



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2008 00837**

(22) Data de depozit: **28.10.2008**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.06.2014** BOPI nr. **6/2014**

(41) Data publicării cererii:
30.07.2010 BOPI nr. **7/2010**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU METALE NEFEROASE ȘI RARE - IMNR, BD.BIRUIȚEI NR.102, PANTELIMON, IF, RO;**
• **UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" DIN BUCUREȘTI - CENTRUL DE BIOMATERIALE UPB-BIOMAT, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GH.ASACHI" DIN IAȘI, BD.DIMITRIE MANGERON NR.53A, IAȘI, IS, RO**

(72) Inventatori:

- **SOARE VASILE, BD.THEODOR PALLADY NR.29, BL.N3-N3A, SC.A, AP.9, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **SURCEL IOAN, BD.1 MAI NR.16, BL.16 S 14, SC.1, ET.9, AP.119, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **BURADA MARIAN, STR.CREMENIȚA NR.6, BL.C, SC.2, AP.130, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **TÂRCOLEA MIHAIL, STR.HELEȘTEULUI NR.31, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **ROMAN COSTEL, STR.IZVOR NR.18, BL.629, SC.A, ET.4, AP.14, IAȘI, IS, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

WO 02/066711 A1; US 2007/0029208 A1

(54)

PROCEDEU DE OBTINERE PRIN REDUCERE ELECTROCHIMICĂ A UNUI METAL GREU FUZIBIL



RO 125599 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor metale de tranziție, greu fuzibile
ca, de exemplu, titan, zirconiu, vanadiu, mangan, fier, nichel, cobalt, molibden, wolfram, crom,
3 siliciul, tantal, niobiu, cupru etc., printr-un proces de reducere electrochimică a oxizilor acestor
metale, cu tensiuni de descompunere sub cea a oxidului de calciu.

5 Procedeele utilizate industrial pe plan mondial, pentru obținerea titanului metalic,
bazate pe procese de reducere termică - chimică, prezintă o serie de dezavantaje, fiind
7 energofage, poluante și complicate tehnologic, și necesitând durate mari ale operațiilor și
costuri ridicate. Aceste procedee constau, în esență, în clorurarea minereurilor oxidice (rutil
9 sau ilmenit), purificarea și apoi reducerea tetraclorurii de titan cu magneziu sau sodiu topite,
distilarea pentru purificarea titanului, recuperarea electrochimică a magneziului sau sodiului.
11 În mod similar, se fabrică și zirconiu. Procedeele utilizate pentru obținerea altor metale (V, Mn,
Fe, Ni, Co, Mo, W, Cr, Si, Ta, Nb, Cu etc.), de reducere termică sau procedee combinate
13 chimice și electrochimice, sunt complicate, implicând un număr mare de operații și utilaje
specifice, cu consumuri mari de energie și cu produse secundare incluzând factori poluanți.

15 Procese electrolitice de obținere a titanului și a altor metale refractare, deși posibile
teoretic, și studiate de foarte mult timp, nu au fost concretizate în procedee aplicate industrial,
17 până în prezent.

19 Astfel de procese, desfășurate în electroliți săruri topite, ca în cazul obținerii
alumiului, au inconveniente majore, datorită temperaturilor foarte înalte de topire și datorită
stărilor de valență stabile, multiple, ale unor elemente.

21 În stadiu de cercetare, se află diverse procedee electrochimice de electroreducere a
oxidului de titan și a altor oxizi metalici în electrolit CaCl_2 topit, bazate pe procesul FFC
23 (Fray-Farthing-Chen) Cambridge și pe procesul OS (Ono-Suzuki). Procesul FFC are
dezavantajele că, desfășurându-se la tensiuni mai reduse (sub tensiunile de descompunere
25 ionică ale oxizilor), are durate foarte lungi de desfășurare, iar conținuturile reziduale de oxigen
sunt ridicate. Procesul OS, desfășurându-se la tensiuni mai ridicate (peste tensiunile de
27 descompunere ionică ale oxizilor), este mai rapid, permite o îndepărtare mai avansată a
oxigenului, dar are dezavantajele unor contaminări cu impurități ale depozitelor catodice și ale
29 emisiilor de gaze poluante.

31 Este cunoscut, în acest sens, documentul **WO 02/066711 A1**, care prezintă un
procedeu de producere a unui metal sau a unui aliaj din material metalifer cu Ti, Si, Ge, Zr,
Hf, Sm, U, Al, Mg, Nd, Mo, Cr sau/și Nb sau aliaje ale acestora, care poate conține oxizi,
33 carburi, sulfuri sau nitruuri ale metalului respectiv, prin scoaterea atomilor de O, S, N, C, din
structura corpului solid metalifer, prin electroliză, într-o celulă de electroliză ce include o sare
35 topită ca electrolit, în care impuritățile se dizolvă, în particular, CaCl_2 , corpul solid metalifer fiind
utilizat drept catod, parametrii de curent/tensiune fiind aleși astfel încât să se evite
37 descompunerea electrolitului, materialul metalifer catodic fiind distribuit în jurul unui/unor
conductori inerti chimic la temperatură înaltă, fiind sinterizat în aer la $850\text{...}950^\circ\text{C}$, anodul fiind
39 din grafit, temperatura de electroliză fiind de circa 950°C , tensiunea fiind între 1,75 și 3,3 V,
și intensitatea de curent mai mare de 1 A, aplicată minimum două ore.

41 De asemenea, documentul **US 2007/0029208 A1** prezintă un procedeu și o instalație
de purificare a unor metale prin reducere a unor oxizi ai acestora, prin electroliză cu electrolit
43 din o sare topită, în particular, din CaCl_2 cu 5% CaO la 900°C , folosind, drept catod, oxid de
titan, TiO_2 , presat și sinterizat la 1450°C , pentru a produce un corp poros și cu anod din grafit,
45 electroliza fiind realizată la o tensiune de 3 V, timp de opt ore.

47 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în prevederea unui procedeu de
producere a unui metal de tranziție, greu fuzibil, prin electroliză, dintr-un oxid al acestui metal,
astfel încât să se obțină metal de puritate ridicată, cu durate de timp și costuri optime.

49 Procedeu conform invenției, de obținere a unor metale de tranziție greu fuzibile prin
reducere electrochimică, rezolvă această problemă prin aceea că, după o fază preliminară de
51 formare a unui catod din pulbere de oxid metalic, prin presare și sinterizare la o temperatură

RO 125599 B1

în jur de 900°C, realizează o fază de oxidare și de reducere a acestui oxid metalic, utilizând catodul solid menționat și un anod de grafit superdens, prin electroliză în baie de electrolit de clorură de calciu topit, la 800 ÷ 900°C, cu o tensiune aplicată de 2,5 ÷ 3,2 V, electroliza menționată fiind realizată la o intensitate de curent de 10 ÷ 20 A, corespunzătoare unei distanțe anod-catod de 20 ÷ 40 mm și unui raport al suprafețelor anod/catod de 1,5 ÷ 2,1, cu o densitate catodică de curent inițială de 3,2 ÷ 4,5 A/cm².

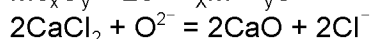
Faza de oxidare și reducere electrolitică a oxidului metalului de obținut este realizată în două etape succesive, una de dezoxidare a oxidului metalic în baie de clorură de calciu topită, la o tensiune de electroliză de 2,5 ÷ 2,7 V, și una de reducere cu calciu ionic sau calciu elementar, depus electrochimic, în baie de clorură de calciu topită, conținând 5% în greutate CaO, la o tensiune de electroliză de 3,0 ÷ 3,2 V. Iar catodul utilizat este în formă de disc sinterizat din oxid metalic, cu greutatea de 7,5 ÷ 20 g, diametrul de circa 30 mm, înălțimea de 5 ÷ 10 mm și porozitatea de 40÷60%, fixat pe un suport metalic al catodului prin sertizare.

Procedeul conform invenției prezintă avantajul că permite producerea unui metal de tranziție, greu fuzibil, cu puritate ridicată, prin electroliză, dintr-un oxid al acestui metal, cu durate de timp și costuri optime.

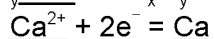
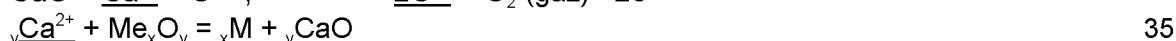
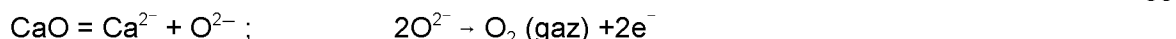
Invenția este prezentată pe larg, în continuare, în legătură și cu figura, care prezintă o secțiune verticală prin instalația de aplicare a procedurii.

Procedeul conform invenției permite obținerea metalelor (Ti, Zr, V, Mn, Fe, Ni, Co, Mo, W, Cr, Si, Ta, Nb, Cu etc.) de puritate ridicată și cu durate de operații optime, printr-un proces combinat de dezoxidare și reducere electrochimică, a oxizilor acestor metale, în electrolit de CaCl₂ topit. Procedeul conform invenției are ca fundament procesele electrochimice, desfășurate în două etape, exprimate prin reacții caracteristice, care sunt prezentate în continuare.

În prima etapă, are loc dezoxidarea oxizilor metalelor prin ionizarea oxigenului conținut ca urmare a tensiunii aplicate la electrozi. Desfășurarea procesului de electrodeoxidare este explicată prin ionizarea și dizolvarea oxigenului din oxizi, în baia de CaCl₂ topit. Sunt subliniate speciile dizolvate în electrolit.



În a doua etapă, are loc reducerea calciotermică a oxizilor prin acțiunea calciului depus catodic ca urmare a electrolizei CaO, adăugat în anumite proporții și dizolvat în electrolitul CaCl₂.



Reacțiile electrochimice și chimice sunt posibile, în condițiile când oxidul de calciu CaO este solubil în electrolitul CaCl₂ până la circa 20% molar la 850°C, iar calciul metalic (Ca) este solubil în același electrolit până la circa 4% molar.

Procedeul conform invenției înlătură unele dintre dezavantajele procedurilor cunoscute prin aceea că, desfășurându-se în două etape succesive de dezoxidare și, respectiv, de reducere chimică și electrochimică cu calciu rezultat în proces, permite scurtarea duratei acestuia și micșorarea avansată a conținutului rezidual de oxigen și de alte impurități.

Materia primă principală este formată din pulberi de oxizi ai elementelor, cu granulații de 0,2 ÷ 500 μm, și cu purități de minimum 99%.

Un catod sub formă de disc se confecționează din oxidul unuia dintre metalele care urmează a fi obținute prin următoarele operații: dozarea cantității de oxid în limitele 7,5 ÷ 20 g, în funcție de densitatea și granulația oxidului; presarea în matrită cu diametrul de 30 mm, aplicând o forță de 10 ÷ 70 kN, astfel încât înălțimea discului presat să fie de 5 ÷ 10 mm, iar porozitatea să fie de 40 ÷ 60%. Sinterizarea discului catodic, pentru conferirea unei rezistențe mecanice suficiente la manipulări, se face la temperaturi de ordinul 0,5 ÷ 0,9 din temperatura de topire a oxidului, în general la 700 ÷ 1.400°C, cu durate de 2 ÷ 10 h.

RO 125599 B1

1 Electrolitul este CaCl_2 anhidră, de puritate tehnică.

3 Parametrii principali ai procesului sunt: temperatura de lucru $850 \div 950^\circ\text{C}$; tensiunea
aplicată $U = 2,5 \div 2,7 \text{ V}$, în prima etapă, și $U = 3,0 \div 3,2 \text{ V}$, în etapa a doua; intensitatea
curentului: $I = 10 \div 20 \text{ A}$; densitatea catodică de curent inițială este de $3,2 \div 3,7 \text{ A/cm}^2$;
5 distanța anod-catod este de $20 \div 40 \text{ mm}$. Raportul suprafețelor anod/catod este $1,5 \div 2/1$.

7 Instalația de obținere a metalelor (Ti, Zr, V, Mn, Fe, Ni, Co, Mo, W, Cr, Si, Ta, Nb, Cu
etc.) este compusă din: celulă de electroliză (reducere electrochimică) de formă cilindrică și
construcție particularizată proceselor; sursă stabilizată, reglabilă, de curent continuu; instalație
9 de alimentare cu argon. Celula de electroliză (reducere electrochimică) are cuva confecționată
dintr-un creuzet ceramic **1**, rezistent la temperaturi înalte și la acțiunea corozivă a electrolitului
11 topit. Catodul **2**, format din oxid metalic presat, are formă de disc cu înălțimea de $5 \dots 10 \text{ mm}$
și este fixat, de suportul metalic al catodului **4**, prin sertizare. Celula este introdusă și
13 poziționată într-un cuptor tubular cu rezistență electrică, în care se introduce argon. Anodul
celulei **3**, din grafit superdens, are o formă cilindrică specială, cu canale care permit evacuarea
15 ușoară a gazelor anodice (a oxigenului), degajate în timpul procesului de electroreducere.
Țeava portanod **5**, din oțel refractar, permite colectarea și evacuarea continuă a gazelor
17 anodice, în timpul procesului.

Schița celulei de electroliză este prezentată în figură.

19 Invenția prezintă următoarele avantaje: procedeul permite obținerea metalelor
menționate de puritate ridicată, cu conținuturi reduse de oxigen și de impurități; procesul este
21 ecologic, deoarece, la anod, se descarcă O_2 , acesta se poate combina cu grafitul, formând,
în special, CO_2 . Se dau în continuare două exemple de aplicare a procedurii.

23 **Exemplul 1.** Pentru obținerea unei șarje de burete de titan redus din oxid, conform
invenției, în celula de electroliză, se montează catodul din dioxid de titan, obținut prin presare
25 în matriță, cu forța de circa 10 kN și sinterizare la 1.100°C , sub formă de disc cu dimensiunile:
diametrul $30 \times 5 \text{ mm}$, greutatea de circa $8,5 \text{ g}$ și porozitatea de $40 \div 60\%$. Se introduce
27 electrolitul pulbere din CaCl_2 anhidră, în cantitate de circa 300 g . Procesul de
electrodeoxidare a oxidului de titan, în primul stadiu, se desfășoară cu următorii parametri:
29 temperatura de lucru 850°C ; distanța anod-catod 20 mm ; tensiunea de $2,6 \div 2,7 \text{ V}$, cu durata
de $2,5 \div 3 \text{ h}$. În al doilea stadiu, se introduce o cantitate de 15 g de CaO , se aduce sistemul
31 la 850°C și se aplică o tensiune de $3,0 \div 3,2 \text{ V}$, pe durata de $1,5 \div 3 \text{ h}$. Procesul se desfășoară
în atmosferă de argon. Catodul redus, din titan spongios, după extragere din suportul catodului
33 și după spălare cu apă, pentru îndepărtarea clorurii de calciu reziduale, infiltrată în depozitul
catodic, are greutatea de circa 5 g .

35 **Exemplul 2.** Pentru obținerea unei șarje din zirconiu, sub formă de aglomerat
spongios, redus din amestec de oxizi, conform invenției, în celula de electroliză, se montează
37 catodul presat - sinterizat din dioxid de zirconiu, obținut prin presare în matriță, cu forța de
circa 10 kN și sinterizare la 1.000°C , sub forma de disc cu dimensiunile: diametrul $30 \times 5 \text{ mm}$
39 și greutatea circa 10 g , având porozitatea de $40 \div 60\%$. Se introduce electrolitul pulbere de
 CaCl_2 anhidră, în cantitate de circa 300 g . Procesul de electrodeoxidare a oxidului de
41 zirconiu, în primul stadiu, se desfășoară cu următorii parametri: temperatura de lucru 850°C ;
distanța anod-catod 20 mm ; tensiunea de $2,6 \div 2,7 \text{ V}$, cu durata de $2,5 \div 3 \text{ h}$. Procesul se
43 desfășoară în atmosferă de argon, în al doilea stadiu, se introduce o cantitate de 15 g de CaO ,
se aduce sistemul la 850°C și se aplică o tensiune de $3,0 \div 3,2 \text{ V}$, pe durata de $2,5 \div 5 \text{ h}$.
45 Catodul redus, din zirconiu spongios, după extragere din suportul catodului și după spălare cu
apă, pentru îndepărtarea clorurii de calciu reziduale, infiltrată în depozitul catodic, are
47 greutatea de circa $7,5 \text{ g}$.

RO 125599 B1

Revendicări

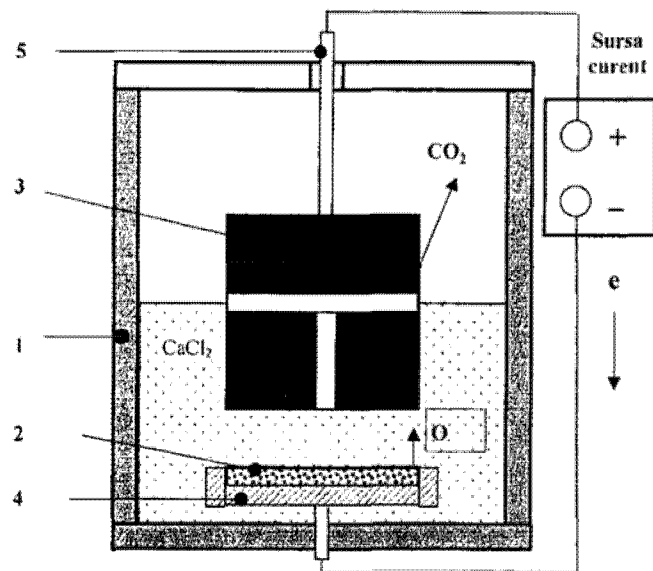
1. Procedeu de obținere, prin reducere electrochimică, a unui metal greu fuzibil, dintr-o grupa tranzițională, incluzând o fază preliminară de formare a unui catod din pulbere de oxid metalic, prin presare și sinterizare la o temperatură în jur de 900°C și o fază de oxidare și de reducere a acestui oxid metalic, utilizând catodul solid menționat și un anod de grafit superdens, prin electroliză în baie de electrolit de clorură de calciu, topit la 800 ÷ 900°C, cu o tensiune aplicată de 2,5 ÷ 3,2 V, **caracterizat prin aceea că** electroliza menționată este realizată la o intensitate de curent de 10 ÷ 20 A, corespunzătoare unei distanțe anod-catod de 20 ÷ 40 mm, și unui raport al suprafețelor anod/catod de 1,5 ÷ 2,1, cu o densitate catodică de curent inițială de 3,2 ÷ 4,5 A/cm². 11
2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** faza de oxidare și reducere electrolitică a oxidului metalului de obținut este realizată în două etape succesive, una de dezoxidare a oxidului metalic în baie de clorură de calciu topită, la o tensiune de electroliză de 2,5 ÷ 2,7 V, și una de reducere cu calciu ionic sau calciu elementar depus electrochimic în baie de clorură de calciu topită, conținând 5% în greutate CaO, la o tensiune de electroliză de 3,0 ÷ 3,2 V. 17
3. Procedeu conform revendicării 1 sau 2, **caracterizat prin aceea că**, pentru electroliză, utilizează un catod în formă de disc sinterizat din oxid metalic, cu greutatea de 7,5 ÷ 20 g, diametrul de circa 30 mm, înălțimea de 5 ÷ 10 mm și porozitatea de 40 ÷ 60%, fixat pe un suport metalic al catodului prin sertizare. 21

(51) Int.Cl.

C25C 5/04 (2006.01),

C25C 3/00 (2006.01),

C25C 3/08 (2006.01)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 408/2014