

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **038189**

(13) **B1**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

**(45)** Дата публикации и выдачи патента  
**2021.07.21**

**(21)** Номер заявки  
**201890484**

**(22)** Дата подачи заявки  
**2016.08.12**

**(51)** Int. Cl. *C22B 34/12* (2006.01)  
*C22B 21/00* (2006.01)  
*C22B 34/22* (2006.01)  
*C22B 5/04* (2006.01)  
*C22B 9/04* (2006.01)  
*B01D 3/10* (2006.01)

---

**(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩЕГО МАТЕРИАЛА ИЗ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА**

---

**(31)** 2015903278

**(32)** 2015.08.14

**(33)** AU

**(43)** 2018.08.31

**(86)** PCT/AU2016/050745

**(87)** WO 2017/027914 2017.02.23

**(71)(73)** Заявитель и патентовладелец:  
**КУГИ ТИТАНИУМ ПТИ ЛТД (AU)**

**(72)** Изобретатель:  
**Джуэлл Дэниел, Даксон Питер (AU)**

**(74)** Представитель:  
**Поликарпов А.В., Соколова М.В.,  
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнагьев  
А.В. (RU)**

**(56)** GB-A-694921  
US-A-5098471  
WO-A1-2006042360

**(57)** Согласно изобретению предложен способ извлечения металлсодержащего продукта ( $M_{Prod}$ ), включающий обеспечение композитного материала, включающего матрицу из окисленного восстановителя ( $R_o$ ), металл-продукт ( $M_p$ ), диспергированный в матрице из окисленного восстановителя ( $R_o$ ), и одно или более соединений металла ( $M_pC_R$ ) металла-продукта ( $M_p$ ) в одной или более степенях окисления, диспергированных в матрице из окисленного восстановителя ( $R_o$ ); и обработку композитного материала по меньшей мере для частичного удаления одного или более соединений металла ( $M_oC_R$ ) из матрицы из окисленного восстановителя ( $R_o$ ) с образованием металлсодержащего продукта ( $M_{Prod}$ ).

**B1**

**038189**

**038189**

**B1**

### Область техники

Изобретение относится к способу извлечения металлсодержащего материала из композитного материала. В частности, изобретение относится к способу извлечения металлсодержащего продукта ( $M_{\text{Prod}}$ ) из нового композитного материала, включающего матрицу из окисленного восстановителя ( $R_o$ ), металл-продукт ( $M_p$ ), диспергированный в матрице из окисленного восстановителя ( $R_o$ ), и одно или более соединений металла ( $M_pC_R$ ) металла-продукта ( $M_p$ ) в одной или более степенях окисления, диспергированных в матрице из окисленного восстановителя ( $R_o$ ).

### Уровень техники

В международной публикации WO 2006/042360 описан способ получения титана путем реакции тетрахлорида титана с магнием в реакторе, который может включать псевдооживленный слой. Температура в реакторе выше температуры плавления магния, но ниже температуры плавления хлорида магния. Согласно способу получают частицы, включающие титан, которые удаляют из реактора и перерабатывают с целью извлечения частиц титана, обычно имеющий размер частиц более 500 мкм. В соответствии с обычным ходом мысли способ согласно WO 2006/042360 осуществляют при избытке магния, при этом непрореагировавший магний может быть собран и повторно направлен в реактор. Предполагается, что это позволяет достичь полного превращения  $TiCl_4$  в металлический титан, избегая при этом образования субхлоридов,  $TiCl_2$  и  $TiCl_3$ .

Заявителем выявлены способы получения композитных материалов по меньшей мере из одного соединения металла, в которых избыток окислителя подают в реактор во время переработки. Композитный материал обычно будет в мелкодисперсной форме, и обычно в способе не придают большого значения удалению побочных продуктов из композитного материала. Способы получения композитного материала подробно описаны в международной патентной заявке, озаглавленной "Способ получения композитного материала с использованием избытка окислителя", поданной в тот же день, что и заявка на данное изобретение. Содержание этой заявки полностью включено в описание настоящего изобретения.

Заявленный объект не ограничен воплощениями, которые устраняют какие-либо недостатки или которые работают только в таких условиях, как описано выше. Наоборот, приведенный уровень техники представлен лишь для иллюстрации одной типичной области технологии, в которой могут быть осуществлены некоторые воплощения, описанные в настоящем описании.

### Сущность изобретения

Как упоминалось выше, настоящее изобретение относится в основном к способу извлечения металлсодержащего продукта ( $M_{\text{Prod}}$ ) из композитного материала.

В соответствии с одним из аспектов изобретения предложен способ извлечения металлсодержащего продукта ( $M_{\text{Prod}}$ ), включающий

обеспечение композитного материала, включающего матрицу из окисленного восстановителя ( $R_o$ ), металл-продукт ( $M_p$ ), диспергированный в матрице из окисленного восстановителя ( $R_o$ ), и одно или более соединений металла ( $M_pC_R$ ) металла-продукта ( $M_p$ ) в одной или более степенях окисления, диспергированных в матрице из окисленного восстановителя ( $R_o$ ); и

обработку композитного материала по меньшей мере для частичного удаления одного или более соединений металла ( $M_pC_R$ ) из матрицы из окисленного восстановителя ( $R_o$ ) с образованием металлсодержащего продукта ( $M_{\text{Prod}}$ ).

Для удобства, термин "композитный материал" будет использован для описания композитного материала, представляющего собой композит металл-соль, композит сплав-соль или композит интерметаллид-соль. То есть подразумевается, что термин "композитный материал", который используют в настоящем описании, включает композит, содержащий соль и (i) один металлический элемент и восстановленное соединение металлического элемента, (ii) два или более чем два металлических элемента и восстановленные соединения двух или более чем двух металлических элементов и (iii) один или более металлических элементов совместно с одним или более неметаллическими элементами и одним или более восстановленными металлическими соединениями одного или более металлических элементов.

Аналогичным образом термин "металл-продукт" будет использован для описания продукта, представляющего собой металл, сплав или интерметаллид. То есть подразумевается, что термин "металл-продукт", который используют в настоящем описании, включает продукт, содержащий (i) один металлический элемент, (ii) два или более чем два металлических элемента или (iii) один или более металлических элементов совместно с одним или более неметаллическими элементами.

Используемый в настоящем описании термин "удалять" будет использован для описания физического удаления одного или более соединений металла ( $M_pC_R$ ) из матрицы из окисленного восстановителя ( $R_o$ ), например, путем перегонки или другими физическими механизмами. Он также будет использован для описания превращения соединений металла ( $M_pC_R$ ), например, путем восстановления.

Во всем описании, если контекст не требует иного, слово "включать" или его вариации, такие как "включает" или "включающий", будет подразумевать включение указанной стадии, или элемента, или целого числа или группы стадий или элементов, или целых чисел, но не исключение какой-либо другой стадии, или элемента, или целого числа или группы стадий, элементов или целых чисел. Таким образом, в контексте настоящего описания термин "включающий" используют в широком смысле и, следовательно,

но, его необходимо понимать как означающий "принципиально включающий, но необязательно исключительно".

Согласно одному воплощению изобретения стадия обработки включает перегонку одного или более соединений металла ( $M_pC_R$ ) из матрицы из окисленного восстановителя ( $R_o$ ). Перегонка может дополнительно по меньшей мере частично удалять окисленный восстановитель ( $R_o$ ). В одном воплощении стадия обработки включает применение к композитному материалу условий, которые приводят к испарению окисленного восстановителя ( $R_o$ ). Например, условия могут приводить к сублимации окисленного восстановителя ( $R_o$ ).

Стадия обработки может включать по меньшей мере одно из (i) испарения одного или более соединений металла ( $M_pC_R$ ) и (ii) восстановления одного или более соединений металла ( $M_pC_R$ ) до металла-продукта ( $M_p$ ).

Согласно одному воплощению одно или более соединений металла ( $M_pC_R$ ) и, возможно, окисленный восстановитель ( $R_o$ ) удаляют из композитного материала путем вакуумной перегонки. Например, вакуумную перегонку можно проводить в инертных условиях, например в атмосфере газообразного аргона. Если это так, инертный газ (например, аргон) добавляют в качестве барьерного газа со скоростью, зависящей от масштаба производства и приложенного вакуума. В соответствии с этим воплощением вакуумная перегонка может быть проведена при давлении от 0,01 до 0,015 кПа. Вакуумную перегонку предпочтительно проводят в условиях, при которых происходит сублимация окисленного восстановителя ( $R_o$ ).

В одном конкретном воплощении металл-продукт ( $M_p$ ) включает титан и окисленный восстановитель ( $R_o$ ), включающий хлорид магния, а вакуумную перегонку проводят при температуре от 700 до 950°C, и металл-продукт ( $M_p$ ) возможно включает по меньшей мере титан.

Было обнаружено, что обработка при относительно низких давлениях сохраняет форму металла-продукта ( $M_p$ ), извлеченного из композитного материала. Например, если композитный материал представляет собой частицы и включает множество мелких частиц, о чем более подробно говорится ниже, то обработка в этих условиях может привести к извлечению металла-продукта ( $M_p$ ) в виде частиц.

В другом воплощении стадия обработки включает восстановление одного или более соединений металла ( $M_pC_R$ ) металла-продукта ( $M_p$ ) до металла-продукта ( $M_p$ ) в присутствии восстановителя (R). Восстановитель (R) может быть включен в матрицу из окисленного восстановителя ( $R_o$ ) и/или восстановитель (R) может быть объединен с композитным материалом до или во время перегонки.

В альтернативном воплощении стадия обработки включает плавление по меньшей мере матрицы из окисленного восстановителя композитного материала и извлечение металлсодержащего продукта ( $M_{prod}$ ) из расплава. Температура, при которой проводят плавление, будет отчасти зависеть от компонентов матрицы из окисленного восстановителя композитного материала. В некоторых воплощениях плавление может быть проведено при температуре ниже индивидуальных температур плавления каждого из компонентов матрицы путем образования композиций, включающих доэвтектические и заэвтектические композиции. В предпочтительном воплощении композиция компонентов композита может образовывать эвтектическую композицию. Плавление может быть проведено путем введения композитного материала в ванну расплава. Ванна расплава может представлять собой ванну с пониженной температурой плавления смеси, например эвтектической смеси.

В этом воплощении извлечение металлсодержащего продукта ( $M_{prod}$ ) из расплава может включать применение к расплаву условий, при которых происходит образование в расплаве отдельных слоев металла-продукта ( $M_p$ ), одного или более соединений металла ( $M_pC_R$ ) и окисленного восстановителя ( $R_o$ ), и извлечение слоя металла-продукта ( $M_p$ ). Например, разделение может включать разделение по плотности, гравитационное разделение или центрифугирование. Извлечение может также включать растворение компонентов композитного материала, например одного или более соединений металла ( $M_pC_R$ ) и окисленного восстановителя ( $R_o$ ).

Согласно этому воплощению изобретения форма металла-продукта ( $M_p$ ) может не сохраняться, а вместо этого  $M_p$  может быть извлечен и сформован, например, в виде слитков металла-продукта ( $M_p$ ).

Восстановитель (R) может представлять собой твердое вещество, твердые частицы, жидкость или пар. В некоторых воплощениях восстановитель (R) выбран из группы, состоящей из Mg, Na, K, Li, Ba, Ca, Be и Al, хотя предусмотрено, что могут быть пригодны и другие варианты. В некоторых воплощениях могут присутствовать два или более чем два восстановителя (R), которые могут включать один или более металлов-восстановителей (Mg). Согласно другим воплощениям восстановитель (R) может соответствующим образом включать многокомпонентный восстановитель, такой как сплав, например сплав Mg-Al или Mg-Pd. Как правило, композитный материал включает до 20 мас.%, предпочтительно до 3 мас.% восстановителя (R).

В некоторых воплощениях одно или более соединений металла ( $M_pC_R$ ) металла-продукта ( $M_p$ ) в одной или более степенях окисления включает один или более галогенидов металла ( $M_pX$ ) металла-продукта ( $M_p$ ). Например, одно или более соединений металла ( $M_pC_R$ ) металла-продукта ( $M_p$ ) в одной или более степенях окисления может включать галогенид металла, выбранный из группы, состоящей из галогенидов титана, алюминия, ванадия, хрома, ниобия, молибдена, циркония, кремния, бора, олова,

гафния, иттрия, железа, меди, никеля, висмута, марганца, палладия, вольфрама, кадмия, цинка, серебра, кобальта, тантала, скандия, рутения и редкоземельных элементов или сочетания любых двух или более чем двух из них. Одно или более соединений металла ( $M_pC_R$ ) металла-продукта ( $M_p$ ) в одной или более степенях окисления может включать по меньшей мере два галогенида металла. Если это так, то галогениды металла могут быть предпочтительно выбраны из группы, состоящей из галогенидов титана, алюминия и ванадия.

В некоторых воплощениях окисленный восстановитель ( $R_o$ ) включает галогенид металла ( $M_RX$ ). Например, галогенид металла ( $M_RX$ ) может быть выбран из группы, состоящей из  $MgCl_2$ ,  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $LiCl$ ,  $BaCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $BeCl_2$ ,  $AlCl_3$  и любого их сочетания.

Композитный материал может дополнительно включать один или более металлов ( $M$ ). Например, дополнительный металл, включенный в композиционный материал во время подготовки композиционного материала. Металл ( $M$ ) может быть выбран из группы, состоящей из титана, алюминия, ванадия, хрома, ниобия, молибдена, циркония, кремния, бора, олова, гафния, иттрия, железа, меди, никеля, висмута, марганца, палладия, вольфрама, кадмия, цинка, серебра, кобальта, тантала, скандия, рутения и редкоземельных элементов или сочетания любых двух или более чем двух из них. Например, другой металл (т.е. металлический элемент) может представлять собой металлический алюминий в виде твердого вещества или жидкости.

В предпочтительном воплощении композиционный материал находится в форме частиц. Частицы могут быть по существу сферическими. Они также могут иметь правильную или неправильную форму. Предпочтительно частицы имеют средний размер частиц до 500 мкм, более предпочтительно 20-300 мкм.

Металлический компонент ( $M_p$ ) внутри композиционного материала обычно имеет размер частиц до примерно 1 мкм. Отношение площади поверхности к объему металлического компонента ( $M_p$ ) в защитной матрице предпочтительно составляет более  $6 \text{ м}^2/\text{мл}$ .

В этом отношении рассматриваемый в качестве примера случай, когда композиционный материал образован путем приведения  $Mg$  в контакт с избытком  $TiCl_4$  в реакторе с псевдооживленным слоем с образованием металлического  $Ti$ , диспергированного в матрице из  $MgCl_2$ , считают, что на самом нижнем пределе размера частиц одна молекула  $TiCl_4$  может реагировать с одним атомом  $Mg$  с образованием  $MgCl_2$  и  $TiCl_2$ . После этого еще один атом  $Mg$  реагирует с  $TiCl_2$  и образует вторую молекулу  $MgCl_2$  и один атом  $Ti$ . Поэтому на этом пределе предусмотрено, что мелкодисперсный металлический компонент ( $M_p$ ) может присутствовать в защитной матрице из  $MgCl_2$  на атомном уровне. Такие примеры представляли бы собой истинные "частицы" металлического компонента ( $M_p$ ). На практике металлическому компоненту ( $M_p$ ) первично присуща склонность к образованию зародышей или агломератов (и, возможно, спеканию), особенно в местах зарождения и при наличии некоторого локального нагрева, перемешивания, возможного переноса электронов через частично расплавленную соль и т.д. Таким образом, считается, что большое количество атомов могут объединяться вместе с образованием более реалистичных жизнеспособных "первичных частиц", которые можно было бы наблюдать при анализе. Эти частицы могут быть чрезвычайно малы, например порядка нанометров. Однако в какой-то момент дальнейшего образования агрегатов становится невозможным, вследствие, согласно по меньшей мере этому воплощению, "затвердевания"  $MgCl_2$  с инкапсулированием  $Ti$  в его текущем состоянии агломерации, что приводит к образованию затвердевшего пространства  $MgCl_2$  с однородно диспергированными в нем частицами титана. Соответственно, в этом конкретном воплощении металл с ультравысокой площадью поверхности без барьерного оксидного слоя полностью защищен от образования частиц большего размера или протекания других реакций, до удаления  $MgCl_2$ . Однако, когда защитную матрицу, в этом случае  $MgCl_2$ , удаляют (например, путем плавления), частицы титана могут свободно перемещаться и дополнительно агрегироваться и образовывать более крупные структуры, такие как, например, оболочки из  $Ti$ . Их можно считать "вторичными частицами". Следует иметь в виду, что эти комментарии в равной степени относятся и для самого верхнего предела отношения площади поверхности к объему металлического компонента ( $M_p$ ) в защитной матрице.

Еще одной выгодной характеристикой металлического компонента ( $M_p$ ) этих предпочтительных воплощений изобретения является отсутствие защитного оксидного слоя. Частицы металлического компонента ( $M_p$ ) этих воплощений не имеют активационного барьера, который соотносится с меньшей энергией активации (увеличением реакционной способности) металлического компонента ( $M_p$ ). В дополнение к вышеуказанному преимуществу, небольшие частицы обычно сильно пирофорны. Композитный материал согласно предпочтительным воплощениям изобретения является сравнительно непирофорным. Для обычных металлических порошков с размером частиц примерно менее 10 мкм пирофорность становится существенной проблемой, но при некоторых условиях она может стать серьезной даже при значительно больших размерах частиц (более 100 мкм). Защитная матрица композиционного материала по изобретению успешно преодолевает эту проблему.

Способ по изобретению может дополнительно включать объединение композиционного материала с дополнительным компонентом до или во время стадии обработки. Дополнительный компонент может быть выбран из группы, состоящей из (i) композиционного материала, включающего матрицу из окисленного восстановителя ( $R_o$ ), например галогенида металла, с одним или более металлическими элементами,

диспергированными в матрице, (ii) металлического элемента или соединения, (iii) неметаллического элемента или соединения, (iv) металлоидного элемента или соединения и (v) любого сочетания двух или более чем двух из них. Например, композитный материал может быть объединен с любым одним или более компонентами из группы, состоящей из бериллия, бора, углерода, азота, кислорода, алюминия, кремния, фосфора, серы, скандия, ванадия, хрома, марганца, железа, кобальта, никеля, меди, цинка, галлия, германия, мышьяка, селена, иттрия, циркония, ниобия, молибдена, рутения, родия, палладия, серебра, кадмия, индия, олова, сурьмы, теллура, гафния, тантала, вольфрама, рения, осмия, иридия, платины, золота, свинца, висмута, редкоземельных элементов и их соединений.

Металлсодержащий продукт ( $M_{Prod}$ ) может состоять из металла-продукта ( $M_p$ ), а способ может включать извлечение металла-продукта ( $M_p$ ) из композитного материала. Способ может дополнительно включать последующую обработку извлеченного металла-продукта ( $M_p$ ). Например, последующая обработка включает размол, измельчение, нанесение покрытия, прессование, термическую обработку (например, старение, отжиг, закалку, отпуск), прокатку, штамповку, литье, горячее или холодное изостатическое прессование (ГИП или ХИП), формовку, плавку, спекание, смешивание, экструдирование, вытяжку, ковку, токарную обработку, сварку, атомизацию и/или распыление.

Способ может дополнительно включать предварительную обработку композитного материала до стадии обработки. Например, предварительная обработка может включать по меньшей мере одно из компактирования, размола и измельчения композитного материала.

Согласно другому аспекту изобретения предложен металлсодержащий продукт ( $M_{Prod}$ ), полученный способом, описанным выше.

Металлсодержащий продукт ( $M_{Prod}$ ), полученный в соответствии с изобретением, может включать частицы металла, имеющие размер частиц менее 500 мкм, предпочтительно 20-300 мкм, или может включать слитки металла-продукта ( $M_p$ ).

В некоторых воплощениях металл-продукт ( $M_p$ ) представляет собой сплав, например сплав двух или более чем двух из титана, ванадия и алюминия. Например, сплав может приблизительно соответствовать Ti64.

В связи с этим следует отметить, что сплав Ti64 обычно относится к сплаву, имеющему следующий химический состав: 6% алюминия, 4% ванадия, 0,25% (максимум) железа, 0,2% (максимум) кислорода и остальное титан. Ti64 также часто называют титаном 5 класса (Grade 5).

В другом воплощении для облегчения извлечения титана 7 класса (Grade 7) в композитный материал может быть включен палладий. В связи с этим титан 7 класса содержит от 0,12 до 0,25% палладия. Малое количество палладия обеспечивает повышенную устойчивость к щелевой коррозии при низких температурах и высоком pH.

Считается, что частицы металла могут быть приемлемы для применения во многих процессах порошковой металлургии. В связи с этим, как указывалось выше, предусмотрено, что форму извлекаемого металла-продукта ( $M_p$ ), с точки зрения желаемых форм и размера частиц, можно предопределить путем задания способа извлечения, а также задания способа производства композитного материала. То есть размер и форма частиц могут быть заданы для получения подходящих частиц для конкретного процесса порошковой металлургии.

Настоящее изобретение включает отличительные признаки и сочетания деталей, подробно описанные далее и проиллюстрированные на сопровождающих чертежах, при этом следует понимать, что различные изменения в деталях могут быть внесены без отступления от объема изобретения или без ущерба для какого-либо из преимуществ настоящего изобретения.

#### **Краткое описание сопроводительных чертежей**

Для дальнейшего уточнения различных аспектов некоторых воплощений настоящего изобретения будет представлено более конкретное описание изобретения со ссылками на конкретные воплощения, которые проиллюстрированы прилагаемыми чертежами. Следует отметить, что эти чертежи изображают только типичные воплощения изобретения и поэтому не должны рассматриваться как ограничивающие его объем. Изобретение будет описано и объяснено с дополнительными характеристиками и подробностями посредством сопровождающих чертежей, на которых:

фиг. 1 иллюстрирует технологическую схему способа извлечения металлсодержащего продукта ( $M_{Prod}$ ) из композитного материала, которая также иллюстрирует пример способа получения композитного материала;

фиг. 2 иллюстрирует потерю массы титанового композита, который быстро нагревают до 500°C и выдерживают при этой температуре в течение периода времени в соответствии с примером 4;

на фиг. 3 показано общее содержание титана и магния, определенное РФА (рентгенофлуоресцентным анализом) поданного материала из примера 5 и нескольких последующих образцов извлеченного материала;

на фиг. 4 показан график, аналогичный фиг. 3, но отдельно показано индивидуальное содержание титана и магния.

### Подробное описание предпочтительных воплощений

В дальнейшем настоящее изобретение будет описано согласно предпочтительным воплощениям.

Следует понимать, что ограничение описания предпочтительными воплощениями изобретения сделано лишь для облегчения описания настоящего изобретения и не предусматривает отход от объема прилагаемой формулы изобретения.

На фиг. 1 показан способ 200 извлечения металлсодержащего продукта ( $M_{Prod}$ ) из композитного материала. Также для удобства и без каких-либо ограничений способа извлечения по настоящему изобретению проиллюстрирован приведенный в качестве примера способ 100 получения подходящего композитного материала, включающего одно или более соединений металла ( $M_pC_R$ ) металла-продукта ( $M_p$ ) в одной или более степенях окисления. Приведено неограничивающее описание приведенного в качестве примера способа 100 с последующим более детальным описанием способа 200 по настоящему изобретению.

Согласно способу 100 извлечения композитного материала соединение 110 металла ( $M_pC$ ) металла-продукта ( $M_p$ ) и восстановитель (R) 120, способный восстанавливать соединение 110 металла ( $M_pC$ ) металла-продукта ( $M_p$ ), подают в реактор 130. Количество соединения 110 металла ( $M_pC$ ), которое подают в реактор 130, включая любое повторно используемое соединение 140 металла ( $M_pC$ ), находится в избытке по отношению к количеству восстановителя 120, который подают в реактор 130. Композитный материал 150 извлекают из реактора 130. Композитный материал включает матрицу из окисленного восстановителя ( $R_o$ ), металл-продукт ( $M_p$ ), диспергированный в матрице из окисленного восстановителя ( $R_o$ ), и одно или более соединений металла ( $M_pC_R$ ) металла-продукта ( $M_p$ ) в одной или более степенях окисления, диспергированных в матрице из окисленного восстановителя ( $R_o$ ). Композитный материал может дополнительно содержать восстановитель (R).

Реактор 130, в качестве которого будет описан реактор с псевдооживленным слоем со ссылкой на фиг. 1, работает при температуре, которая ниже температуры плавления окисленного восстановителя ( $R_o$ ) и, как правило, выше температуры плавления восстановителя (R) 120, который может формировать часть композитного материала 150. Если температура в реакторе 130 находится между температурой плавления восстановителя (R) 120 и температурой плавления окисленного восстановителя ( $R_o$ ), например его окисленной соли, то реакция восстановителя (R) 120 с окислителем приводит к образованию композитного материала 150, находящегося в значительной степени или полностью в виде твердого вещества. Эта реакция "затвердевания" положительно влияет на создание мелкодисперсных и в высокой степени чистых продуктов реакции. Не вдаваясь в теорию, полагают, что размер частиц композитного материала 150 таков, что входящие в состав мелкодисперсные элементы достаточно малы, чтобы они взаимодействовали по-иному с видимым светом, чем их объемные аналоги. Например, они могут выглядеть черными или темными. Мелкодисперсная структура композитного материала 150 имеет преимущества по сравнению с композитами аналогичных номинальных составов, которые не имеют такой же мелкодисперсной структуры. Эти преимущества будут более подробно описаны ниже.

Когда восстановитель (R) 120 подают в реактор 130 в виде твердого вещества или твердых частиц, то преобладающие условия в реакторе 130 обеспечивают за достаточное время плавление восстановителя 120. Время, необходимое для плавления твердого восстановителя 120, зависит от многих факторов, включая механизм подачи, подается ли восстановитель 120 с другими материалами, температуру реактора 130, интенсивность реакции в реакторе 130 на единицу объема, плотность частиц подаваемого восстановителя 120 в любой точке и если в реакторе находится или в него подается другой восстановитель, или реагент, или инертные потоки, от близости к этим компонентам и от их соответствующих температур при столкновении с частицами восстановителя 120.

Взаимодействие восстановителя (R) 120 при контакте с другими поверхностями в реакторе 130 будет зависеть от его фазы в это время. Если частица восстановителя 120 твердая, то возможно, что частица восстановителя 120 столкнется и отскочит. Затем она продолжит взаимодействовать с другими поверхностями и средами в реакторе 130.

Если частица восстановителя 120 имеет расплавленную внешнюю поверхность и твердую внутреннюю поверхность, возможно, частица прикрепится к любой поверхности при ударе, создавая композит из двух объектов. Затем частица продолжит взаимодействовать с другими поверхностями и средами в реакторе 130.

Если частица восстановителя 120 расплавлена при взаимодействии с другими поверхностями, она может смочить поверхность. В зависимости от характера взаимодействия твердого тела и жидкости толщина образующегося слоя будет различной. Считается, что на это можно влиять за счет изменения интенсивности взаимодействий, плотности подаваемого восстановителя 120, температуры, времени и т.д.

Независимо от того, находится ли расплавленный восстановитель в его конечном местоположении в реакторе 130 в виде обособленной массы, смачивает ли он поверхность или объединен с другими поверхностями, в какой-то момент он будет взаимодействовать с окислителем и реагировать. На этом этапе толщина, или смоченный слой, или размер расплавленной массы или частицы рассматриваются как имеющие определенное значение для определения полноты протекания реакции с участием восстановителя (R) 120 и морфологии конечного композитного материала 150.

Если частица или смоченный слой достаточно велики или не полностью расплавлены в данный момент времени, то отверждающий характер реакции, как описано ранее, может привести к инкапсуляции части восстановителя (R) композитным материалом 150. Если поверхность, подвергнутая воздействию окислителя, реагирует с образованием твердого вещества, это может образовать барьер (т.е. оболочку), который может ограничить или исключить участие оставшегося восстановителя в дальнейшей реакции. Если частица достаточно мала или смоченный слой достаточно тонок, например, если толщина реакционного слоя эквивалентна радиусу частицы или толщине смоченного слоя, то процесс может потребить большую часть, если не весь восстановитель (R).

Количество окислителя в реакторе относительно восстановителя (R) будет важным фактором при определении вероятности вышеуказанных взаимодействий. На преобладание одной из форм взаимодействия над другими можно влиять, изменяя рабочие условия, формы подачи и т.д. Характер поверхностей в реакторе, доступных для взаимодействия, способность для последовательного упорядочения и формы, в которых восстановитель и окислитель вступают в контакт, могут привести к образованию композитов, которые имеют различные характеристики. Они могут включать, без ограничения, избыточный или полностью поглощенный восстановитель, слои композита, слои композита с промежуточными слоями магии. Полагают, что новые структурированные материалы могут быть сформированы последовательным наложением разнородных слоев заданного состава.

После извлечения композитного материала 150 его можно хранить в соответствующих условиях для последующего применения.

Настоящее изобретение относится к способу 200 для извлечения металлсодержащего продукта ( $M_{Prod}$ ) из композитного материала 150. В некоторых воплощениях способ включает извлечение металла-продукта ( $M_p$ ) непосредственно из композитного материала 210 или может включать извлечение после объединения композитного материала с композитным материалом другого металла-продукта ( $M_p$ ) 220 и/или с другим компаундным материалом ( $C_m$ ) 230. Также предусматривается, что различные продукты могут быть извлечены, включая, без ограничений, металлсодержащий продукт ( $M_{Prod}$ ) 240, сплав или смесь металлсодержащих продуктов ( $M_{Prod}/M_{Prod}$ ) 250 и смесь или композит металлсодержащих продуктов ( $M_{Prod}/C_m$ ) 260. В любом из этих процессов извлечения также может быть целесообразным извлечение восстановителя (R). Как только необходимый композитный материал сформирован (т.е. с или без дополнительного материала), его обрабатывают 270 для извлечения металлсодержащего продукта 240, 250, 260.

Обработка 270 композитного материала предназначена по меньшей мере для частичного удаления одного или более соединений металла ( $M_pC_R$ ) из матрицы из окисленного восстановителя ( $R_o$ ) для образования металлсодержащего продукта ( $M_{Prod}$ ). В целом, целью стадии 270 обработки является по существу полное удаление одного или более соединений металла ( $M_pC_R$ ) из матрицы из окисленного восстановителя ( $R_o$ ).

В настоящее время предполагается, что два способа обработки 270 особенно пригодны для удаления одного или более соединений металла ( $M_pC_R$ ) из матрицы из окисленного восстановителя ( $R_o$ ). Они включают перегонку, в частности вакуумную перегонку, и восстановление одного или более соединений металла ( $M_pC_R$ ) до металла-продукта ( $M_p$ ) в присутствии восстановителя. Эти два варианта могут выполняться независимо друг от друга или в сочетании. Следует иметь в виду, однако, что могут быть применимы другие подходящие варианты. Например, стадия 270 обработки подходящим образом может включать плавление композитного материала и последующее отделение одного или более соединений металла ( $M_pC_R$ ).

Стадия 270 обработки может также привести к удалению матрицы из окисленного восстановителя ( $R_o$ ) из композитного материала. Например, одно или более соединений металла ( $M_pC_R$ ) и окисленный восстановитель ( $R_o$ ) могут быть удалены из композитного материала путем вакуумной перегонки. Обработка 270 может также привести к удалению восстановителя (R), если таковой имеется, который может быть рециркулирован в поток подаваемого восстановителя 120 или извлечен иным способом. В таких случаях металлсодержащий продукт 240, 250, 260 может состоять из металла-продукта ( $M_p$ ) 240, сплава или смеси металлов-продуктов ( $M_p/M_p$ ) 250 и смеси или композита ( $M_p/C_m$ ) 260.

Вне зависимости от разных подаваемых в процесс извлечения составов, как описано выше, мелкодисперсный металл-продукт ( $M_p$ ) в композитном материале 150 заключен в материалы, химически инертные к нему по своей природе. Металл-продукт со схожими композиционными свойствами, но с иными физическими характеристиками, полученный в результате процесса инкапсуляции, в схожем процессе извлечения не приведет к аналогичным результатам. То есть поверхность является свободной от любого защитного или пассивирующего слоя, что означает, что она будет реагировать на физические воздействия иным образом, нежели ее макроскопический объемный аналог.

Отдельные компоненты металла-продукта, заключенного в инертный материал, обеспечивают строительные блоки, которые могут или не могут быть объединены в различной степени и с различными движущими силами в процессе извлечения с получением металла-продукта ( $M_p$ ). Как таковые, условия, при которых происходит выделение металла-продукта ( $M_p$ ) из матрицы композита, и условия на протяжении процесса извлечения имеют в высокой степени определяющее влияние на способ, в котором каж-

дый отдельный строительный блок металла-продукта взаимодействует с другими, и в конечном счете на то, каким образом они могут или не могут быть объединены, а также на морфологию и микроструктуру извлеченного продукта-металла.

### Примеры

Приведенные ниже примеры представлены только для иллюстрации и не должны никоим образом толковаться как каким-либо образом ограничивающие изобретение.

Пример 1. Извлечение коммерчески чистого титана 2 класса (CP2) из матрицы, преимущественно состоящей из  $MgCl_2$ .

30 г композитного материала черного цвета в виде частиц сферической формы, включающего матрицу из хлорида магния, металлический титан, магний и некоторое количество субгалогенидов титана ( $TiCl_2$  и  $TiCl_3$ ), помещали в сосуд из нержавеющей стали. Сосуд помещали под вакуум при давлении приблизительно 0,01 кПа. Продували аргоном со скоростью 10 мг/мин. Затем сосуд нагревали извне до температуры 900°C со скоростью нагрева 31°C/мин. Затем сосуд оставляли при температуре 900°C в течение 1 ч перед охлаждением до комнатной температуры.

Сосуд продували воздухом, а оставшийся материал, включающий приблизительно 5 г металлического титана, извлекали из сосуда. Металл был в форме слабо спекшихся сфер размером приблизительно половины размера частиц композитного материала, поданного в сосуд.

В процессе извлечения был получен коммерчески чистый титан 2 класса.

Пример 2. Сочетание композитных материалов.

15 г композитного материала черного цвета в виде частиц сферической формы, включающего матрицу из хлорида магния, металлический титан, металлический алюминий, магний и некоторое количество субгалогенидов титана ( $TiCl_2$  и  $TiCl_3$ ), объединяли с 15 г композитного материала черного цвета в виде частиц сферической формы, включающего матрицу из хлорида магния, металлический титан, металлический ванадий, магний и некоторое количество субгалогенидов титана ( $TiCl_2$  и  $TiCl_3$ ) и, возможно, субгалогенидов ванадия.

В общей сложности 30 г композитного материала измельчали в инертных условиях с образованием гомогенной композиции, и затем помещали в сосуд из нержавеющей стали. Степень измельчения могли менять для различных степеней однородности. Сосуд помещали под вакуум при давлении приблизительно 0,01 кПа. Продували аргоном со скоростью 10 мг/мин. Затем сосуд нагревали извне до температуры 900°C со скоростью нагрева 31°C/мин. Затем сосуд оставляли при температуре 900°C в течение 1 ч перед охлаждением до комнатной температуры.

Сосуд продували воздухом, а оставшийся материал, включающий приблизительно 5 г металлического титана, алюминия и ванадия, в пропорции к сумме металлов-продуктов во входном композитном материале, извлекали из сосуда. Металл был в форме плотно упакованных спекшихся частиц неправильной формы.

Пример 3. Выделение металла-продукта из матрицы, преимущественно состоящей из  $MgCl_2$ , при атмосферных условиях.

30 г композитного материала черного цвета в виде частиц сферической формы, включающего матрицу из хлорида магния, металлический титан, магний и некоторое количество субгалогенидов титана ( $TiCl_2$  и  $TiCl_3$ ), измельчали в инертных условиях и затем помещали в сосуд из нержавеющей стали. Степень измельчения и/или просеивания могли менять для различного размера и морфологии исходного размера частиц композитного материала. Сосуд продували аргоном при атмосферном давлении и затем нагревали извне до температуры 900°C со скоростью нагрева 31°C/мин. Затем сосуд оставляли при температуре 900°C в течение 1 ч перед охлаждением до комнатной температуры.

Содержимое сосуда извлекали, и оно представляло собой массу белого и серебристого цвета, состоящую из металлического титана и хлорида магния. Зеленую или фиолетовую окраску, свидетельствующую о наличии в солевой фазе субгалогенидов титана, не наблюдали.

Массу разбивали и измельчали до состояния порошка и возвращали в сосуд из нержавеющей стали. Сосуд помещали под вакуум при давлении приблизительно 0,01 кПа. Продували аргоном со скоростью 10 мг/мин. Затем сосуд нагревали извне до температуры 900°C со скоростью нагрева 31°C/мин. Затем сосуд оставляли при температуре 900°C в течение 1 ч перед охлаждением до комнатной температуры.

Сосуд продували воздухом, а оставшийся материал, включающий приблизительно 5 г металлического титана, извлекали из сосуда.

В ходе атмосферного процесса металл-продукт выделяли из защитной матрицы, позволяя в определенной степени соединиться ему воедино путем спекания. Аналогичным образом, плавление матрицы дает возможность частично восстановленным или окисленным соединениям выделяться из структуры матрицы, а также дает им значительно расширенную возможность взаимодействовать и реагировать с другими соединениями в матрице или удаляться кипячением.

Пример 4. Извлечение металлсодержащего продукта с пониженным содержанием субгалогенидов.

50 мг композитного материала черного цвета в виде частиц угловатой формы, включающего матрицу из хлорида магния, металлический титан, магний и некоторое количество субгалогенидов титана

( $TiCl_2$  и  $TiCl_3$ ), помещали в открытую чашку из оксида алюминия. Чашку помещали в вакуумную печь при давлении приблизительно 0,01 кПа. Продуvalи аргоном со скоростью 2 мг/мин. Затем печь нагревали до температуры 500°C со скоростью нагрева 100°C/мину, что в условиях вакуума достаточно для удаления титана и стимулирования диспропорционирования субгалогенидов титана. Затем сосуд оставляли при температуре 500°C в течение 1 ч перед охлаждением до комнатной температуры.

На фиг. 2 показана потеря массы материала во время процесса. Видно, что масса стабилизируется после короткого периода.

Оставшийся материал, включающий приблизительно 30 мг металлсодержащего композитного материала с существенно сниженным содержанием субгалогенидов, извлекали из сосуда. Этот композит может быть использован в ходе дальнейших процессов извлечения, где воздействие значительного содержания летучих субгалогенидов будет уменьшено или устранено. Такие воздействия могли включать значительное увеличение общего содержания летучих веществ, трудности с контролем над конверсией субгалогенидов в металл или их удалением.

Пример 5. Извлечение металлсодержащего продукта с пониженным содержанием субгалогенидов.

Титановый композит, содержащий значительное количество субгалогенидов, пропускали через вакуум при температуре 600°C со временем выдержки в 2 ч. Поданный композит включал однородные черные сферы с размером частиц менее 2 мм.

При выходе из зоны нагрева композитный материал стал светлее по цвету, что свидетельствует о том, что произошел какой-то химический процесс.

На фиг. 3 показано общее содержание титана и магния, определяемое РФА поданного материала и нескольких последующих образцов извлеченного материала. На фиг. 4 показан аналогичный график, при этом отдельно показано индивидуальное содержание титана и магния.

Увеличение общего содержания ионов металлов между поданным и извлеченным материалом, как показано на фиг. 3, указывает на то, что в процессе концентрация металлического компонента композита была увеличена. На фиг. 4 показано, что содержание титана в извлеченном материале уменьшается после обработки, и в сочетании с увеличением общего содержания металла это свидетельствует о том, что фаза галогенида титана была удалена путем обработки без воздействия на остальные компоненты композита.

Отмечается, что в процессе массовое соотношение титана к магнию уменьшается с 1.12 существенно в сторону теоретического соотношения для двухфазной смеси металлического титана и хлорида магния 0,985. Таким образом, будет повышена стабильность и предсказуемость извлеченного композита для последующей обработки.

Пример 6. Извлечение композита путем изменения температуры плавления инкапсулирующей соли.

2 г композитного материала черного цвета в виде частиц угловатой формы, включающего матрицу из хлорида магния, металлический титан, магний и некоторое количество субгалогенидов титана ( $TiCl_2$  и  $TiCl_3$ ), 7,83 г хлорида лития и 10,01 г хлорида калия, измельчали вместе с образованием однородного серого порошка.

50 мг серого композитного материала помещали в открытую чашку из оксида алюминия. Чашку помещали в печь в аргоновую атмосферу. Затем печь нагревали до температуры 500°C со скоростью нагрева 10°C/мин. Материал выдерживали при температуре в течение 20 мин перед охлаждением. Композит показал эндотерму около 350°C, означающую плавление композита в отличие от температуры плавления исходного композита, составляющей около 715°C.

Затем чашку помещали в вакуумную печь при давлении приблизительно 0,01 кПа. Продуvalи аргоном со скоростью 2 мг/мин. Затем печь нагревали до температуры 1100°C со скоростью нагрева 10°C/мин. Образец снова показал температуру плавления примерно 350°C. Удивительным образом все летучие вещества были удалены до достижения температуры 700°C, оставляя металлический титан. Это означает существенное уменьшение необходимой температуры для извлечения металлического компонента на основании исходного состава композиции.

Пример 7. Извлечение металла из композита, содержащего алюминий.

50 мг композитного материала от черного до серого цвета в виде частиц угловатой формы, включающего матрицу из хлорида алюминия, металлический титан, алюминий и некоторое количество субгалогенидов титана ( $TiCl_2$  и  $TiCl_3$ ), помещали в открытую чашку из оксида алюминия. Чашку помещали в печь в аргоновую атмосферу. Затем печь нагревали до температуры 900°C со скоростью нагрева 10°C/мин. Материал выдерживали при температуре в течение 20 мин перед охлаждением. Композит показал эндотерму около 650°C, означающую плавление металлического алюминия. Композит также показал экзотермы выше и ниже 650°C, соответствующие образованию алюминидов титана. Более 10% потери массы образца были показаны около 500°C, что соответствует удалению  $TiCl_3$ . Более 10% потери массы были показаны выше 850°C, что соответствует удалению  $TiCl_2$ .

Проверка с помощью СЭМ (сканирующего электронного микроскопа) показала, что извлеченный металл включал титан-алюминиевую композицию с низким остаточным содержанием хлоридов.

Хотя в вышеуказанных примерах главным образом используют хлорид магния в качестве матрицы из окисленного восстановителя ( $R_o$ ), специалисты в данной области техники будут понимать, что исполь-

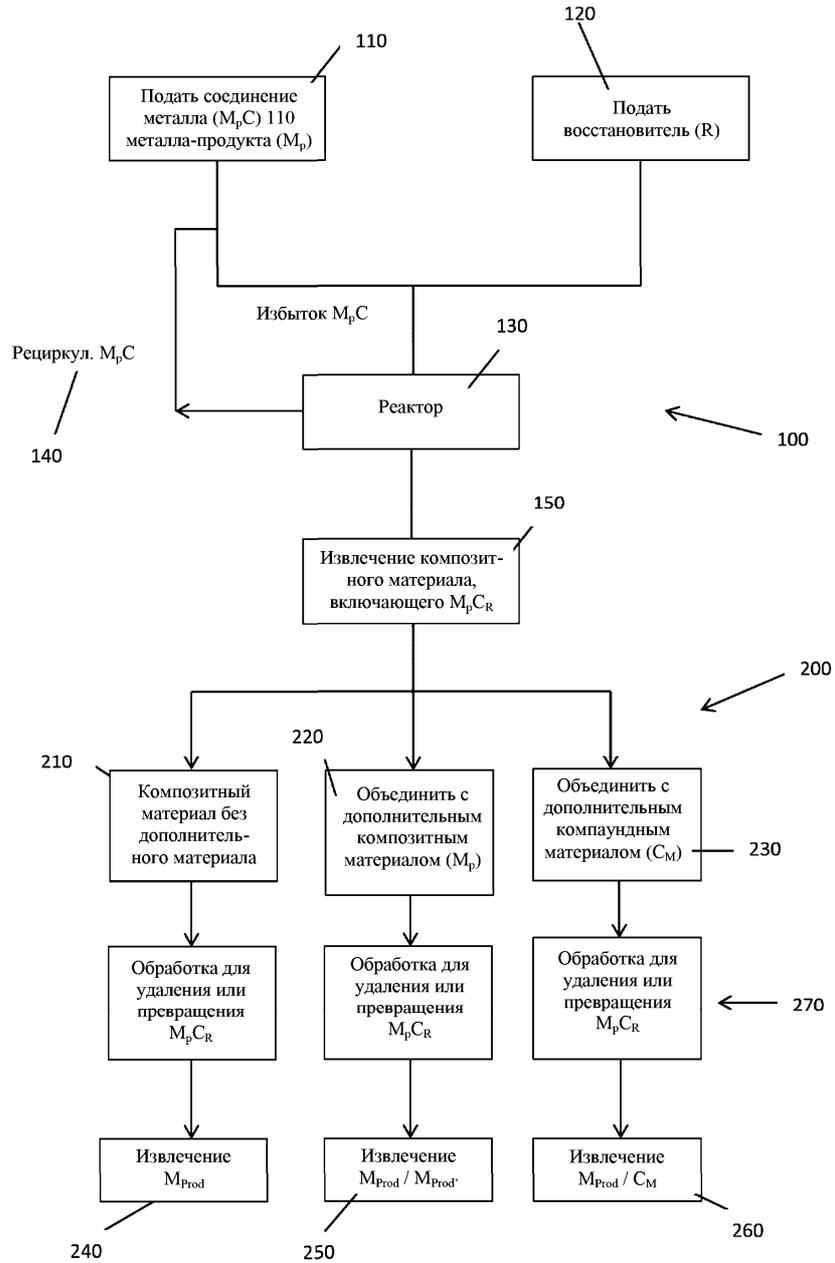
зование других металлов, включая, но не ограничиваясь этим, другие галогениды магния и галогениды натрия, калия, лития и бария, ожидаемо привело бы к схожим результатам, принимая во внимание их схожие свойства.

Если из контекста не следует иное либо особым образом не указано на противоположное, целые числа, стадии или элементы изобретения, приведенные в настоящем описании в виде формы единственного числа для целых чисел, стадий или элементов, явным образом охватывают как формы единственного числа, так и формы множественного числа для приведенных целых чисел, стадий или элементов.

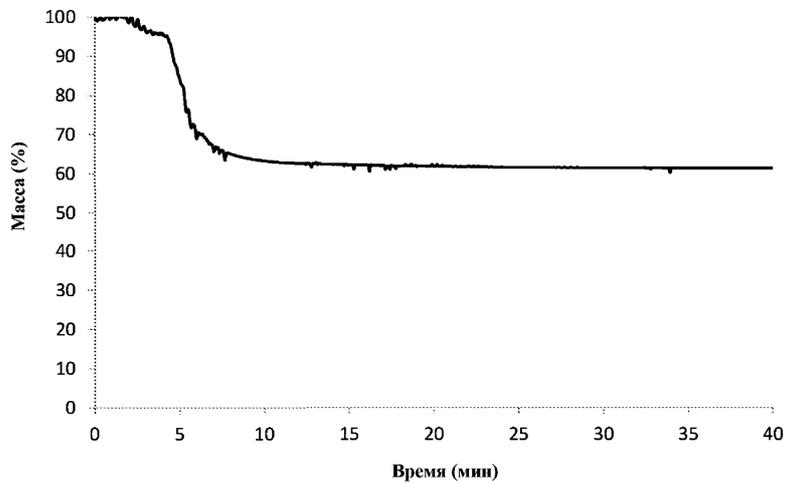
Следует иметь в виду, что приведенное выше описание было дано в качестве иллюстративного примера изобретения, и что все его изменения и вариации, которые могли быть представлены специалистами в данной области техники, считаются подпадающими под широкий объем и пределы изобретения, как оно изложено здесь.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

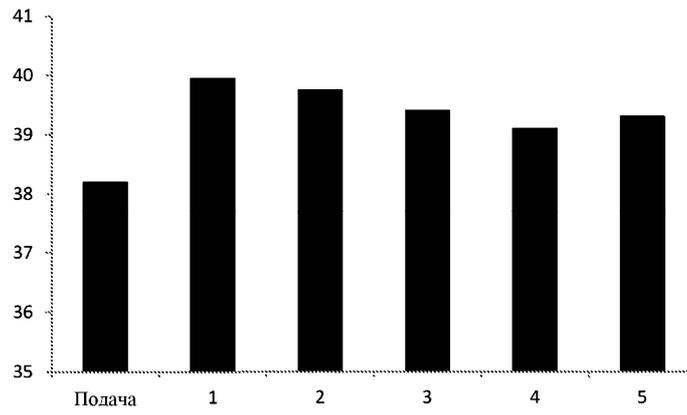
1. Способ извлечения металлсодержащего продукта ( $M_{Prod}$ ), включающий обеспечение композитного материала, включающего матрицу из окисленного восстановителя ( $R_o$ ), восстановителя ( $R$ ), металл-продукт ( $M_p$ ), диспергированный в указанной матрице из окисленного восстановителя ( $R_o$ ), одно или более соединений металла ( $M_pC_R$ ) указанного металла-продукта ( $M_p$ ) в одной или более степенях окисления, диспергированных в указанной матрице из окисленного восстановителя ( $R_o$ ), и восстановитель ( $R$ ), причем композитный материал включает до 3 мас.% восстановителя ( $R$ ); и обработку указанного композитного материала по меньшей мере для частичного удаления указанного одного или более соединений металла ( $M_pC_R$ ) из указанной матрицы из окисленного восстановителя ( $R_o$ ) с образованием указанного металлсодержащего продукта ( $M_{Prod}$ ), где обработку выбирают из перегонки, восстановления или плавления, при этом восстановитель ( $R$ ) выбирают из группы, состоящей из Mg, Na, K, Li, Ba, Ca, Be, Al и любой их комбинации, и одно или более соединений ( $M_pC_R$ ) указанного металла-продукта ( $M_p$ ) в одной или более степенях окисления представляет собой галогенид металла, выбранный из группы, состоящей из галогенидов титана, алюминия, ванадия, хрома, ниобия, молибдена, циркония, олова, гафния, железа, меди, никеля, висмута, марганца, палладия, вольфрама, кадмия, цинка, серебра, кобальта, тантала, рутения и редкоземельных элементов или сочетания любых двух или более чем двух из них.
2. Способ по п.1, в котором указанная стадия обработки включает перегонку указанного одного или более соединений металла ( $M_pC_R$ ) из указанной матрицы из окисленного восстановителя ( $R_o$ ).
3. Способ по п.2, в котором указанная перегонка приводит по меньшей мере к одному из (i) испарения указанного одного или более соединений металла ( $M_pC_R$ ) и (ii) восстановления указанного одного или более соединений металла ( $M_pC_R$ ) в присутствии восстановителя ( $R$ ) до указанного металла-продукта ( $M_p$ ).
4. Способ по любому из пп.1-3, в котором металлсодержащий продукт ( $M_{Prod}$ ) включает частицы металла-продукта ( $M_p$ ), имеющие размер менее 500 мкм, предпочтительно 20-300 мкм, или включает слитки указанного металла-продукта ( $M_p$ ).



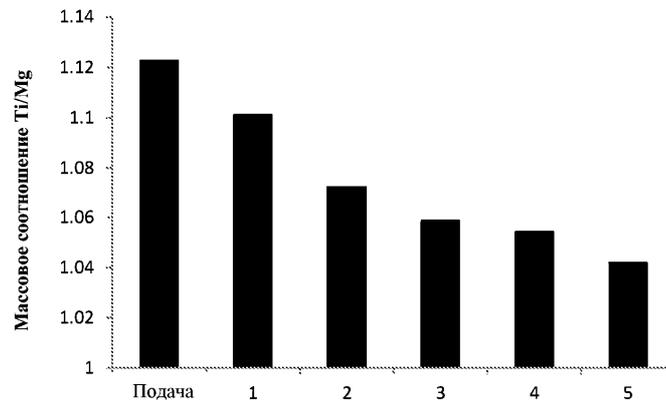
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

