

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **037329**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.03.12

(51) Int. Cl. **C25C 3/00** (2006.01)
C25C 3/26 (2006.01)

(21) Номер заявки
201491989

(22) Дата подачи заявки
2013.05.10

(54) ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КИСЛОРОДА

(31) **1208698.9**

(32) **2012.05.16**

(33) **GB**

(43) **2015.05.29**

(86) **PCT/GB2013/051219**

(87) **WO 2013/171463 2013.11.21**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
МЕТАЛИСИЗ ЛИМИТЕД (GB)

(72) Изобретатель:
**Райт Аллен Ричард, Холлоуэй Стивен
(GB)**

(74) Представитель:
Нилова М.И. (RU)

(56) **US-A1-2004237711**
US-A1-2010006448
US-A-2845386
DE-B-1096043
JP-A-2003306725
WO-A1-2007014422

(57) В способе извлечения кислорода из сырья, содержащего оксид металла или твердый металл и его оксид и/или его оксиды, сырье вводят в контакт с расплавом смеси солей. Расплав смеси солей содержит расплавленную соль, оксид химически активного металла и химически активный металл. Расплавленная соль содержит галогенид-анионные частицы. Химически активный металл способен вступать в реакцию для извлечения по меньшей мере некоторого количества кислорода из сырья. Катод и анод контактируют с расплавом, а сырье контактирует с катодом. Электрический ток прикладывают между катодом и анодом так, чтобы по меньшей мере часть кислорода извлекалась из сырья. Во время приложения тока количество химически активного металла в расплаве поддерживается достаточным для предотвращения окисления анионных частиц расплавленной соли на аноде. Способ может эффективно использоваться для извлечения кислорода из последовательных порций сырья, причем приложенный ток регулируют так, чтобы расплав смеси солей после переработки порции содержал количество химически активного металла, достаточное для предотвращения окисления анионных частиц на аноде.

B1**037329****037329****B1**

Изобретение относится к электролитическому способу извлечения кислорода из твердого сырья с получением продукта.

Известный способ электровосстановления или электроразложения твердого сырья осуществляется путем электролиза в электролитической ячейке, содержащей расплав смеси солей. Твердое сырье включает твердое соединение металла и вещества или твердый металл, содержащий вещество в твердом растворе. Солевой расплав содержит катионы химически активного металла, способного реагировать с веществом для извлечения вещества из сырья. Например, как описано в публикации патента WO 99/64638, сырье может содержать TiO_2 , а солевой расплав может содержать катионы Са. WO 99/64638 описывает периодический процесс, в котором некоторое количество сырья электрически соединяют с катодом и вводят в контакт с расплавом и анод вводят в контакт с расплавом. Прикладывают потенциал между катодом и анодом, чтобы катодный потенциал был достаточным для того, чтобы вызвать растворение вещества из сырья в расплаве. Вещество переносится в расплаве к аноду и удаляется из расплава с помощью анодной реакции. Например, если сырье представляет собой TiO_2 , а вещество представляет собой кислород, то анодная реакция может приводить к выделению газообразного кислорода или при использовании углеродного анода газообразного СО или CO_2 .

В WO 99/64638 указывается, что реакция на катоде зависит от катодного потенциала и что катодный потенциал должен поддерживаться ниже величины потенциала осаждения катиона химически активного металла. Вещество при этом может растворяться в расплаве без какого-либо осаждения химически активного металла на поверхности катода. Если катодный потенциал имеет значение выше потенциала осаждения катиона химически активного металла, то расплав смеси солей может разлагаться и химически активный металл может осаждаться на поверхности катода. Таким образом, WO 99/64638 объясняет, что важно контролировать потенциал электролитического процесса, чтобы избежать превышения катодным потенциалом величины потенциала осаждения химически активного металла.

Патентная заявка WO 2006/027612 описывает усовершенствования способа по WO 99/64638, в частности, для восстановления порций сырьевого TiO_2 в расплаве CaCl_2/CaO с углеродным (графитовым) анодом. В этом документе известного уровня техники поясняется, что СаО является растворимым в CaCl_2 до предела растворимости, равного примерно 20 мол.% при типичной температуре расплава 900°C , и что при контакте сырьевого TiO_2 с расплавом CaCl_2 , содержащим СаО, TiO_2 и СаО взаимодействуют с образованием твердых титанатов кальция, тем самым удаляя СаО из расплава. В WO 2006/027612 также отмечается, что в процессе электровосстановления расплав должен содержать достаточно растворенного кислорода (или СаО) для обеспечения возможности реакции кислорода на аноде (с выделением CO_2). Если уровень содержания кислорода в расплаве слишком низкий, то скорость кислородной реакции на аноде будет ограничена массопереносом и для прохождения тока на аноде должна протекать другая реакция, а именно, выделение газообразного Cl_2 . Это в высшей степени нежелательно, поскольку Cl_2 является загрязняющим и коррозионно-активным веществом. Вследствие этого WO 2006/027612 указывает, что молярное количество СаО в расплаве и молярное количество сырья (TiO_2), загруженного в электролизер, должны быть предварительно определены таким образом, чтобы после образования титанатов кальция расплав содержал достаточно СаО для обеспечения требуемого переноса кислорода от катода к аноду и реакции на аноде с образованием CO_2 .

WO 2006/027612 также описывает вторую проблему, а именно то, что если скорость растворения кислорода из сырьевого материала будет слишком высокой, то концентрация СаО в расплаве вблизи сырьевого материала может подняться выше предела растворимости СаО в CaCl_2 и СаО может осаждаться из расплава. Если это происходит возле сырьевого материала или в порах пористого сырья, то осажденный твердый СаО может препятствовать дальнейшему растворению кислорода из сырья и останавливать процесс электровосстановления. В WO 2006/027612 указывается, что это может быть особой проблемой на ранних стадиях процесса электровосстановления, когда количество кислорода в сырье имеет максимальное значение и скорость растворения кислорода из сырья может быть наивысшей. Поэтому WO 2006/027612 предлагает постепенное увеличение потенциала электролитической ячейки в начале электровосстановления порции сырья от низкого уровня напряжения до предварительно заданного максимального уровня напряжения, чтобы таким образом ограничить скорость растворения кислорода и избежать осаждения СаО.

Альтернативный подход к извлечению вещества из твердого сырья, находящегося в контакте с солевым расплавом, описан в документах известного уровня техники, таких как US 7264765 и статья "A New Concept of Sponge Titanium Production by Calciothermic Reduction of Titanium Oxide in Molten Calcium Chloride" авторов K. Ono и R.O. Suzuki в J. Minerals, Metals. Mater. Soc. 54[2], p. 5961 (2002). Этот способ включает электролиз расплава смеси солей для получения химически активного металла, растворенного в расплаве, и использование химически активного металла для химической реакции с веществом в твердом сырье. В расплаве, таком как CaCl_2/CaO , электролиз расплава приводит к разложению СаО, который имеет более низкий потенциал разложения, чем CaCl_2 , как описано в US 7264765, с образованием металлического Са на катоде и CO_2 на углеродном аноде. Металлический Са растворяется в расплаве и при введении в контакт с расплавом твердого сырья, такого как TiO_2 , он реагирует с растворенным Са с образованием продукта - металлического Ti. В этом способе, который может быть назван

кальциотермическим восстановлением, твердое сырье обычно не находится в контакте с катодом.

Один из документов известного уровня техники WO 03/048399 описывает электровосстановление с помощью комбинации катодного растворения вещества из твердого сырья и кальциотермического восстановления в едином процессе. WO 03/048399 утверждает, что коэффициент использования тока для процесса низкопотенциального катодного растворения неудовлетворительно снижается на поздних стадиях реакции, поскольку концентрация вещества в сырье уменьшается, и предлагает переходить к кальциотермическому восстановлению после частичного извлечения вещества из сырья путем низкопотенциального электровосстановления. Таким образом, WO 03/048399 предлагает сначала применять низкий катодный потенциал, чтобы некоторое количество вещества из сырья растворилось в расплаве. Затем он предлагает или отключать приложенный потенциал ячейки и прибавлять к расплаву металлический Ca для использования в качестве химического восстановителя, или временно увеличивать потенциал ячейки до уровня, достаточного для разложения расплава и выделения металлического Ca *in situ*, с последующим отключением приложенного потенциала ячейки и созданием условий для протекания химической реакции между Ca и сырьем.

Таким образом, документы известного уровня техники, описывающие механизмы и процессы электровосстановления, сфокусированы на определении или контроле катодного потенциала с целью определения характера реакции на катоде и на увеличении до максимума эффективности реакции электровосстановления на всех стадиях процесса.

Однако известный уровень техники не раскрывает квалифицированному специалисту, каким образом масштабировать процесс электровосстановления для промышленного использования. В промышленном процессе извлечения металла из соединения металла, такого как металлическая руда, с использованием электролитического способа очень желательно проводить процесс при наибольшей возможной плотности тока. Это минимизирует время, затрачиваемое на извлечение определенного количества металлического продукта, и выгодно уменьшает размер аппарата, необходимого для процесса. Например, обычная электролитическая ячейка Холла-Эру (Hall-Heroult) для производства алюминия может работать при плотности анодного тока, равной $10000 \text{ A}\cdot\text{м}^{-2}$.

В настоящее время не существует известных способов электровосстановления твердых сырьевых материалов в промышленных масштабах. В известном уровне техники описаны различные экспериментальные процессы и теоретические предложения для более крупномасштабной работы, и наиболее эффективные из них направлены на восстановление твердых оксидных сырьевых материалов в расплавах, состоящих или из CaO, растворенного в CaCl_2 , или из Li_2O , растворенного в LiCl. Реакции протекают путем извлечения кислорода из сырья на катоде, перемещения кислорода через расплав в форме растворенного CaO или Li_2O и извлечения кислорода из расплава на аноде, обычно в результате реакции на углеродном аноде с образованием CO_2 . Во всех случаях, однако, при попытке приложения более высокого тока или потенциала между катодом и анодом происходит поляризация реакции O на аноде, анодный потенциал возрастает, и хлорид в солевом расплаве реагирует на аноде с образованием газообразного Cl_2 . Это представляет собой значительную проблему, поскольку газообразный Cl_2 является ядовитым, загрязняющим и коррозионно-активным веществом.

Целью изобретения является решение проблемы выделения газообразного Cl_2 на аноде ячеек электровосстановления при высокой плотности тока.

Сущность изобретения

Изобретение предусматривает способ электролитического извлечения кислорода из твердого сырья, содержащего оксид металла или твердый металл и его оксид и/или его оксиды, для получения продукта, представляющего собой металл или сплав или интерметаллическое соединение, как определено в независимом пункте приложенной формулы изобретения. Предпочтительные или желательные признаки изобретения выделены в зависимые пункты формулы.

В первом аспекте изобретение может, таким образом, предусматривать способ извлечения кислорода из твердого сырья, содержащего оксид металла или твердый металл и его оксид и/или его оксиды. (Сырье может содержать полуметалл или оксид полуметалла, но для краткости в данном документе термин "металл" следует понимать как включающий металлы и полуметаллы.) Способ включает обеспечение расплава смеси солей, введение расплава в контакт с катодом и анодом и введение катода и расплава в контакт с сырьем. Затем прикладывают ток или потенциал между катодом и анодом так, чтобы по меньшей мере часть кислорода извлекалась из сырья для превращения сырья в желательный продукт или материал продукта.

Расплав содержит расплавленную соль, оксид химически активного металла и химически активный металл. Расплавленная соль содержит галогенид-анионные частицы. Химически активный металл является достаточно реакционноспособным для того, чтобы вступать в реакцию с кислородом для извлечения его из сырья.

В такой композиции расплава частицы химически активного металла в расплаве могут предпочтительно окисляться на аноде и восстанавливаться на катоде, и поэтому могут быть способны проводить ток через расплав. (Точнее, химически активный металл, который предпочтительно растворен в расплаве, окисляется с образованием катионов химически активного металла на аноде, и катионы восстанавли-

ваются до частиц химически активного металла на катоде.) Количество или концентрация химически активного металла в расплаве являются достаточными для того, чтобы проводить через расплав ток, достаточный для предотвращения окисления анионных частиц солевого расплава на аноде при приложении к ячейке желательного тока. Предпочтительно это может позволить прикладывать между катодом и анодом ток или потенциал, являющийся достаточно большим или высоким для того, чтобы в отсутствие некоторого количества химически активного металла в расплаве (или при более низком или меньшем количестве химически активного металла в расплаве) приложение тока или потенциала вызывало бы окисление анионных частиц на аноде.

Способ предпочтительно осуществляется в виде периодического процесса или в виде периодического процесса с подпиткой, хотя он также может быть применимым к непрерывным процессам. В периодическом процессе с подпиткой материалы могут быть добавлены или удалены из реактора во время обработки загрузки или порции сырья. Для краткости, в данном документе термин "периодический процесс" следует понимать как включающий периодические процессы с подпиткой.

Первый аспект изобретения может быть проиллюстрирован со ссылкой на предпочтительный, но не ограничительный вариант осуществления удаления кислорода из твердого сырья TiO_2 в расплаве на основе $CaCl_2$. Катод при этом может представлять собой поддон из нержавеющей стали, на который может быть загружена порция TiO_2 , и анод может быть изготовлен из графита. TiO_2 может иметь форму пористых гранул или порошка, как описано в известном уровне техники. Расплав содержит $CaCl_2$ в качестве расплавленной соли, CaO в качестве соединения химически активного металла и Ca в качестве химически активного металла.

Как описано выше, из известного уровня техники известно, что в случае использования обычного расплава $CaCl_2$, содержащего только $CaCl_2$ и некоторое количество CaO , если приложенный ток или потенциал имеют значение больше предварительно заданного уровня, анодная реакция становится поляризованной, так что вместо выделения CO_2 анионы хлорида в расплаве превращаются в газообразный Cl_2 . Это в высшей степени нежелательно и препятствует приложению токов, или плотностей тока, являющихся достаточно высокими для коммерчески пригодного процесса электровосстановления.

Настоящее изобретение в его первом аспекте направлено на решение этой проблемы путем включения химически активного металла (в варианте осуществления - Ca) в качестве компонента расплава смеси солей. Это создает возможность переноса по меньшей мере части тока между катодом и анодом в результате реакции катионов Ca^{2+} с образованием Ca на катоде и Ca на аноде с образованием Ca^{2+} . Доступность этого механизма окисления и восстановления химически активного металла в расплаве для переноса тока между катодом и анодом позволяет электролитической ячейке проводить более высокий ток или плотность тока без поляризации на аноде до степени, достаточной для выделения газообразного Cl_2 . Например, в ячейке, в которой расплав содержит $CaCl_2$, CaO и Ca , ток может переноситься за счет как выделения кислорода (или CO , или CO_2 при использовании графитового анода) на аноде, так и окисления Ca с образованием ионов Ca на аноде, без достижения анодного потенциала, при котором может выделяться Cl_2 .

В известном уровне техники и в соответствии с техническими предубеждениями квалифицированных специалистов этапы включения химически активного металла в расплав в ячейке электровосстановления и работы ячейки, как описано выше в первом аспекте настоящего изобретения, будут казаться значительным недостатком. Это объясняется тем, что ток, возникающий в результате реакции химически активного металла и его катионов на катоде и аноде, не принимает участия в извлечении кислорода из твердого сырья. Таким образом, технические предубеждения квалифицированного специалиста будут заключаться в том, что этот процесс является невыгодным, потому что он уменьшает массу сырья, которое может быть восстановлено данным количеством электрического заряда, протекающим между катодом и анодом, и потому снижает общий коэффициент использования тока ячейки. Но авторы изобретения поняли, что этот кажущийся недостаток снижения коэффициента использования тока перевешивается преимуществом возможности работы ячейки при повышенной плотности анодного тока без выделения газообразного Cl_2 (в варианте осуществления с использованием расплава на основе $CaCl_2$).

Этот аспект изобретения особенно полезен в способе, осуществляемом при наложенном токе или с управлением по току, что является желательным в процессе электролиза промышленного масштаба. Если процесс осуществляется с управлением по потенциалу, то анодный потенциал может контролироваться, и потенциал, приложенный к ячейке, может регулироваться и ограничиваться так, чтобы не допустить выделения Cl_2 , но в крупномасштабном аппарате, работающем с высокими токами, такой контроль не является непосредственным. Предпочтительно такой аппарат работает с управлением по току, и при этом крайне желательно включение в расплав некоторого количества химически активного металла во избежание образования Cl_2 .

Наложённый ток не должен обязательно быть постоянным током на протяжении всего периода обработки порции сырья и может изменяться или регулироваться в соответствии с предварительно заданным профилем тока.

Следует отметить, что условия реакции могут очень значительно изменяться на протяжении периода переработки порции сырья. Например, по мере восстановления порции оксидного сырья до металла

содержание кислорода в сырье может снижаться на несколько порядков величины. Также на начальном этапе процесса, если оксиды металлов, такие как оксиды Ti, перерабатываются в расплаве, содержащем CaO, то будут образовываться титанаты кальция и будет уменьшаться количество CaO в расплаве, ограничивая транспорт кислорода в расплаве к аноду и, таким образом, способность кислородной реакции на аноде проводить ток. На последующих стадиях процесса титанаты кальция разлагаются по мере удаления кислорода из сырья, и CaO, поглощенный при образовании титанатов, возвращается в расплав. Также извлечение кислорода из сырья в расплав может быть более высоким в начале процесса, когда содержание кислорода в сырье является высоким, чем в конце, когда содержание кислорода в нем более низкое. Таким образом, в ходе реакции количество O (или CaO) в расплаве изменяется, и поэтому количество O, переносимого к аноду, и концентрация O (или ионов O^{2-}) в расплаве вблизи анода изменяются со временем. Следовательно, максимальный ток, который может переноситься в результате реакции O на аноде, меняется со временем. Если порция сырья должна перерабатываться при постоянном токе, например, и расплав содержит только $CaCl_2$ и CaO (и не содержит Ca), то способность анодной реакции O^{2-} к переносу тока может быть минимальной, когда концентрация оксида в расплаве будет иметь минимальное значение. Для того чтобы не допустить выделения Cl_2 в какой-либо момент времени, постоянный ток, прикладываемый на протяжении переработки порции сырья, не может превышать эту минимальную токонесящую способность оксидной реакции на аноде. Постоянный ток будет тогда нежелательно меньше тока, который может быть приложен без выделения Cl_2 в любой другой момент протекания реакции. Извлечение кислорода из сырья тогда происходит с максимально возможной для этого процесса скоростью только в то время, когда перенос кислорода к аноду является минимальным. В остальное время реакция протекает нежелательно медленнее, чем доступные возможности кислородной реакции на аноде, тем самым увеличивая общее время, необходимое для переработки порции сырья.

Авторы изобретения устранили это ограничение путем добавления в расплав химически активного металла, такого как Ca. Когда концентрация оксида в расплаве является низкой или имеет минимальное значение, реакция Ca с образованием катионов Ca на аноде обеспечивает механизм для протекания дополнительного тока без образования Cl_2 . При этом в условиях постоянного тока может быть приложен более высокий ток ячейки, или плотность анодного тока, на протяжении переработки партии без выделения Cl_2 в какой-либо момент времени. Часть тока, переносимая в результате реакции химически активного металла на аноде, не вызывает выделения кислорода (или CO или CO_2) на аноде и потому не влияет непосредственно на извлечение кислорода из сырья. Вследствие этого, пока ток, или часть общего тока ячейки, переносится в результате реакции химически активного металла на аноде, коэффициент использования тока при извлечении кислорода из сырья может временно снижаться, но этот недостаток может быть эффективно перевешен возможностью приложения к ячейке большего по величине тока в другие периоды времени. В то время, когда концентрация оксида в расплаве является более высокой, кислород может вследствие этого быстрее удаляться из расплава на аноде и, таким образом, кислород может быстрее извлекаться из сырья. Это может желательным образом уменьшить общее время переработки порции сырья.

Это же преимущество может быть аналогично получено в других условиях работы с наложенным током, которые могут включать применение токов предварительно заданной переменной величины, такое как наложение предварительно заданного профиля тока или профиля плотности анодного тока. В любом случае для некоторой части или для всего процесса переработки порции приложенный ток будет желательным образом превышать токонесящую способность оксидной реакции на аноде без выделения Cl_2 (в варианте осуществления с использованием расплава на основе $CaCl_2$).

Процесс, осуществляемый в условиях контроля по потенциалу, также может выиграть благодаря этому преимуществу. Например, если в промышленном производстве периодический процесс повторяется, то наложенный профиль тока может применяться путем непосредственного регулирования тока или путем применения профиля потенциала, приводящего к желательному профилю тока.

Предельный ток, который может быть применен для конкретного процесса, воплощающего первый аспект изобретения, можно оценить с помощью числа Дамкелера (Damköhler) для данного процесса.

Определение: Число Дамкелера.

Числа Дамкелера (Da) представляют собой безразмерные числа, используемые в химической технологии для установления взаимосвязи шкалы времени химической реакции с другими явлениями, протекающими в системе, такими как скорости массопереноса. Приведенное ниже описание относится к контексту электровосстановления оксидов металлов в расплавах на основе $CaCl_2$, но квалифицированному специалисту будет понятно, что аналогичный анализ применим к любой системе электровосстановления.

$Da = (\text{скорость реакции}) (\text{скорость конвективного массопереноса})$.

Для случая анодной реакции при электровосстановлении оксидов металлов, таких как TiO_2 или Ta_2O_5 , общая скорость реакции на аноде (моль/с) описывается уравнением

$$\frac{I}{zF} \quad (1)$$

Предельная скорость (для недопущения выделения хлора) конвективного массопереноса CaO к аноду имеет вид:

$$Ak_l C_{CaO} (\text{моль/с}) \quad (2)$$

где I обозначает анодный ток (ампер);

C_{CaO} обозначает концентрацию CaO, растворенного в электролите (г·моль/м³);

A обозначает площадь анода (м²) и

k_l представляет собой коэффициент конвективного массопереноса (м·с⁻¹).

Тогда

$$Da = \frac{\frac{I}{zF}}{Ak_l C_{CaO}} \quad (3)$$

Если в электролите также присутствует металлический Ca, он также будет окисляться до Ca²⁺ на аноде. Ток на аноде состоит из суммы частичных токов, поэтому уравнение (3) принимает вид:

$$Da = \frac{\frac{I}{zF}}{Ak_l (C_{Ca} + C_{CaO})} \quad (4)$$

Определим параметр ϕ как:

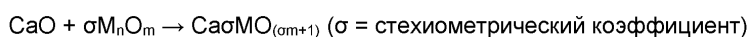
$$\phi = \frac{(C_{Ca} + C_{CaO})}{C_{CaO}} \quad (5)$$

$$\phi C_{CaO} = (C_{Ca} + C_{CaO}) \quad (6)$$

Как для металлического Ca, так и для анионов Ca²⁺ $z=2$, и уравнение (4) принимает вид:

$$Da = \frac{I}{2FA\phi k_l C_{CaO}} \quad (7)$$

Когда в электролите присутствуют оксиды металлов (M_nO_m), оксид кальция истощается (например, в результате реакции с сырьевым оксидом титана с образованием титанатов кальция) в соответствии с уравнением



Таким образом, член концентрации CaO в уравнении (7) будет уменьшаться вследствие присутствия оксида металла в начале электролиза на $\sigma M_n O_m$ г·моль/л электролита.

$$Da = \frac{I}{2FA\phi k_l (C_{CaO} - \sigma M_n O_m)} \quad (8)$$

Выражая уровни содержания CaO и M_nO_m в мас.% от электролита (x_i), получаем уравнение (8) в следующем виде:

$$Da = \frac{I}{40000FA\phi k_l \left(\frac{x_{CaO}}{MW_{CaO}} - \frac{\sigma x_{M_n O_m}}{MW_{M_n O_m}} \right)} \quad (9)$$

При $0 < Da < 1$ выделения хлора не будет. При $Da > 1$ будет выделяться хлор.

В результате добавления металлического Ca в электролит параметр ϕ будет возрастать в соответствии с уравнением (5), а Da будет уменьшаться в соответствии с (9).

Таким образом, для данной комбинации тока, загрузки оксида металла, площади анода, концентрации CaO и принудительной конвекции (или другого механизма массопереноса) можно эффективно добавлять Ca в электролит для снижения Da до значения менее 1,0.

Для минимизации времени, затрачиваемого на переработку порции сырья, и/или для получения максимальной массы продукта от данной электролитической ячейки за определенный период времени желательно эксплуатировать ячейку при наибольшем возможном числе Дамкелера, не превышающем $Da=1$. Таким образом, ячейка может предпочтительно работать при наложении такого тока или профиля тока, чтобы соблюдалось неравенство $0,7 < Da < 1$, или $0,8 < Da < 1$, на протяжении по меньшей мере 50, или предпочтительно по меньшей мере 60, или 70, или 80, или 90% длительности процесса.

Это типично требует начала переработки порции сырья при максимальной концентрации химически активного металла (например, Ca) в электролите и приложения ток или профиля тока таким образом, чтобы концентрация химически активного металла (например, Ca) снижалась, а концентрация соединения химически активного металла (например, CaO) в электролите возрастала в процессе извлечения основной массы кислорода из сырья, до того как концентрация химически активного металла (например, Ca) снова возрастет до своей максимальной концентрации, а концентрация соединения химически активного металла соответственно снизится в конце переработки порции. Пределы растворимостей химически активного металла и соединения химически активного металла предпочтительно не превышаются ни в какой области электролита, ни в какой момент времени.

Второй аспект изобретения предусматривает способ извлечения кислорода из последовательных порций сырья, содержащего оксид металла или твердый металл и его оксид и/или его оксиды, с помощью периодического процесса, в котором расплав смеси солей повторно используется для переработки последовательных порций сырья. Расплав смеси солей в начале переработки каждой порции может предпочтительно включать расплавленную соль, оксид химически активного металла и химически активный

металл. Расплавленная соль содержит галогенид-анионные частицы. Химически активный металл предпочтительно способен вступать в реакцию для извлечения по меньшей мере части кислорода из сырья.

Расплав вводят в контакт с катодом и анодом и катод и расплав вводят в контакт с порцией сырья. Эти этапы не должны обязательно выполняться в указанном порядке. Например, реакционный сосуд или электролитическая ячейка могут быть заполнены расплавом, и катод, анод и/или сырье могут опускаться в расплав. Альтернативно, катод, анод и/или сырье могут быть размещены в реакционном сосуде, который затем может быть заполнен расплавом.

Порция сырья перерабатывается путем приложения тока между катодом и анодом таким образом, чтобы по меньшей мере часть кислорода удалялась из сырья с образованием продукта. Приложенный ток регулируют так, чтобы расплав в конце процесса, например, когда желательная часть кислорода будет извлечена из сырья, содержал предварительно заданное количество соединения химически активного металла и/или химически активного металла. Продукт затем может быть извлечен из расплава, оставляя расплав, имеющий предварительно заданный состав, пригодный для повторного использования при переработке последующей (необязательно, аналогичной или идентичной) порции сырья.

Состав расплава в конце переработки порции сырья, таким образом, предпочтительно является таким же, как состав расплава в начале переработки следующей порции сырья. Следовательно, расплав может быть использован многократно, например десять раз или больше, для переработки десяти или больше порций сырья.

Как описано выше в связи с первым аспектом изобретения, присутствие некоторого количества химически активного металла в расплаве в начале процесса электровосстановления может эффективно повышать уровень тока или потенциала, который может быть приложен между катодом и анодом, не вызывая анодной реакции с участием аниона, присутствующего в солевом расплаве, который, например, может быть хлоридом в расплаве на основе CaCl_2 .

Поскольку одной из реакций, которые могут проходить в расплаве, является разложение соединения химически активного металла с выделением химически активного металла на катоде, ток, приложенный во время переработки порции сырья, может регулироваться таким образом, чтобы получить желательное количество химически активного металла и/или соединения химически активного металла в расплаве в конце переработки порции. Приложенный ток и другие параметры, такие как период времени, на протяжении которого прикладывается ток, таким образом, могут регулироваться так, чтобы расплав в конце переработки порции был пригодным для повторного использования при переработке следующей порции и, в частности, для начала переработки следующей порции.

Предпочтительно расплав в конце переработки порции может, таким образом, содержать от 0,1 или 0,2 до 0,7 мас.%, предпочтительно от 0,3 до 0,5 мас.% химически активного металла и/или от 0,5 до 2,0 мас.%, предпочтительно от 0,8 до 1,5 мас.% соединения химически активного металла. Желательно, высокий ток может быть затем применен для переработки следующей порции, включая применение в начале переработки следующей порции, в то же время избегая реакции аниона расплавленной соли на аноде. Другими словами, может быть применен в желательной степени высокий ток без превышения числа Дамкелера, равного 1.

Сумма концентраций химически активного металла и соединения химически активного металла в начале и конце переработки порции может быть одинаковой, например иметь значение от 0,8 до 2%, или от 1 до 1,6%, или примерно 1,3%.

Приложение тока под конец переработки порции, достаточного для разложения части соединения химически активного металла в расплаве и увеличения количества химически активного металла в расплаве, может обеспечивать дополнительные преимущества, позволяя процессу достигать более низкой концентрации кислорода в сырье и получать продукт, содержащий желательно низкую концентрацию кислорода. Это связано с тем, что минимальная концентрация, или активность, кислорода в продукте, которая может быть получена, может зависеть от концентрации, или активности, этого же кислорода в расплаве. Минимальный уровень кислорода в продукте может быть эффективно уменьшен, если активность кислорода в расплаве может быть снижена к концу переработки порции сырья. Концентрация кислорода в расплаве может быть эффективно уменьшена путем разложения части соединения химически активного металла (например, CaO) в расплаве к концу переработки порции.

В дополнительных аспектах изобретение может предпочтительно предусматривать продукт, полученный описанными способами, и аппарат для осуществления способов. Например, пригодный аппарат может включать средства манипулирования расплавом, чтобы он мог быть использован повторно. Он может предусматривать извлечение продукта из расплава и введение свежей порции сырья в расплав. Альтернативно, аппарат для манипулирования расплавом может быть способен удалять расплав из реакционного сосуда перед извлечением продукта и помещать новую порцию сырья в сосуд, а затем возвращать расплав в реакционный сосуд для повторного использования.

Если предусматривается повторное использование расплава для электровосстановления последовательных (необязательно, подобных или идентичных) порций сырья, то в первую очередь необходимо обеспечить расплав пригодного состава для электровосстановления первой из порций сырья. Этого можно достичь или путем непосредственного приготовления расплава, или путем проведения процесса на-

чального электровосстановления в условиях, отличающихся от последующих процессов электровосстановления (в которых расплав используется повторно).

Если расплав готовят непосредственно, то соответствующие количества расплавленной соли, соединения химически активного металла и химически активного металла могут быть смешаны для приготовления расплава, пригодного для повторного использования при переработке последовательных порций сырья по существу в идентичных условиях.

Если расплав, пригодный для повторного использования, должен быть получен путем проведения процесса начального электровосстановления, то, например, предварительно заданные количества расплавленной соли, соединения химически активного металла и/или химически активного металла могут быть смешаны, и этот расплав может быть использован для электровосстановления такого количества сырья, которое может быть или не быть таким же, как количество в следующей порции сырья. Важно, что ток, приложенный в процессе начального электровосстановления, может предпочтительно быть ниже, чем ток, прикладываемый во время последующей периодической переработки, во избежание реакции аниона расплавленной соли на аноде (т.е. для недопущения значений числа Дамкелера, превышающих 1). Процесс начального электровосстановления может быть продолжен с соответствующим значением тока и в течение соответствующего периода времени для получения расплава, имеющего требуемый состав для повторного использования при последующей периодической переработке.

Начальная переработка порции для получения расплава, пригодного для повторного использования, очень отличается от процесса "предэлектролиза", осуществляемого в известном уровне техники для приготовления расплава для одной операции электролиза. "Предэлектролиз" расплава смеси солей проводится при очень низкой плотности тока, и его целью является удаление воды из расплава и очистка расплава путем электроосаждения микропримесей металлов на катоде. Целью обычного предэлектролиза не является разложение соединения химически активного металла в расплаве и, тем самым, увеличение количества химически активного металла, растворенного в расплаве. Как описано выше, квалифицированный специалист в известном уровне техники будет считать образование химически активного металла в расплаве в высшей степени нежелательным из-за вызываемого этим снижения коэффициента использования тока электровосстановления.

Различные аспекты изобретения, описанные выше, могут быть применены по существу в любом процессе электровосстановления для извлечения кислорода из твердого сырья. Так, например, порции сырья, содержащие несколько металлов или соединений металлов, могут перерабатываться для получения сплавов или интерметаллических соединений. Способ может применяться по отношению к широкому спектру металлов или соединений металлов, включая такие металлы, как Ti, Ta, бериллий, бор, магний, алюминий, кремний, скандий, титан, ванадий, хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк, германий, иттрий, цирконий, ниобий, молибден, гафний, тантал, вольфрам, и лантаниды, включая лантан, церий, празеодим, неодим, самарий, и актиноиды, включая актиний, торий, протактиний, уран, нептуний и плутоний. Могут быть использованы различные химически активные металлы при условии, что химически активный металл является в достаточной степени реакционноспособным для того, чтобы удалять по меньшей мере часть кислорода из сырья. Так, например, химически активный металл может содержать Ca, Li, Na или Mg.

Могут быть использованы электролиты на основе хлоридов, таких как CaCl_2 , LiCl , NaCl или MgCl_2 , так же как и электролиты на основе других галогенидов или другие электролиты, или смеси таких соединений. Во всяком случае, квалифицированный специалист сможет выбрать пригодный электролит, учитывая при этом, например, требования к химически активному металлу о его достаточной реакционной способности для извлечения кислорода из сырья, и к химически активному металлу и соединению химически активного металла о достаточной растворимости в электролите.

Способ может быть осуществлен при любой пригодной температуре, в зависимости от состава расплава и материала твердого сырья. Как описано в известном уровне техники, температура должна быть достаточно высокой для того, чтобы позволить кислороду диффундировать к поверхности твердого сырья, где оно могло бы растворяться в расплаве, за приемлемое время, но при этом не должна превышать приемлемую рабочую температуру для расплава и реакционного сосуда.

Повторное использование расплава предусматривает возможность того, что аппарат для осуществления способа может включать резервуар, содержащий больший объем расплава, чем необходимо для переработки одной порции сырья. Например, один резервуар может снабжать расплавом несколько реакционных сосудов для электровосстановления. В этом случае расплав, возвращаемый из каждого реакционного сосуда в резервуар после электровосстановления порции сырья, должен иметь предварительно заданный состав для повторного использования. Таким образом, когда расплав возвращается из резервуара в реакционный сосуд для переработки новой порции сырья, он будет иметь требуемый состав.

В данном документе упоминается плотность анодного тока. Как и в любой электрохимической ячейке, в частности в ячейке с выделением газа на аноде, плотность тока может иметь разные значения в разных точках анода. Вследствие этого упоминания про плотность анодного тока в данном документе следует понимать как основанные на геометрической площади анода.

Конкретные варианты осуществления изобретения будут описаны ниже с помощью следующих

примеров.

Пример 1.

Процесс электровосстановления использовали для восстановления 100 г пятиоксида тантала до металлического тантала. Электролитическая ячейка содержала 1,5 кг расплавленного CaCl_2 в качестве электролита и была оснащена графитовым анодом с площадью 0,0128 м². Уровень содержания СаО в электролите составлял 1 мас.%. Коэффициент массопереноса на аноде был определен как равный 0,00008 м·с⁻¹.

При приложении к ячейке тока 15 А на аноде выделялся газообразный хлор. По уравнению (9) выше $\text{Da}=1,37$. При уменьшении тока до 10 А выделение хлора прекратилось (Da 0,97), но продолжительность электролиза до достижения полного восстановления увеличилась на 33%.

Был проведен идентичный эксперимент с добавлением 0,3 мас.% Са, и выделение хлора не наблюдалось. По уравнению (9) $\text{Da}=0,96$. Продолжительность электролиза составили всего 67% по сравнению с работой при 10 А.

Пример 2.

Использовали процесс электровосстановления для восстановления 37 г оксида титана до металлического титана. Электролитическая ячейка содержала 1,5 кг расплавленного CaCl_2 в качестве электролита и была оснащена графитовым анодом с площадью 0,0128 м². Уровень содержания СаО в электролите составлял 1 мас.%. Коэффициент массопереноса на аноде был определен как равный 0,00008 м·с⁻¹.

При приложении к ячейке тока 15 А на аноде выделялся газообразный хлор. По уравнению (9) $\text{Da}=1,55$. При проведении аналогичного эксперимента с использованием всего 30 г TiO_2 хлор не выделялся (Da 0,77), но загрузка ячейки (и, таким образом, производительность) снизилась на 19%.

Был проведен идентичный эксперимент с использованием 37 г оксида титана и с добавлением 0,42 мас.% Са, при этом выделение хлора не наблюдалось. По уравнению (9) $\text{Da}=0,98$.

Приведенные выше примеры показывают, что добавление металлического Са в начале электролиза позволяет избежать образования хлора на аноде и приводит к увеличению производительности. Аналогичные результаты могут быть достигнуты при использовании других химически активных металлов в других расплавах, таких как Ва в BaCl_2 или Na в NaCl .

Как показано в примерах, предпочтительные варианты осуществления изобретения, в которых состав электролита модифицируют путем целенаправленного увеличения концентрации химически активного металла, могут позволить эффективно повышать ток процесса электровосстановления предварительно заданной партии сырья более чем на 10, или 20, или 30%, предпочтительно более чем на 40%, по сравнению с максимальным током, который может поддерживаться без (например) выделения хлора в аналогичном процессе, не предусматривающем целенаправленного увеличения концентрации химически активного металла. В ячейке без целенаправленного увеличения концентрации химически активного металла, (например) выделение хлора может не происходить непрерывно в процессе восстановления сырья (в зависимости от приложенного тока или профиля тока), но применение изобретения может эффективно позволить увеличивать ток, как описано выше, в любой момент, когда (например) иначе наблюдалось бы выделение хлора.

Как показано в примере 2, изобретение может быть аналогично применено для увеличения массы загрузки сырья, которая может быть переработана в данной электролитической ячейке без (например) выделения хлора. Масса сырья может быть эффективно увеличена более чем на 10, или 15, или 20%.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ электролитического извлечения кислорода из сырья, содержащего оксид металла или твердый металл и его оксид и/или его оксиды, для получения продукта, представляющего собой металл или сплав, или интерметаллическое соединение, включающий следующие этапы:

обеспечение расплава смеси солей, содержащего расплавленную соль, оксид химически активного металла и химически активный металл, при этом расплавленная соль содержит галогенид-анионные частицы, химически активный металл содержит Са, Li, Na или Mg, и при этом химически активный металл способен вступать в реакцию с удалением по меньшей мере части кислорода из указанного сырья;

приведение расплава в контакт с катодом;

приведение катода и расплава в контакт с указанным сырьем;

приведение расплава в контакт с анодом;

приложение тока между катодом и анодом так, чтобы обеспечить удаление по меньшей мере части кислорода из указанного сырья с получением указанного продукта;

при этом количество химически активного металла в расплаве является достаточным для предотвращения окисления анионных частиц на аноде при приложении тока.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в отсутствие указанного количества химически активного металла в расплаве или при меньшем количестве химически активного металла в расплаве приложение тока вызывает окисление анионных частиц на аноде.

3. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что указанный способ осу-

ществляют в условиях управления по току.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что приложенный ток представляет собой ток предварительно заданной переменной величины, или его прикладывают в соответствии с предварительно заданным профилем тока, или он представляет собой постоянный ток.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что указанный способ осуществляют в режиме периодического процесса.

6. Способ по п.5, включающий этапы введения порции сырья в контакт с расплавом, удаления по меньшей мере части кислорода из порции сырья с получением продукта и извлечения продукта из расплава, при этом реакция между сырьем и оксидом химически активного металла приводит к изменению концентрации оксида химически активного металла в расплаве в процессе переработки порции сырья.

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что в результате реакции между сырьем и оксидом химически активного металла образуется промежуточное соединение, что обеспечивает уменьшение концентрации оксида химически активного металла в расплаве на промежуточной стадии переработки указанной порции, и приложенный ток на промежуточной стадии является таким, что в отсутствие указанного количества химически активного металла в расплаве или при меньшем количестве химически активного металла в расплаве применение приложенного тока вызывает окисление анионных частиц на аноде.

8. Способ по любому из пп.5, 6 или 7, отличающийся тем, что количества химически активного металла и/или оксида химически активного металла изменяются в ходе переработки порции, при этом указанный способ включает следующие этапы:

прекращение переработки порции, когда по меньшей мере предварительно заданная часть кислорода удалена из сырья и когда количества химически активного металла и оксида химически активного металла в расплаве находятся в пределах предварительно заданных диапазонов, пригодных для переработки последующей порции; и

использование расплава для переработки последующей порции.

9. Способ по п.8, отличающийся тем, что расплав повторно используют для переработки 10 или более порций.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что перенос части приложенного тока происходит в результате реакции, в которой химически активный металл в расплаве окисляется на аноде.

11. Способ по п.10, отличающийся тем, что катионы химически активного металла соответственно восстанавливаются на катоде.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что сырье содержит металл или содержащие металл материалы, выбранные из группы, состоящей из бериллия, бора, магния, алюминия, кремния, скандия, титана, ванадия, хрома, марганца, железа, кобальта, никеля, меди, цинка, германия, иттрия, циркония, ниобия, молибдена, гафния, тантала, вольфрама, и лантаноидов, включая лантан, церий, празеодим, неодим, самарий, и актиноидов, включая актиний, торий, протактиний, уран, нептуний и плутоний, или содержит несколько содержащих металл материалов, в результате чего продукт способа представляет собой сплав или интерметаллическое соединение.

13. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что анионные частицы содержат хлорид.

14. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что солевой расплав содержит хлорид кальция.

15. Способ по п.14, отличающийся тем, что количество химически активного металла в расплаве до введения расплава в контакт с сырьем находится в интервале от 0,1 до 0,7 мас.% и предпочтительно от 0,2 до 0,5 мас.%.

16. Способ по п.14 или 15, отличающийся тем, что количество оксида химически активного металла в расплаве до введения расплава в контакт с сырьем находится в интервале от 0,5 до 2,0 мас.% и предпочтительно от 0,8 до 1,5 мас.%.

17. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что плотность тока на аноде при приложении тока составляет более $1000 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$, предпочтительно более $1500 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ или $2000 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$.

18. Способ по любому из предшествующих пунктов, осуществляемый как периодический процесс, отличающийся тем, что на промежуточной стадии переработки порции, на которой скорость извлечения кислорода из сырья является наибольшей, прикладывают предварительно заданный ток и предварительно заданные токи меньшей величины прикладывают до и после промежуточной стадии.

19. Способ по любому из предшествующих пунктов для извлечения кислорода из последовательных порций сырья, включающий следующие этапы:

(А) обеспечение расплава смеси солей, который был использован для переработки предшествующей порции сырья, с образованием продукта, причем приложенный ток регулируют так, что расплав в конце процесса получения продукта содержит предварительно заданное количество оксида химически активного металла и/или предварительно заданное количество химически активного металла;

(В) извлечение продукта из расплава;

(С) повторное применение расплава для переработки следующей порции сырья, как описано на этапах (А) и (В).

20. Способ по п.19, отличающийся тем, что предварительно заданное количество химически активного металла составляет от 0,1 до 0,7 мас.% и предпочтительно от 0,2 до 0,5 мас.%.

21. Способ по п.19 или 20, отличающийся тем, что предварительно заданное количество оксида химически активного металла составляет от 0,5 до 2,0 мас.% и предпочтительно от 0,8 до 1,5 мас.%.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2
