produire et soumis à nouveau au traitement de purification.

On connaît également par l'US-A-3 082 159 un procédé d'obtention de titane par électrolyse en bain d'halogénures fondus dans lequel la teneur en métal à électrolyser varie de façon cyclique et où la cuve contenant le bain des polarisée tantôt négativement, tantôt positivement. Cela impose certaines contraintes, en particulier des interruptions, dans l'alimentation de la cuve à la fois en courant électrique et en métal.

C'est pourquoi la demanderesse ayant pour but d'améliorer d'avantage la pureté de métaux obtenus par électrolyse de leurs halogénures, a mis au point un procédé de purification applicable aux opérations continues, c'est-à-dire non seulement dans la période initiale, mais encore tout au long de la production comportant en particulier des apports plus ou moins continus de sels et d'halogénures du métal à produire.

Les recherches entreprises dans ce sens ont abouti à la mise au point, dans des cellules comportant d'une part une cuve à paroi interne métallique contenant le bain fondu, d'autre part en couvercle assurant l'étanchéité de la cuve, isolé électriquement de la cuve et présentant divers orifices permettant, entre autre, le passage des dispositifs anodique et cathodique plongeant dans le bain, l'alimentation de ce bain en halogénure du métal à produire et l'extraction de l'halogène dégagé à l'anode, d'un procédé caractérisé en ce qu'on impose en permanence à la cuve un potentiel cathodique par rapport au dispositif anodique.

L'invention s'applique donc à des cellules d'électrolyse dans lesquelles la cuve métallique contenant le bain de sels fondus est dépourvue de garnissage réfractaire interne et se trouve donc en contact direct avec ledit bain. Le métal qui constitue la cuve est choisi parmi ceux des métaux

ayant une bonne tenue chimique aux sels et aux halogénures des métaux à produire. Ce peut être notamment le nickel et ses alliages ou plus simplement un acier inoxydable.

Cette cuve est reliée de manière connue à un circuit électrique de manière qu'il s'établisse un courant de polarisation au contact du bain et de la cuve.

De préférence, le potentiel appliqué permet d'établir un courant de polarisation de densité comprise entre $0,5 \cdot 10^{-4}$ et $5 \cdot 10^{-4}$ A/cm². Dans ces conditions, on constate que l'électrolyse menée suivant les critères de tension et de densité de courants habituels entre anode et cathode conduit à un métal de pureté améliorée par rapport à celui obtenu sans polarisation de la cuve; cette amélioration étant obtenue aux dépens d'une légère perte du métal fortement pollué déposé sur la paroi de la cuve.

La fourchette de densité retenue s'explique du fait qu'au-dessous de $0,5 \cdot 10^{-4}$ A/cm² la polarisation n'est plus suffisamment efficace et qu'au-dessus de $5 \cdot 10^{-4}$ A/cm² elle s'avère superflue car elle conduit à une perte de métal inutile sans amélioration notable de la pureté du métal recueilli à la cathode.

La demanderesse a constaté en outre qu'on pouvait imposer à la cuve un potentiel cathodique par rapport à l'anode, mais avec une densité de courant plus élevée, comme moyen de préélectrolyse au démarrage de la cellule. En effet, si avant de démarrer l'électrolyse proprement dite entre anode et cathode, et alors que le bain fondu est chargé en halogénure du métal à produire, on polarise la cuve de manière à avoir une densité de courant entre $1 \cdot 10^{-2}$ A/cm², et $5 \cdot 10^{-2}$ A/cm², il se produit sur les parois de la cuve un dépôt de métal pollué en oxygène et en éléments métalliques étrangers moins électro-négatifs que le métal à produire qui sont de ce fait rapidement éliminés du bain.

La fourchette de densité de courant revendiquée tient compte du fait qu'au-dessous de $1 \cdot 10^{-2}$ A/cm² la durée de l'opération devient prohibitive et qu'au-dessous de $5 \cdot 10^{-2}$ A/cm² les pertes de métal deviennent plus importantes sans bénéfice notable pour la purification. Le dépôt de métal sur la cuve ne représente en définitive qu'une épaisseur très minime (quelques dixièmes de millimètres), et il n'est pas gênant pour l'électrolyse ultérieure, tout au moins tant que les conditions de polarisation de la cuve mentionnée plus haut sont respectées: densité de courant comprise entre $0,5 \cdot 10^{-4}$ A/cm² à $5 \cdot 10^{-4}$ A/cm².

L'invention peut être illustrée à l'aide des exemples suivants:

Exemple 1 dans lequel on compare les résultats obtenus selon l'invention à deux de l'art antérieur.

Dans une cellule en acier inoxydable réfractaire munie d'un dispositif anodique et d'une cathode, on a chargé 200 kg de mélange équimoléculaire NaCl, KCl préalablement séché à 500° sous vide; après fusion à 750°C et introduction de 11,5 kg de HfCl₄, on a procédé aux 3 électrolyses suivantes,

au cours desquelles la teneur en hafnium dissous dans le bain était maintenue constante grâce à une addition de chlorure à raison d'une mole pour 4 Faradays.

1. Une électrolyse d'une demi heure à 200 A sur une cathode de 400 cm² (densité de courant 0,5 A/cm²) effectuée selon l'art antérieur a fourni 160 g de hafnium métal, contenant les impuretés principales suivantes:

Oxygène 5000 ppm
Fer 870 ppm
Chrome 1,30%
Nickel 53 ppm
Zirconium 0,87%
Manganèse 1400 ppm
Aluminium 307 ppm
Cuivre 165 ppm
Titane 56 ppm

ce qui indique un bain fortement pollué.

2. On a procédé alors à une électrolyse de 6 h à 200 A en utilisant selon l'invention la cuve elle-même comme cathode (densité de courant 2 10^{-2} A/cm²), ce qui correspond au dépôt de 2 kg de hafnium métal sur la paroi de la cuve, soit une épaisseur moyenne de l'ordre de 0,15 mm.

3. Une nouvelle électrolyse d'une demi h à 200 A sur une cathode de 400 cm² a alors fourni 163 g de métal répondant à l'analyse suivante:

Oxygène 340 ppm
Fer < 20 ppm
Chrome < 10 ppm
Nickel < 10 ppm
Zirconium 0,83%
Manganèse 24 ppm
Aluminium 50 ppm
Cuivre < 10 ppm
Titane < 10 ppm

ce qui indique une excellente purification du bain. Avec le procédé de préélectrolyse sans dépôt de métal sur la cuve, ce résultat n'aurait pu être atteint en moins de 1000 h.

Exemple 2

Toujours avec la même cellule après la troisième électrolyse décrite dans l'exemple 1, on a procédé à une quatrième électrolyse d'une demi h à 200 A sur cathode de 400 cm², mais en imposant cette fois à la cuve selon l'invention un courant de polarisation cathodique de 2 A, soit une densité de courant de $2 \cdot 10^{-4}$ A/cm²; on a alors recueilli 162 g de métal ne contenant plus que 130 ppm d'oxygène, toutes les autres impuretés étant maintenant inférieures à 10 ppm, mis à part le zirconium: 0,8%.

Au cours des électrolyses ultérieures, et dans les mêmes conditions, on a pu déposer 40 kg de Hf à moins de 200 ppm d'oxygène, malgré une alimentation continue en HfCl₄ et plusieurs rajouts de sel.

La présente invention trouve son application dans la fabrication par électrolyse continue en

bain de sels fondus de métaux à faible teneur en oxygène et en éléments métalliques étrangers.

Revendications

1. Procédé d'amélioration de la pureté des métaux appartenant aux colonnes IVA, VA et VIA de la classification périodique et obtenus par électrolyse d'halogénures en bain de sels fondus dans une cellule comportant une cuve à paroi interne métallique contenant ledit bain, un couvercle assurant l'étanchéité de la cuve, isolé électriquement de la cuve et présentant divers orifices permettant entre autre, le passage des dispositifs anodique et cathodique plongeant dans le bain, l'alimentation de ce bain en halogénure du métal à produire et l'extraction de l'halogène dégagé à l'anode, caractérisé en ce que l'on impose en permanence à la cuve en potentiel cathodique par rapport au dispositif anodique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le potentiel cathodique imposé à la cuve est réglé de façon à établir au contact du bain une densité de courant comprise entre $0,5 \cdot 10^{-4}$ et $5 \cdot 10^{-4}$ A/cm².

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on impose à la cuve un potentiel cathodique par rapport au dispositif anodique avant de réaliser l'électrolyse proprement dite.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le potentiel cathodique imposé à la cuve est réglé de façon à établir au contact du bain une densité de courant comprise entre $1 \cdot 10^{-2}$ et $5 \cdot 10^{-2}$ A/cm².

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erhöhung der Reinheit der Metalle, die zu den Gruppen IVA, VA und VIA des Periodensystems gehören und durch Elektrolyse von Halogeniden im Bad geschmolzener Salze in einer Zelle erhalten werden, die eine dieses Bad enthaltende Wanne mit metallischer Innenwand aufweist, wobei ein Deckel die Abdichtung der Wanne sichert, der elektrisch von der Wanne isoliert ist und mehrere Öffnungen aufweist, die unter anderem die Durchführung in das Bad eintauchender anodischer und kathodischer Einrichtungen, die Speisung dieses Bades mit Halogenid des zu erzeugenden Metalls und die Abführung des an der Anode freigesetzten Halogens ermöglichen,

dadurch gekennzeichnet, dass man dauernd an die Wanne ein bezüglich der anodischen Einrichtung kathodisches Potential anlegt.

2. Verfahren nach dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das an die Wanne angelegte kathodische Potential derart geregelt wird, um im Kontakt des Bodens eine Stromdichte im Bereich von $0,5 \cdot 10^{-4}$ bis $5 \cdot 10^{-4}$ A/cm² einzustellen.

3. Verfahren nach dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man an die Wanne ein bezüglich der anodischen Einrichtung kathodisches Potential vor Durchführung der eigentlichen Elektrolyse anlegt.

4. Verfahren nach dem Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das an die Wanne angelegte kathodische Potential derart geregelt wird, um im Kontakt des Bodens eine Stromdichte im Bereich von $1 \cdot 10^{-2}$ bis $5 \cdot 10^{-2}$ A/cm² einzustellen.

Claims

1. A process for improving the purity of metals belonging to columns IVA, VA and VIA of the periodic table and produced by the electrolysis of halides in a bath of molten salts in a cell comprising a tank having a metal internal wall containing said bath, and a cover for sealing off the tank, which is electrically insulated from the tank and which has various orifices for receiving inter alia anodic and cathodic devices passing therethrough, which dip into the bath feed to that bath of halide of the metal to be produced and extraction of the halogen given off at the anode, characterised in that a cathodic potential with respect to the anodic device is permanently imposed on the tank.

2. A process according to claim 1 characterised in that the cathodic potential imposed on the tank is regulated in such a way as to establish in contact with the bath a current density of between $0,5 \cdot 10^{-4}$ and $5 \cdot 10^{-4}$ A/cm².

3. A process according to claim 1 characterised in that a cathodic potential with respect to the anodic device is imposed on the tank before the electrolysis operation in the true sense is carried out.

4. A process according to claim 3 characterised in that the cathodic potential imposed on the tank is regulated in such a way as to establish in contact with the bath a current density of between $1 \cdot 10^{-2}$ and $5 \cdot 10^{-2}$ A/cm².