De la conception à l'exploitation des cuves industrielles d'électrolyse en sels fondus

Y. Bertaud, S. Bouvet, A. Lamaze, G. Baluais, I. Ronga-Lefebvre

► To cite this version:

Y. Bertaud, S. Bouvet, A. Lamaze, G. Baluais, I. Ronga-Lefebvre. De la conception à l'exploitation des cuves industrielles d'électrolyse en sels fondus. Journal de Physique IV Proceedings, 1994, 04 (C1), pp.C1-199-C1-221. 10.1051/jp4:1994115 . jpa-00252457

HAL Id: jpa-00252457

<https://hal.science/jpa-00252457>

Submitted on 1 Jan 1994

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

De la conception à l'exploitation des cuves industrielles d'électrolyse en sels fondus

Y. BERTAUD, S. BOUVET, A.P. LAMAZE, G. BALUAIS et I. RONGA-LEFEBVRE

Pechiney CRV, 38340 Voreppe, France

ABSTRACT

Electrowinning in molten salts is a widely prospected industrial process. It is currently used in producing aluminium, fluorine, sodium and some refractory metals. Optimizing economics is carried out by smart conception of processes (bench scale, pilot, extrapolation) and monitoring working conditions (detecting and suppressing troubles). By wedding the different electrochemical approaches of PECHINEY, our corporate laboratory is aiming at :

- developing appropriate tools : acquisition of basic data, modelling well fit with electrochemical specificities (software Flux Expert ®), experimental validation ;
- carrying out sensors with associated electrochemical methods for pinpointing troubles and monitoring processes.

RESUME

L'électrolyse en sels fondus est un procédé industriel largement développé. C'est la technique utilisée pour produire l'aluminium, le fluor, le sodium, et certains métaux réfractaires multivalents. Pour optimiser cette production, il faut concevoir intelligemment le procédé (laboratoire, pilote, extrapolation) et maîtriser les conditions d'exploitation (analyse et suppression des dysfonctionnements). Le laboratoire de recherche central qui marie les différentes "cultures" électrochimiques des Sociétés du Groupe PECHINEY a pour vocation :

- de mettre au point les outils de conception : acquisition des données essentielles ; simulation numérique bien adaptée aux réacteurs électrochimiques complexes (Flux Expert ®) ; validation expérimentale.
- de développer des capteurs associés aux techniques électrochimiques pour piloter les procédés et détecter les dysfonctionnements.

Les "Sels Fondus" sont des milieux d'études largement répandus, tels LiCl-KCl, le FLINAK ou les carbonates fondus.

Mais, comme les laitiers et les verres, les halogénures fondus sont d'abord la clé de voûte incontournable de grands procédés industriels (aluminium, métaux réactifs, fluor...) La technologie relative à leur mise en oeuvre (manipulation, corrosion ...) reste du ressort des Sociétés qui les maîtrisent.

Aujourd'hui, les sels fondus industriels tendent à gagner du terrain dès que leur manipulation devient presque banale (cas du recyclage des métaux).

1 - LES DOMAINES D'APPLICATION DES HALOGENURES FONDUS DANS L'INDUSTRIE

1.1 L'Aluminium

L'industrie de l'aluminium (plus de 15 millions de tonnes par an par électrolyse de l'alumine solvolysée dans un bain cryolithique vers 950 °C) est la plus grosse utilisatrice d'halogénures fondus.

L'aluminium très pur (plusieurs dizaines de milliers de tonnes par an) est produit par électroraffinage à travers un mélange d'halogénures fondus (procédé 3 couches). C'est le seul moyen d'éliminer économiquement les impuretés péritectiques.

L'aluminium usagé est recyclé (plus de 3 millions de tonnes par an) sur place, à faible coût énergétique, à partir de déchets des pays industrialisés. Les procédés de recyclage les plus efficaces (séparation des crasses, purification du métal ...) font appel aux flux halogénés fondus.

1.2 Le fluor

Le plus électronégatif des éléments n'est produit que par électrolyse du sel fondu HF/KF. Malheureusement, les difficultés inhérentes à sa manipulation industrielle le cantonnent aujourd'hui à la fluoration d'UF₄ en UF₆ destiné à être enrichi par diffusion gazeuse, ou à la production de composés ultra-purs pour l'électronique : NF₃, CF₄, WF₆ (CVD) ...

Toute une chimie du fluor gazeux serait pourtant envisageable, à l'instar de celle du chlore, en abaissant les coûts de fabrication.

1.3 Le sodium

A l'opposé du fluor, le sodium est l'un des éléments les plus électropositifs. Ce métal est encore élaboré par électrolyse de son chlorure en milieu $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-BaCl}_2$ fondu.

Jusqu'à un passé récent, il était principalement destiné à la fabrication du plomb tétra-éthyl (additif anti-détonnant des essences). Les prévisions de décroissance de cet additif ne justifiaient pas de modification majeure des conditions d'élaboration.

Aujourd'hui, compte tenu de son prix modique, de nouveaux débouchés du sodium apparaissent (chimie fine, piles Na/S...). Une re-visite de son procédé de fabrication est en cours et des améliorations significatives sont envisageables.

1.4 Les métaux réfractaires

Il devrait être avantageux de produire les métaux réfractaires par électrolyse directe continue. Mais il reste un défi de taille à relever : la maîtrise des valences au sein du bain et le pilotage du diaphragme.

C'est chose faite pour le hafnium électrolytique (production directe d'une éponge non pyrophorique).

Ce n'est pas le cas pour le titane ou certains métaux réfractaires comparables. En effet, ces derniers sont produits par métallothermie discontinue (procédés KROLL et HUNTER) avec éventuellement régénération électrolytique du réducteur et purification complémentaire. Et il est très difficile de concurrencer ce procédé rustique et peu "capitalistique", souvent localisé dans des régions où les coûts d'exploitation sont peu élevés.

Toutefois, l'essor de qualités ultra-pures de métaux réfractaires pour l'électronique (couches barrières), voire l'aéronautique ou le nucléaire, peut redonner un intérêt certain aux techniques électrolytiques en halogénures fondus dans les pays développés.

1.5 Les autres tentatives

Les chercheurs sont allés plus ou moins loin dans le développement d'autres procédés par électrolyse en sels fondus.

- *Elaboration du lithium*

Développé au stade pilote à l'époque des recherches sur les alliages allégés Al-Li, ce procédé n'a pas encore trouvé de marché justifiant une extension suffisante en volume.

- *Néodyme et lanthane*

L'élaboration électrolytique directe d'alliages néodyme-fer [1], exploitée au stade pilote, devait accompagner l'essor des aimants néodyme-fer-bore. Or, cet essor, aujourd'hui significatif en Asie du Sud-Est, s'accommode encore des capacités de production existantes par calciothermie, plus rustiques.

Dans l'optique du remplacement des accumulateurs au cadmium-nickel, la faisabilité de l'élaboration électrolytique directe d'alliages de lanthane-nickel (voiture électrique) a été démontrée .

1.6 Les autres utilisations des Sels Fondus

Pour la fabrication de gaines de combustible nucléaire il faut du zirconium parfaitement exempt du hafnium (neutrophage) l'accompagnant dans les minerais. La séparation industrielle [2] s'effectue par distillation en ligne dans un milieu de chlorures fondus, de manière particulièrement économique par rapport aux procédés concurrents (extraction par solvant).

Les traitements thermiques font de plus en plus appel aux sels fondus :

- soit pour des questions de point d'ébullition permettant un meilleur suivi de la température (trempe contrôlée, recuit ...),
- soit pour "échanger" des éléments au cours du traitement thermique (cémentation, nitruration, addition de magnésium dans l'aluminium...).

Une utilisation importante des flux fondus se développe dans les domaines du soudage / brasage, de la fonderie et de la refusion des métaux. Issus du savoir-faire artisanal, ces procédés sont en train de prendre pied dans les industries de traitement / retraitement de l'aluminium : coalescence du métal, élimination des crasses et impuretés, échanges d'éléments, purification ...

Enfin, la sidérurgie, l'industrie verrière et les ateliers de métallothermie font couramment appel aux sels fondus. Mais ces utilisations ne font pas l'objet de l'exposé.

2- LA MAITRISE DES PROCÉDES D'ELECTROLYSE EN SELS FONDUS

L'électrolyse est "capitalistique" :

- la production en surface des appareils et non en volume (= intérêt des cellules multi-polaires) diminue la production par mètre carré au sol,
- l'utilisation de matériaux résistant à la corrosion dans les conditions d'agressivité des sels fondus à haute température augmente le prix des réacteurs,
- la réaction électrochimique fait appel à une énergie noble et nécessite une distribution de courant redressé, régulé et piloté.

Dans ces conditions, la réduction des coûts opératoires et des incidents (exploitation, maintenance ...) est impérative. Il en est de même des coûts d'expérimentation (laboratoire, pilote) qui pèsent sur les budgets de recherche (matériaux, temps).

Nous nous proposons ici de décrire une démarche méthodique permettant à chaque étape de minimiser les coûts de conception et d'extrapolation des réacteurs. Cette démarche simplifie également le diagnostic des dysfonctionnements de procédé. Elle s'appuie sur les étapes suivantes :

- Accès aux grandeurs physico-chimiques de base (diagramme de phases, conductivité électrique, surtensions, solubilité du sel à électrolyser ...).
- Simulation numérique du procédé (électrocinétique, thermique, flux) et validation expérimentale. Cette simulation doit être réaliste et tenir compte de phénomènes spécifiques à l'électrochimie, localisés aux électrodes, aux interfaces et de part et d'autre des diaphragmes éventuels (surtensions, échauffements localisés, dégagements gazeux ...)
- Utilisation / développement de capteurs / indicateurs, même intermittents, permettant de dresser un "bilan de santé" du procédé en cours de fonctionnement.

Nous nous proposons d'illustrer de quelques exemples cette démarche.

2.1 Accès aux grandeurs physico-chimiques de base

Un électrolyte industriel est rarement simple : les milieux d'étude traditionnels (type LiCl-KCl à 500 °C) ne sont pas économiques et les sels fondus industriels, plus accessibles, sont généralement moins bien connus. Il faut alors faire appel à une détermination expérimentale des propriétés physico-chimiques de base indispensables.

2.1.1 Mesure de la conductivité d'un sel fondu

PECHINEY a mis au point [3] et breveté [4] un appareillage sophistiqué de mesure précise de la conductivité ionique et électronique d'un sel fondu. Nous avons simplifié le dispositif revendiqué pour alimenter à moindre coût nos modèles (fig. 1).

Pour cela, 2 électrodes en tungstène se déplacent dans 2 canaux en nitrure de bore pyrolytique (indispensable pour les fluorures fondus).

Pour chaque position des électrodes au cours de leur déplacement, nous mesurons la variation d'impédance (Z Computer Tacussel) aux bornes en fonction de la fréquence. La variation de résistance (partie réelle) en fonction du déplacement en est déduite. Cette mesure "dynamique" permet de bien s'affranchir des perturbations aux électrodes et de l'influence des parois (en quartz ou en nitrure de bore pyrolytique).

Nous présentons ci-dessous (fig. 2) à titre d'exemple les évolutions de conductivité en fonction de la température d'un bain de raffinage d'aluminium.

Figure 2 : Variation de la conductivité électrique en fonction de la température obtenue à l'aide de la cellule "dynamique" de diverses compositions de bain de raffinage trois couches.

2.1.2 Tension interfaciale

Cette mesure peut être menée à bien par bullage de gaz ou grâce au dispositif mis au point par HO et SAHAI [5]. Ces derniers déterminent la taille d'une bille de métal liquide se décrochant d'un capillaire immergé dans le sels fondu par incrément de poids sur une balance électronique. La tension interfaciale sel fondu / métal liquide est déduite du diamètre de cette bille.

2.1.3 Viscosité

Il est possible d'obtenir des mesures très précises par une mesure d'amortissement développée au NTH Trondheim [6]. Mais un premier ordre de grandeur peut déjà être obtenu à l'aide d'un viscosimètre plus rustique (temps d'écoulement dans un capillaire, frein moteur sur un mobile ...).

2.1.4 La représentation numérique

L'adaptation aux procédés électrochimiques du logiciel Flux Expert®

Les appareillages dédiés aux sels fondus et les durées d'expérimentation dévorent les budgets de recherche. Il est parfois plus avantageux de résoudre certains problèmes par approche numérique (zones de corrosion, épanouissement de lignes de courant, domaines de potentiel ...).

Figure 3 : La simulation numérique (Flux Expert®) du trajet des lignes de courant et de la position des équipotentielles permet d'optimiser rapidement la géométrie d'une cellule de laboratoire. (Application à la faisabilité d'un procédé d'élaboration électrolytique d'un alliage métallique liquide.)

Cette approche permet également de détecter les obstacles à surmonter lors de l'extrapolation des procédés.

De nombreux logiciels de simulation numérique existent sur le marché. La plupart sont dédiés à une application particulière : électrocinétique, mécanique des fluides, magnétohydrodynamique, thermique.... Ils sont destinés essentiellement à des numériciens.

Or, de notre point de vue, la simulation numérique fait partie intégrante des outils de l'ingénieur R&D procédé. C'est pour cette raison que nous avons opté pour le logiciel Flux Expert ®.

Ce logiciel convivial s'adapte bien à nos besoins évolutifs. Il rend bien compte de la conservation des flux de courant, de chaleur et de matière. Ses prévisions sont validées par l'expérience.

Avec la Société DT2I qui le commercialise, nous avons notamment développé un module qui permet de prendre en compte des phénomènes complexes, dont ceux spécifiques à l'électrochimie, au voisinage des interfaces (électrodes, séparateurs, éléments de structure ...)

2.1.4.1 L'approche numérique au laboratoire

L'un des buts essentiels des études de laboratoire est de montrer la faisabilité d'un procédé.

Il faut donc concevoir une cellule et fixer en particulier la géométrie des électrodes, du séparateur, des compartiments anodique et cathodique, la tension, les densités de courant ...

Il faut généralement mener beaucoup d'essais infructueux pour bien définir ces éléments (dimensionnement de la cellule et des appareillages, corrosion ...)

Or une approche numérique (fig. 3) nous permet de dessiner rapidement un premier modèle et de fixer la géométrie des divers éléments. Il est ainsi possible d'optimiser les chutes de tension et de supprimer les risques de corrosion des enveloppes.

Nous avons ainsi gagné de précieuses semaines sur le dépôt d'un brevet d'élaboration directe d'un alliage métallique.

2.1.4.2 L'approche numérique pour concevoir les cellules pilotes

L'un des buts essentiels d'une expérimentation pilote est de tester différentes conditions de marche du procédé pour en extraire les données économiques et opter pour les meilleurs paramètres de marche.

Une première approche numérique permet d'éviter les conditions d'expérimentations coûteuses ou irréalistes du point de vue économique. En particulier, il est possible de détecter les zones probables de corrosion en jouant sans risque sur la forme des interfaces électrochimiques et les paramètres d'exploitation :

- conception et localisation des séparateurs à partir de la distribution des potentiels et/ou en fonction des densités locales de courant,
- détection des risques de corrosion localisée en fonction des évolutions de lignes de courant et des potentiels associés (fig. 4).

2.1.4.3 L'approche numérique pour simuler les cuves industrielles

La cuve industrielle est l'extrapolation d'un pilote, d'une autre cuve, ou la modification d'une cuve existante. Ces extrapolations / modifications coûtent cher et ne sont pas sans risque. Par exemple, au niveau des électrodes se développent des surtensions qui ne varient pas linéairement avec la densité locale de courant. On peut le constater aisément par analyse voltammétrique. Une modification inopportune peut ainsi conduire à une répartition courant / tension dans la cuve sensiblement différente, donc à un équilibre thermique différent :

- Des modifications de lignes de courant peuvent faire apparaître des zones anodiques au voisinage de structures qui seront corrodées.
- Des modifications de conductivité du bain ou des éléments peuvent modifier la distribution des flux thermiques dans la cuve et perturber son équilibre.
- Des surtensions importantes peuvent apparaître, élever notablement la température locale et endommager le matériau (choc thermique, délitement ...).

Figure 4 : La simulation (Flux Expert®) des lignes de courant et des potentiels le long des parois d'un réacteur électrochimique en fonction de la géométrie de la cuve combinée à la variation de résistivité de l'électrolyte fait apparaître les zones de corrosion.

Ces effets perturbateurs, choisis parmi d'autres à titre d'exemple, peuvent être prévus numériquement, économiquement et sans risque :

- par détermination des variations de potentiel au voisinage des structures, pour localiser les risques de corrosion (fig. 4),
- par couplage entre la distribution générale de courant, notamment la distribution secondaire aux électrodes, et l'élévation thermique associée. Ce couplage permet de détecter les risques d'échauffement destructeurs du matériau les constituant.

Figure 5 : Simulation numérique (Flux Expert®) de la répartition des lignes de courant dans une cuve de raffinage 3 couches. Effet de la présence de croûtes isolantes.

L'exemple de l'électroraffinage de l'aluminium

Pour obtenir la meilleure qualité d'aluminium, il faut contrôler très précisément certaines zones de la cuve :

- La présence de croûtes perturbant le trajet des lignes de courant engendre des surtensions locales favorisant le passage d'éléments étrangers dans la couche cathodique (fig. 5).
- En fonction de la position des isothermes (accessible par simulation thermo-électrique), la présence de phase liquide dans certaines couches de réfractaires peut conduire à une pollution chimique du métal raffiné.

L'utilisation d'un modèle numérique permet de détecter des dysfonctionnements pouvant entraîner une baisse de qualité et/ou une perte de production.

En conclusion, la modélisation numérique, avec les adaptations spécifiques au comportement électrochimique des interfaces, constitue une étape économique essentielle pour la conception et l'analyse des procédés industriels en milieux sels fondus.

2.2 Les capteurs et le pilotage des procédés

Il est indispensable de "sonder" régulièrement une cuve en cours de fonctionnement (état du bain, dissolution des sels ...) et d'anticiper les incidents éventuels.

Or les sels fondus sont des milieux agressifs, travaillant parfois sous atmosphère contrôlée. Les méthodes de mesure sont généralement délicates : par exemple, pour évaluer la pénétration du bain fondu dans un bloc carboné cathodique sous potentiel, BRILLOIT, LOSSIUS et ØYE [7] font appel à une analyse fine de tranches découpées.

Quand on le peut, le recours aux mesures électriques avec électrodes immergées peut être une bonne méthode de diagnostic.

2.2.1 La mesure de la solubilité des sels à électrolyser

2.2.1.1 Solubilité des halogénures

Les cuves dédiées aux chlorures fondus travaillent sous atmosphère contrôlée en enceinte fermée :

il est important de suivre de l'extérieur le bilan matière du sel électrolysé. En effet, un excès de sel peut conduire à des boues perturbatrices en fond de cuve.

L'une des méthodes pour contrôler l'efficacité des additions fait appel à un ensemble d'électrodes immergées in-situ et à l'analyse voltammétrique. On évalue la concentration de l'espèce à réduire et son évolution par détermination du "courant de pic" correspondant.

Figure 6 : Différenciation des valences du tantale par voltammétrie à vague carrée selon P. CHAMELOT et P. TAXIL [8].

Bain électrolytique: $\text{LiF-NaF} + \text{K}_2\text{TaF}_7$ (2,5% massique)

A : pic de Ta_V/Ta ($5 e^-$)

B : pic d'oxyde de Ta (Ta_2O_3) ($3 e^-$)

C : pic non encore attribué ($1 e^-$)

Pour certains métaux réfractaires, les pics sont complexes (différentes valences convoluées, complexation) et l'analyse ne peut-être que qualitative et incomplète.

En s'appuyant sur leurs travaux dans les verres fondus, CHAMELOT, TAXIL, et BOUVET [8] ont montré qu'il était cependant possible, par voltammétrie à vague carrée, d'identifier toutes les espèces et d'en faire l'analyse quantitative (linéarité des courants de pics en fonction de la concentration des espèces). Le recours à cette technique permet de suivre l'efficacité des additions de fluorotantalate de potassium ou de pentachlorure de niobium dans un bain d'électrolyse (fig. 6).

2.2.1.2 Solubilité des sels oxygénés dans les fluorures fondus Le cas de l'aluminium et du néodyme

La mesure chimique traditionnelle sur prélèvements ne permet pas de distinguer l'alumine solubilisée de l'alumine en suspension ou sous forme de boue.

Or, le contrôle de la solubilité des aluminés est capital pour l'industrie de l'aluminium, puisqu'il permet de :

- connaître la teneur en ions oxyde dissous dans le bain (calage de la régulation pour une marche sans effet d'anode),
- sélectionner objectivement les matières premières, c'est à dire savoir choisir une qualité d'alumine économiquement accessible et rapidement soluble dans le bain.
- choisir le niveau d'additifs entrant dans la composition du bain (favorables au coût d'exploitation) sans nuire à la cinétique de dissolution de l'alumine disponible sur le site (réduction des boues de fond).

Certains opérateurs, tels HAVERKAMP et WELCH [9], estiment la quantité d'oxyde dissous par voltammétrie cyclique. Toutefois, la surface de l'électrode en carbone varie au cours de la mesure. Ce défaut de reproductibilité inhérent à la technique utilisée doit être compensé par une correction numérique des résultats.

Pour notre part, nous préférons utiliser un capteur breveté [10] associé à une spectroscopie d'impédance.

En choisissant convenablement le point de travail de l'électrode indicatrice, nous évitons toute variation de la surface de cette dernière.

PICARD et al. [11] ont en effet relié la concentration en oxyde dissous dans un bain de fluorures fondus au diagramme d'impédance électrochimique : elle est corrélée au "diamètre" sur l'axe des réels de la boucle de Nyquist (fig. 7).

Outre son application au cas de l'aluminium (évaluation de la cinétique de dissolution des aluminés commerciaux fig. 8), cette technique nous a permis de déterminer la plage très resserrée de solubilité dans les bains LiF-NdF_3 de carbonates industriels de néodyme disponibles sur le marché (fig. 9).

Figure 8 : Application du capteur impédancemétrique à la mesure de cinétique de dissolution de l'alumine en bain cryolithique selon G. PICARD et al. [11]

ALUMINIUM PECHINEY a ainsi pu sélectionner les composés les plus rapidement solubles permettant une exploitation satisfaisante de son pilote.

En contrôle, pour évaluer rapidement la concentration en oxyde dans les cas ci-dessus, on se contente généralement de deux fréquences réputées donner une bonne approximation du diamètre de boucle (21 Hz et 50 000 Hz).

En recherche, pour davantage de précision, on peut soit remonter aux constantes cinétiques équivalentes, ce qui s'avère complexe [12], soit déterminer numériquement le circuit électrique équivalent. Dans ce cas on aura soin de valider la concordance du modèle et de tous points expérimentaux (minimisation des écarts) conjointement sur les diagrammes de Nyquist et sur ceux de Bode. La détermination du diamètre de la boucle de Nyquist ainsi "reconstruite" (donc de la concentration en ions oxyde dissous) est plus précise.

2.2.2 La maîtrise de la pureté des chlorures fondus

Marche sans boue

Pour ne pas perturber la marche des cuves par des boues, les électrolyses en chlorures fondus nécessitent une pureté convenable des bains et des sels à introduire. Les conditions dans lesquelles les boues d'oxydes précipitent sont prévisibles à partir de l'établissement du diagramme $E/p\text{O}^{2-}$ de l'élément réduit dans le bain d'électrolyse selon la méthodologie proposée par FERRY, PICARD et TREMILLON [13].

Qualité du dépôt cathodique

La qualité des métaux réfractaires produits à la cathode (morphologie et pureté du dépôt) dépend beaucoup de la pureté du bain fondu et, en particulier, de sa teneur en métaux étrangers et en ions oxygénés dissous (pO^{2-}).

Pour garantir en ligne la pureté du bain, et donc la qualité du dépôt en cours de formation, nous devons mettre en oeuvre une gamme d'électrodes et une procédure d'étalonnage. Si une purification par un agent chlorant s'impose il faut vérifier l'efficacité des techniques mises en oeuvre.

Les traces métalliques provenant de la corrosion des structures sont détectées par voltammétrie cyclique (cf. § 2.2.1.1). Elles sont éliminées par pré-purification à faible densité de courant sur une cathode auxiliaire.

Les oxydes dissous sont détectés par un capteur à membrane zircon et peuvent être éliminés par pré-électrolyse sur carbone à grande surface (ancienne électrolyse du chlorure de béryllium).

Contrôle des ions oxyde dissous par capteur à membrane zircon étalonnée

Les méthodes utilisées dans les bains LiCl / KCl à 500 °C ne sont pas transposables en l'état aux bains industriels comme par exemple NaCl / KCl à 750 °C.

- L'oxyde d'argent n'est pas stable (référence).
- Le carbonate de sodium (étalonnage) n'est pas complètement dissocié.

Sur la base des travaux de COMBES, VEDEL et TREMILLON [14], SEON [15] et BOUVET [17], nous avons repensé :

- la chaîne électrochimique (fig. 10),
- la procédure d'étalonnage dans une gamme assez large de pO^{2-} en recoupant les mesures à l'aide de deux mélanges étalons : $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CO}_3^{2-}/\text{CO}_2$ (fig. 11).

Figure 10 : Chaine électrochimique utilisée comme capteur à pO^{2-} dans NaCl / KCl à 750 °C selon S. BOUVET [17].

Cette approche permet de suivre l'évolution de la pureté de nos bains. Mais elle permet surtout de détecter le seuil critique au delà duquel l'électrolyse devient trop difficile à gérer et les dépôts d'une qualité commercialement insuffisante.

Figure 11 : Etalonnage du capteur à pO^{2-} à l'aide de deux mélanges tampons selon S. BOUVET [17].
(Recoupement des résultats).

CONCLUSION

Bien que leur champ d'application soit nettement plus vaste, nous venons de montrer que les sels fondus restaient économiquement incontournables pour produire industriellement l'aluminium (standard, raffiné ou recyclé), le fluor, le sodium et certains métaux réfractaires. Mais encore faut-il savoir parfaitement maîtriser les procédés qui les mettent en oeuvre.

Pour mettre en relief diverses facettes de cette maîtrise, nous avons exposé la démarche méthodologique et certaines techniques expérimentales développées par les Sociétés du Groupe PECHINEY et de son laboratoire central.

Nous avons ainsi pu jalonner les étapes essentielles de notre approche :

- déterminer les données de base indispensables à la conception des cuves et au pilotage de nos procédés,
- simuler au moindre coût par représentation numérique réaliste et validation expérimentale les réacteurs électrochimiques à leurs différents stades : conception de cellules de laboratoire, domaines de marche d'un pilote, extrapolation ou modification de cuves industrielles,
- sélectionner les matières premières et adapter la composition des bains complexes,
- suivre le bilan matière du sel à électrolyser et prévoir la formation de boues,
- contrôler la pureté du bain et assurer une bonne qualité de dépôt,
- diagnostiquer les sources de dysfonctionnements (déséquilibres thermiques, corrosion ...) et anticiper leur apparition.

Cette approche se justifie pleinement dans un contexte économique difficile, où tous les moyens rentables doivent être mis en oeuvre pour abaisser les frais de recherche, échapper aux pilotes mal conçus, éviter les extrapolations hasardeuses, alléger les investissements, optimiser les procédés (rendements, pilotage performant), supprimer les incidents, réduire les coûts d'exploitation et de maintenance.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Brevet européen 289 434 (eq. US 4 828 658) - Procédé de préparation d'alliages mères de fer et de néodyme par électrolyse de sels oxygénés en milieu fluorures fondus - (1987).
- [2] Brevet français 2 250 707 (eq. US 4 021 531) - Procédé de séparation des tétrachlorures de zirconium et de hafnium et de leurs mélanges - (1973).
- [3] GASPARD J.R. - Présentation d'un nouveau système de mesure dynamique des impédances en phase liquide à haute température. Thèse - Université de Lyon 1 - (1988).
- [4] Brevet français 2 636 736 (eq. 5 025 219) - Dispositif et procédé de mesure continue de la conductivité électrique de milieux liquides dans une cellule dynamique - (1988).
- [5] HO F.K. et SAHAI Y. - Interfacial tension in molten aluminum and salt systems - *Light Metals* 1990 - pp 717 à 720 - (1990).
- [6] DUMAS D., GRJOTHEIM K., HØGDAHL KB. and ØYE H. - *Acta Chem. Scand.* 24, 510 (1970).
- [7] BRILLOIT Ph., LOSSIUS P. et ØYE H. - Melt penetration and chemical reactions in carbon cathodes during aluminium electrolysis - *Light Metals* (1993) - P 321.
- [8] CHAMELOT P., TAXIL P., et BOUVET S. - Mise en application de la voltammétrie à vague carrée à l'analyse des bains d'électrolyse de métaux réfractaires - Communication interne PECHINEY (1993).
- [9] HAVERKAMP R. et WELCH B. - Thèse Université d'AUCKLAND (NZ) - (1992).
- [10] Brevet français 2 605 410 - Procédé et dispositif de mesure électrochimique de la concentration en ions oxyde dans un bain à base d'halogénures fondus (1986).
- [11] PICARD G., BERTAUD Y., PRAT E. et LEROY M. - Evidencing the electrochemical mechanism at carbon/bath interface by means of impedance measurement : an improved approach to the aluminum reduction process - *Light metals* 1987 - pp 507 à 517 - (1987).

- [12] PRAT E. - Etude par voltammétrie cyclique et impédancemétrie de réactions d'oxydation mettant en jeu les ions oxyfluoroaluminate en milieu cryolithique à 1000 °C - Thèse Université de Paris 6 - (1987).
- [13] FERRY D., PICARD G. et TREMILLON B. - Low temperature molten-salt process for extraction of titanium metal : electrochemical study of chlorination and reduction stages - Trans. Instn. Min. Metall. (Sect. C : Mineral Process Extr. Metall.), 97, March (1988).
- [14] COMBES R., VEDEL J., TREMILLON B. - Mesure de pO^{2-} au moyen d'une électrode à membrane de zircone stabilisée et détermination potentiométrique de constantes d'équilibre d'échange de O^{2-} dans le mélange NaCl - KCl fondu. Electrochimica Acta (1975) - Vol 20, pp 191-200.
- [15] SEON F. - Réactions d'échange de l'ion oxyde dans l'eutectique LiCl / KCl à 470 °C - Thèse Université de Paris 6 - (1981).
- [16] BOUVET S. - Perfecting measurements in molten halides at high temperature - Conférence EUCHEM - De Haan - (1992).
- [17] BOUVET S., BERTAUD Y. - pO^{2-} sensor in molten chlorides : precise calibration and uses - European Workshop on Electrochemical Technology of Molten Salts. - Sintra - (1993).