

(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2006 00207**

(22) Data de depozit: **29.03.2006**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29.04.2011** BOPI nr. **4/2011**

(41) Data publicării cererii:  
**28.12.2007** BOPI nr. **12/2007**

(73) Titular:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE  
- DEZVOLTARE PENTRU METALE  
NEFEROASE ȘI RARE - IMNR,  
BD.BIRUINȚEI NR. 102,  
COMUNA PANTELIMON, IF, RO;**  
• **UNIVERSITATEA POLITEHNICĂ  
BUCUREȘTI CENTRUL DE  
BIOMATERIALE UPB-BIOMAT,  
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR. 313,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:  
• **SOARE VASILE,  
B-DUL THEODOR PALLADY NR. 29,  
BL. N3-N3A, SC. A, AP. 9, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **GURGU CONSTANTIN,  
STR. MĂGURICEA NR. 21, BL. 8J, SC. 4,  
ET. 2, AP. 63, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B,  
RO;**  
• **BURADA MARIAN, STR. CREMENIȚA  
NR. 6, BL. C, SC. 2, AP. 130, SECTOR 2,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **SURCEL IOAN, BD. 1 MAI NR. 16,  
BL.16S14, SC.1, ET.9, AP. 119, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **TÂRCOLEA MIHAIL, STR.HELEȘTEULUI  
NR.31, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **CIUCĂ SORIN LASZLO,  
STR.AV.POPIȘTEANU NR.1, AP.39,  
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**WO 03/076632; WO 99/64638**

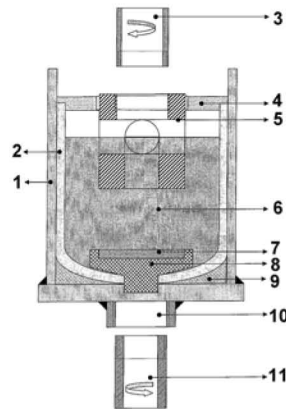
## (54) PROCEDU ȘI CELULĂ DE ELECTROLIZĂ PENTRU OBTINEREA TITANULUI METALIC ȘI A ALIAJELOR DE TITÂN, PRIN PROCES ELECTROCHIMIC

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a titanului metalic și a aliajelor de titan, și la o celulă de electroliză, pentru aplicarea procedeuului. Procedeuul conform invenției constă în electroreducerea dioxidului de titan sau a unui amestec de dioxid de titan cu oxizi ai elementelor de aliere, într-o baie de electrolit, formată dintr-un amestec de clorură de calciu și clorură de sodiu, utilizând un catod solid, de oxid de titan, sau un amestec de oxizi sub formă de cilindru presat-sinterizat, și un anod de grafit superdens, reducerea  $TiO_2$  având loc prin dezoxidarea acestuia, respectiv, a oxizilor metalelor de aliere, și prin reducerea calciotermică a oxizilor, procedeuul desfășurându-se la o temperatură de 700...750°C, o tensiune de 2,0...3,0 V și o densitate catodică de curent, inițială, de 0,2...0,3 A/cm<sup>2</sup>, descrescătoare continuu. Celula de electroliză, conform invenției, este formată dintr-o cuvă confecționată dintr-un creuzet (2) ceramic, din oxinitrură de siliciu și aluminiu, cu un orificiu circular, pentru montarea suportului catodului (8) din oțel inoxidabil refractar, catodul (7) fiind format din  $TiO_2$  sau din amestec de oxizi presați, creuzetul fiind introdus într-o carcasă (1) din oțel inoxidabil refractar, care la bază este îmbinată cu o piuliță de fixare (10), cu filet interior, în care se

montează o țevă metalică (11), de susținere și poziționare pe verticală a celulei, celula conținând și un anod (5) din grafit superdens, de formă cilindrică, și o țevă portanod (3), pentru colectarea și evacuarea gazelor anodice și pentru alimentarea cu materii prime.

Revendicări: 2  
Figuri: 1



Examinator: ing. ARGHIRESCU MARIUS



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de acordare a acesteia

# RO 123257 B1

1 Inventția se referă la un procedeu și o celulă de electroliză pentru obținerea titanului  
metalic și a aliajelor de titan printr-un proces de electro-dezoxidare și electro-reducere a  
3 dioxidului de titan și a oxizilor metalelor de aliere.

5 Titanul metalic și aliajele de titan se utilizează într-un domeniu larg de aplicații,  
incluzând: construcții aerospațiale, construcții de vehicule militare; instalații de foraj pentru  
7 petrol și gaze, componente de instalații în industria chimică, proteze și instrumente medicale,  
bunuri de consum ușoare și durabile etc.

9 Proprietățile principale fizico-mecanice și chimice ale titanului și aliajelor de titan, care  
determină și utilizările acestora, sunt: caracteristici mecanice ridicate de rezistență,  
tenacitate, duritate, corelate și cu o bună plasticitate; densitate redusă comparativ cu  
11 oțelurile, superaliajele și o serie de metale și aliaje neferoase; coeficient scăzut de dilatare;  
material nemagnetic; rezistența la coroziune foarte înaltă în atmosferă, apă (aburi, apă de  
13 mare), și la diferiți agenți chimici, anorganici și organici.

15 Titanul și unele aliaje de titan au proprietăți superioare de biocompatibilitate. De  
asemenea, titanul și aliajele de titan au caracteristici tehnologice de prelucrabilitate foarte  
bune.

17 Procedeele utilizate industrial pe plan mondial pentru obținerea titanului metalic,  
bazate pe procesele Kroll, Hunter, Armstrong, prezintă o serie de dezavantaje, fiind energo-  
19 fage, poluante și complicate tehnologic, necesitând durate mari ale operațiilor și costuri  
ridicate. Aceste procedee constau în esență în clorurarea minereurilor oxidice (rutil sau  
21 ilmenit), purificarea  $TiCl_4$  și reducerea tetraclorurii de titan cu magneziu sau sodiu topit,  
distilarea pentru purificarea titanului, recuperarea magneziului sau sodiului. În pofida efortu-  
23 rilor depuse de marile companii producătoare și de puternice centre de cercetări în domeniu,  
perfecționarea procedeelelor clasice nu a ajuns la limitele optime, fiind necesară o nouă  
25 abordare a obținerii titanului și aliajelor sale.

27 Procesele electrolitice de obținere a titanului, deși posibile teoretic, și studiate de  
foarte mult timp, nu au fost concretizate în procedee aplicate industrial până în prezent.

29 Astfel de procese, desfășurate în electroliți de săruri topite, ca în cazul obținerii  
aluminiului, au inconveniente majore, datorită stărilor de valență stabile ale Ti (două față de  
una la Al) și datorită temperaturii foarte înalte de topire.

31 Este cunoscută o cerere brevet: **WO 03/076692**, care prezintă un procedeu și o  
celulă de electroliză de reducere a oxizilor metalici, inclusiv dioxid de Ti, cu anod din carbon  
33 și catod format din oxizii metalici de redus, cu membrană permeabilă la anioni de oxigen și  
impermeabilă la carbon, cu electrolit din cloruri bazat pe clorură de Ca, potențialul de lucru  
35 al celulei fiind mai mic sau egal cu 3 V și apropiat de 2 V, iar temperatura de lucru fiind cea  
de menținere în stare topită a electrolitului în creuzetul de grafit dens formând anodul  
37 (minimum 700°C și preferabil apropiată de temperatura de topire a clorurii de Ca în stare  
anhidră: circa 772°C).

39 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în optimizarea procedeeului  
menționat de producere a titanului prin reducerea dioxidului de titan prin electroliza în  
41 electrolit de cloruri topite, prin dozarea optimală a acestui amestec de cloruri și cu ajutorul  
și al unei celule de electroliză specifică procedeeului.

43 Procedeele conform invenției rezolvă această problemă tehnică, prin aceea că pentru  
obținerea titanului metalic și a aliajelor de titan prin proces electrochimic de electro-reducere  
45 a dioxidului de titan sau a unui amestec de dioxid de titan cu oxizi ai elementelor de aliere  
dozați stoichiometric, conform compozițiilor aliajelor în baie de electrolit, formată dintr-un  
47 amestec de bazat pe clorură de calciu anhidră, utilizând anod de grafit superdens și drept  
catod solid oxidul de titan sau amestecul de oxizi, la tensiune de lucru de 2,0 ÷ 3,0 V și

# RO 123257 B1

temperatură de 700...750°C (apropiată de temperatura de topire a clorurii de calciu anhidră), folosește în amestec cu clorura de Ca un procent de circa 10% clorură de sodiu, iar densitatea catodică de curent inițială este de $0,2 \div 0,3 \text{ A/cm}^2$ , descrescătoare continuu până la sfârșitul procesului.	1 3
Celula de electroliză pentru obținerea titanului metalic și a aliajelor de titan prin proces electrochimic de electro-reducere a dioxidului de titan sau a unui amestec de dioxid de titan cu oxizi ai elementelor de aliere dozați stoichiometric, constituind un catod din oxizi presăți - sinterizați, are un anod din grafit superdens, precum și un sistem de introducere a unui gaz de protecție și de evacuare a gazelor anodice, un sistem de alimentare cu energie electrică prin intermediul unui potențiostat și un sistem de reglare a distanței anod - catod, anodul fiind de formă cilindrică, cu canale care determină o mișcare circulară a electrolitului, asigurând astfel o umectare superioară a anodului și o evacuare rapidă a gazelor anodice, cuva fiind confecționată din oxinitură de siliciu și aluminiu și amplasată într-un tub ceramic închis.	5 7 9 11 13
Invenția prezintă următoarele avantaje:	15
- permite obținerea titanului din dioxid de titan în mod optim, printr-o metodă simplă, eficientă, cu consum minim de energie electrică, ce elimină operațiile complicate și energofage ale tehnologiilor clasice;	17
- procedeul permite obținerea directă a Ti și a aliajelor de Ti;	19
- procedeul permite obținerea titanului și a aliajelor de titan de puritate ridicată, cu conținuturi reduse de oxigen și de impurități;	21
- procesul este ecologic, deoarece la anod se descarcă $\text{O}_2$ , care se combină cu grafitul, formând în special $\text{CO}_2$ ;	23
- permite și obținerea altor metale și aliaje ale acestora de puritate mare, între care: Cr, Ta, Nb, Al, V, Co, Ni, Zr etc.	25
Invenția este prezentată pe larg, în continuare, în legătură și cu figura care reprezintă o vedere în secțiune verticală a celulei de electroliză, conformă invenției, cu elementele portelectrod detașate.	27
Procedeul conform invenției permite obținerea titanului de puritate ridicată și a aliajelor de titan cu diferite elemente de aliere în condiții de proces precizate, prin electro-dezoxidarea și electro-reducerea $\text{TiCO}_2$ sau a amestecului de $\text{TiO}_2$ cu oxizi ai elementelor de aliere, dozați în procente stoichiometrice corespunzătoare compozițiilor aliajelor.	29 31 33
Procedeul dezvoltat are ca fundament următoarele procese electrochimice, exprimate prin reacții caracteristice:	35
- Dezoxidarea $\text{TiO}_2$ , respectiv - a oxizilor metalelor de aliere (exemplu: $\text{Al}_2\text{O}_3$ și $\text{V}_2\text{O}_5$ pentru aliaj TiAlV), prin ionizarea oxigenului conținut ca urmare a tensiunii aplicate la electrozi.	37
Desfășurarea procesului de electro-dezoxidare este explicată prin ionizarea și dizolvarea oxigenului în baia de electroliți clorurați:	39
$1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- = \text{O}^{2-}$	41
$2 \text{Ca Cl}_2 + \text{O}^{2-} = 2\text{CaO} + 2\text{Cl}^-$	
$\text{Me}_x \text{O}_y + 2\text{e}^- = {}_x\text{M} + {}_y\text{O}^{2-}$	43
- Reducerea calciotermică a oxizilor prin acțiunea Ca depus catodic ca urmare a electrolizei CaO dizolvat în electrolitul $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$ :	45
$\text{CaO} = \text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}$	
$2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2 (\text{gaz}) + 2\text{e}^-$	47
$\text{O}^{2-} + \text{C} = \text{CO} (\text{CO}_2)$	
$y\text{Ca} + \text{Me}_x \text{O}_y = {}_x\text{M} + y\text{CaO}$	49

# RO 123257 B1

1 Oxidul de calciu  $\text{CaO}$  este solubil în electrolitul  $\text{CaCl}_2$  până la circa 20% molar la  
850°C, iar calciul metalic este solubil în același electrolit până la circa 4% molar.

3 Procedeu conform invenției rezolvă problema optimizării consumului energetic și prin  
particularități constructive ale instalației electrochimice de obținere a titanului și a aliajelor  
5 de titan, cum sunt: forma celulei de electroliză, forma și dimensiunile electrozilor, materialul  
de construcție a componentelor, modul de conectare la sursa de curent și de operare.

7 Materia primă principală este dioxidul de titan:  $\text{TiO}_2$  (sau anatas, rutil), singur sau  
asociat cu oxizi ai elementelor de aliere din aliaje de titan (Al, V, Mo, Cr, Sn, Nb, Fe, Ni), care  
9 constituie catodul instalației.

11 Electrolitul este un amestec de clorură de calciu anhidră cu 10% greutate clorură de  
sodiu.

13 Temperatura de lucru este 700...750°C, iar distanța anod-catod este de circa 20 mm.  
Tensiunea aplicată este  $U = 2,0...2,6$  V pentru etapa de dezoxidare prin ionizarea  $\text{O}_2$  și de:  
15  $U=2,7...3,0$  V pentru etapa de reducere prin electroliza  $\text{CaO}$ . Densitatea catodică de curent  
inițială este de  $0,5...0,7$  A/cm<sup>2</sup>, descrescătoare continuu până la  $0,02...0,03$  A/cm<sup>2</sup> la sfârșitul  
procesului. Raportul suprafețelor anod/catod este  $1,5\div 2/1$ .

17 Instalația de electroliză pentru obținerea titanului metalic și a aliajelor de titan este  
compusă din: - celula de electroliză de formă și construcție specială; - instalația de alimen-  
19 tare cu curent continuu (potențiostat); - instalația de alimentare cu argon; - instalația de  
extracție a electrolitului topit prin sifonare. Celula de electroliză, conform invenției, are cuva  
21 confecționată dintr-un creuzet ceramic **2** din oxinitură de siliciu și aluminiu, rezistentă la  
temperaturi înalte și la acțiunea corozivă a electrolitului topit.

23 În fundul creuzetului este practicat un orificiu circular pentru montarea unui suport al  
catodului **8**, realizat din oțel inoxidabil refractar.

25 Catodul **7**, format din dioxid de titan sau din amestec de oxizi presăți, are formă  
cilindrică cu înălțimea de 5 mm și este fixat de suportul catodului **8** prin sertizare. Creuzetul  
27 ceramic este introdus într-o carcasă **1** din oțel inoxidabil refractar. La baza carcasei metalice  
este îmbinată o piuliță de fixare **10** cu filet interior, în care se montează o țevă metalică **11**  
29 de susținere și poziționare pe verticală a celulei. Celula este introdusă într-un cuptor cu  
rezistență tubulară, în care se introduce argon.

31 Anodul **5** al celulei, realizat din grafit superdens, are o formă cilindrică specială, cu  
canale care permit evacuarea ușoară a gazelor anodice (oxigen) degajate în timpul  
33 procesului de electroliză.

O țevă portanod **3**, din oțel refractar, permite colectarea și evacuarea continuă a  
35 gazelor anodice în timpul procesului și alimentarea cu materii prime.

Se dau, în continuare, două exemple de aplicare a procedurii.

37 La exemplificări se utilizează instalația de electroliză descrisă anterior.

**Exemplul 1.** Pentru obținerea unei șarje de burete de titan redus din oxid, conform  
39 invenției, în celula de electroliză se montează catodul presat - sinterizat din oxid de titan, sub  
formă de disc cu dimensiunile: diametrul x înălțimea 30 x 5 mm și greutatea de circa 15 g,  
41 având porozitatea de  $40 \div 60$  %. Se introduce electrolitul format dintr-un amestec de  $\text{CaCl}_2$   
anhidră și NaCl, în cantitate de 300 g. Procesul de electro - reducere a oxidului de titan se  
43 desfășoară cu următorii parametri: temperatura de lucru 700°C; distanța anod-catod 20 mm;  
tensiunea de  $2,0...2,5$  V, în primul stadiu, cu durata de 3 h și apoi de  $2,6...3,0$  V, pe durata  
45 de 3 h; densitatea catodică de curent inițială de  $0,2 \div 0,3$  A/cm<sup>2</sup>, descrescătoare continuu;  
durata procesului: circa 6 h.

47 Catodul redus, sub formă de titan spongios, are greutatea de circa 9 g, după  
extragere din suportul catodului și după spălare cu o soluție slab acidă (0,1 N HCl).

## RO 123257 B1

**Exemplul 2.** Pentru obținerea unei șarje din aliaj Ti-Al<sub>6</sub>-V<sub>4</sub>, sub formă de aglomerat spongios, redus din amestec de oxizi, conform invenției, în celula de electroliză se montează catodul presat - sinterizat din amestec de oxizi TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> în proporție stoichiometrică pentru obținerea compoziției aliajului, sub forma de cilindru cu dimensiunile: diametrul x înălțimea 30 x 5 mm și greutatea de circa 15 g, având porozitatea de 40...60%. Se introduce electrolitul format dintr-un amestec de CaCl<sub>2</sub> anhidră și NaCl, în cantitate de 300 g. Procesul de electro-reducere a amestecului de oxizi se desfășoară cu următorii parametri: -temperatura de lucru: 750°C; distanța anod-catod: 20 mm; tensiunea de 2,0...2 5 V în primul stadiu cu durată de 3 h și apoi de 2,6...3,0 V pe durată de 3 h; densitatea catodică de curent inițială de 0,2 ÷ 0,3 A/cm<sup>2</sup>, descrescătoare continuu; durată procesului circa 6 h. Catodul redus din aliaj Ti-Al<sub>6</sub>-V<sub>4</sub> este spongios și după extragere din suportul catodului și spălare cu o soluție slab acidă (0,1 N HCl) are greutatea de circa 9 g.

# RO 123257 B1

## Revendicări

1

3

1. Procedeu de obținere a titanului metalic și a aliajelor de titan prin proces electrochimic de electro-reducere a dioxidului de titan sau a unui amestec de dioxid de titan cu oxizi ai elementelor de aliere dozați stoichiometric, conform compozițiilor aliajelor în baie de electrolit, formată dintr-un amestec de clorură de calciu anhidră și clorură de sodiu, utilizând drept catod solid oxidul de titan sau amestecul de oxizi sub formă de cilindru presat-sinterizat și anod de grafit superdens, la temperatură apropiată de temperatura de topire a clorurii de calciu anhidră și tensiune de lucru de  $2,0 \div 3,0$  V, **caracterizat prin aceea că**, pentru obținerea titanului sau a aliajelor de titan cu consum optim de energie și conținuturi reduse de oxigen și de impurități, procentajul de clorură de sodiu din amestecul electrolitic este de 10%, temperatura de lucru este cuprinsă în intervalul  $700...750^{\circ}\text{C}$ , iar densitatea catodică de curent inițială este de  $0,2 \div 0,3$  A/cm<sup>2</sup>, descrescătoare continuu până la sfârșitul procesului.

11

13

15

17

19

21

23

25

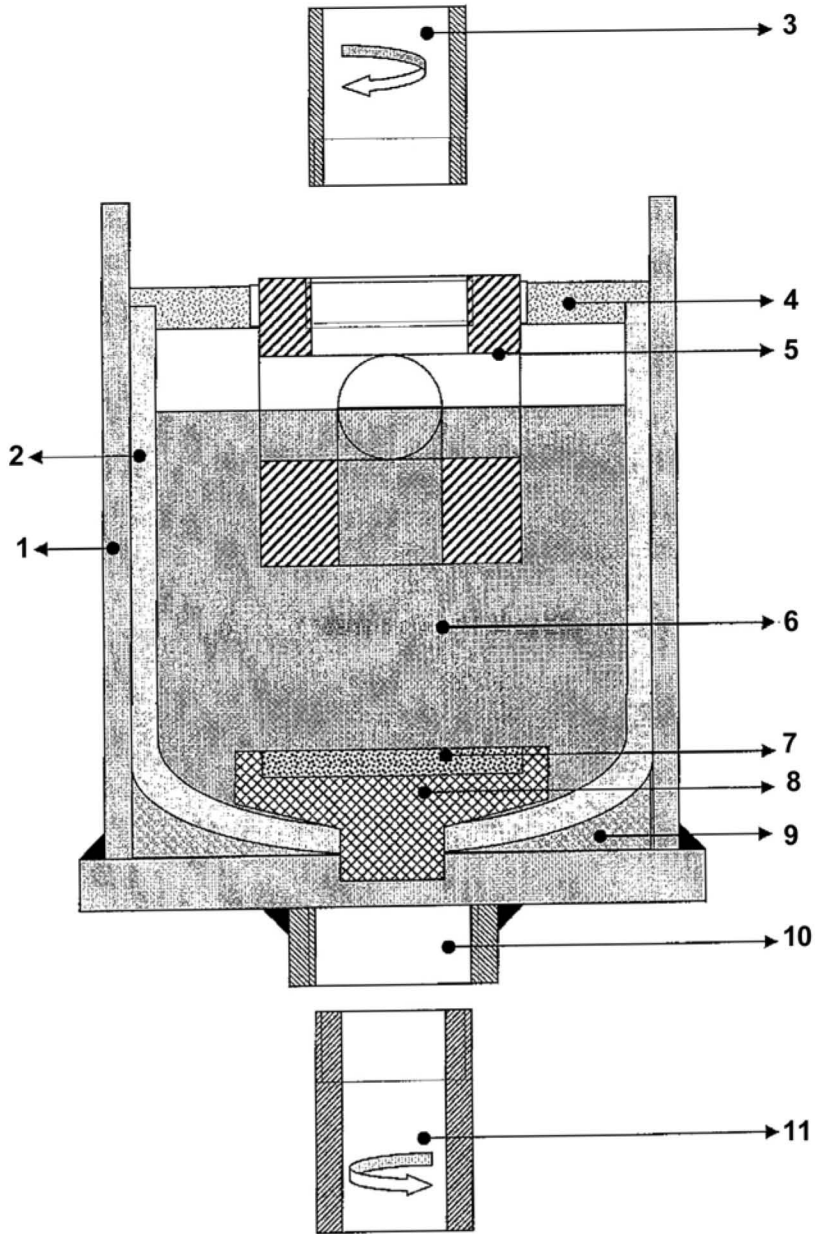
2. Celulă de electroliză pentru obținerea titanului metalic și a aliajelor de titan prin proces electrochimic de electro-reducere a dioxidului de titan sau a unui amestec de dioxid de titan cu oxizi ai elementelor de aliere dozați stoichiometric, constituind un catod (7) din oxizi presați-sinterizați, având cuva rezistentă la acțiunea corozivă a sărurilor topite componente ale electrolitului și anodul (5) din grafit superdens, precum și un sistem de introducere a unui gaz de protecție și de evacuare a gazelor anodice, un sistem de alimentare cu energie electrică prin intermediul unui potențostat și un sistem de reglare a distanței anod - catod, **caracterizată prin aceea că** are anodul (5) de formă cilindrică cu canale care determină o mișcare circulară a electrolitului, asigurând astfel o umectare superioară a anodului (5) și o evacuare rapidă a gazelor anodice, iar cuva este confecționată dintr-un creuzet ceramic (2) din oxinitură de siliciu și aluminiu și este amplasată într-o carcasă (1) din oțel inoxidabil refractar.

(51) Int.Cl.

C25C 3/28 (2006.01);

C22B 9/187 (2006.01);

C22B 34/12 (2006.01)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci