

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET  
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT



(11) 156731 B

(21) Patentansøgning nr.: 1804/81

(51) Int.Cl.<sup>4</sup> C 25 C 1/00

(22) Indleveringsdag: 22 apr 1981

C 25 C 3/00

(41) Alm. tilgængelig: 08 nov 1981

C 25 B 1/00

(44) Fremlagt: 25 sep 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 07 maj 1980 IT 67706/80 15 apr 1981 IT 67519/81

(71) Ansøger: \*METALS TECHNOLOGY & INSTRUMENTATION INC.; 1407 Main Street; Dallas; Texas 75202, US

(72) Opfinder: Marco Vincenzo \*Ginatta; IT

(74) Fuldmægtig: Plougmann & Vingtoft Patentbureau

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af metal eller metalloid

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

1804-81

Fremgangsmåde til fremstilling af metaller

Metaller og metalloider fremstilles ved katodisk opløsning af forbindelser deraf i elektrolyseceller, som omfatter én eller flere heterogene bipolære elektroder i serie, med terminale elektroder som katoder og andre terminale elektroder som opløselige eller inerte anoder.

Forbindelserne indføres i cellerne og bringes i kontakt med de katodiske sider af de heterogene bipolære elektroder. Den katodiske halvreaktion tillader reduktion og opløsning af forbindelserne, medens der ved de terminale negative elektroder kan ske elektrolytisk afsætning af metallerne.

Cellerne kan også omfatte et elektroudvindingsystem med anoder og katoder til afsætning af opløste metaller.

DK 156731 B

Den foreliggende opfindelse angår fremstillingen af metaller og metalloider ved, at forbindelser deraf katodisk opløses i elektrolytiske celler, der indeholder en serie heterogene bipolære elektroder.

5 Fremstillingen af ikke-jernmetaller i almindelighed og specielt af metaller såsom titan, zirkonium, hafnium, tantal, niobium, vanadium, chrom, molybden, wolfram, mangan og aluminium udføres for tiden ved hjælp af:

- a) diskontinuerlige kemiske processer;
- b) elektroudvindingsceller med uopløselige elektroder;
- 10 c) anodiske opløsninger af forbindelser og katodisk afsætning af metaller.

Diskontinuerlige kemiske processer er arbejdskrævende og giver ikke metaller med renheder svarende til de specifikationer, der nu om stunder kræves.

15 Anvendelsen af traditionelle elektrolyseceller er begrænset til metalforbindelser, der har en tilstrækkelig opløselighed i elektrolytten.

Anodisk opløsning af metalforbindelser fører sædvanligvis til lave udbytter, der er uacceptable til processer i industrielle anlæg.

20 Det er kendt at arbejde med celler med en terminal katode, på hvilken metallet afsættes, og en terminal uopløselig anode, på hvilken det grundstof eller den forbindelse, der oprindeligt er kombineret med metallet, og som udgør råmaterialet, er dannet.

25 Det er også kendt at foretage elektroudvinding ved anvendelse af et par elektroder med katoder og uopløselige anoder til sænkning af metalkoncentrationen i elektrolytterne.

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af metal eller metalloider ud fra en forbindelse deraf ved brug af en elektrolysecelle omfattende en anode, en katode og en flydende elektrolyt, der strækker sig fra anoden til katoden, ved hvilken fremgangsmåde forbind-

elsen opløses i elektrolytten ved direkte katodisk reduktion i elektronledende kontakt med katoden, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved følgende trin:

- 5 a) en serie af bipolarære elektroder dannet af respektive ledere af et hjælpemetal eller en hjælpemetalblanding i fast eller flydende tilstand, hver leder omfattende en anodisk del og en katodisk del, tilvejebringes i ovenfor omtalte celle.
- 10 b) forbindelsen, der skal opløses, ledes til cellen og bringes i elektronisk kontakt med den katodiske del af hver af lederne, idet en elektrisk strøm går gennem cellen, hvorved der samtidigt sker direkte katodisk reduktion af metal eller metalloid af forbindelsen på de katodiske dele, og metalioner ledes ind i elektrolytten fra den anodiske del af hver leder; og
- 15 c) elektrolytten cirkuleres i et lukket kredsløb, der omfatter cellen og en elektroudvindende celle, og metallet eller metalloidet, der skal fremstilles, separeres elektrolyttisk fra elektrolytten i den sidstnævnte celle.

20 Det er ikke tidligere blevet foreslået at anvende den her omhandlede elektrokemiske mekanisme til fremstilling af et hvilket som helst metal eller metalloid ved at arbejde med heterogene bipolarære elektroder, det har således ikke tidligere været muligt at opnå katodisk opløsning af metalforbindelser samtidigt med, men adskilt fra den katodiske udskillelse af metallerne.

25 Et af hovedtrækkene ved det elektrokemiske seriesystem omfattende heterogene bipolarære elektroder, der egner sig til fremstilling af metaller og metalloider, er, at man kan opnå den elektrokemiske opløsning, med høj strømeffektivitet, af forbindelser, herunder reaktive metalforbindelser, som almindeligvis har lav opløselighed, hvis de kun angribes kemisk.

30 Den heterogene bipolarære elektrode defineres som en hvilken som helst elektronisk leder af en hvilken som helst form, hvor en del af lede-

rens overflade, der er neddyppet i en elektrolyt, er stedet for en elektrokemisk halv-reaktion, som ikke kun er modsat i forhold til, men også forskellig fra den elektrokemiske halv-reaktion, der finder sted på en anden del af den bipolære elektrodeoverflade.

- 5 Således kan der fx på en fast elektrodeside (forside), som er lodret neddyppet i en elektrolyt, ske en anodisk opløsning (oxidation) af et metal, medens der på den anden side (bagside) sker reduktion af en forbindelse af det metal, der skal dannes; dette metal kan være forskelligt fra det metal, der opløses på den anden side (forsiden) af  
10 den bipolære elektrode. Sidstnævnte kaldes hjælpemetal.

Det er også muligt, at der i stedet for en anodisk opløsning af et metal på den pågældende side kan ske en oxidation og gasudvikling.

- Det er også muligt, at metalforbindingens reduktion kun er partiel, dvs. fx reduktion af et højere oxid (dioxid) til et lavere oxid (mono-oxid); i dette tilfælde vælges en elektrolyt, som med kemisk reaktion  
15 kan angribe den mere lavvalente forbindelse, som netop er dannet på elektrodeoverfladen.

Fra én til et hvilket som helst antal heterogene bipolære elektroder kan anbringes i serie med passende afstand mellem elektroderne.

- 20 Kredsløbet omfattende det elektrokemiske seriesystem kan sluttes ved at indføre en positiv terminal elektrode, opløselig eller uopløselig, dvs. ved hvilken der sker gasudvikling eller metalopløsning.

- Den negative terminale elektrode kan modtage elektroafsætningen af metallet, der kommer fra forbindelsen (fx oxidet), som er blevet  
25 reduceret på de negative sider af de heterogene bipolære elektroder. Den negative terminale elektrode kan også selv være sted for den katodiske opløsning af forbindelsen af det metal, der skal fremstilles.

- Når der arbejdes med hensigtsmæssigt udformede bipolære elektroder er det unødvendigt, at den negative terminale elektrode anbringes i  
30 lineær serie med alle andre elektroder.

Med den ovenfor angivne mekanisme opnås opløsning af en større mængde af forbindelsen med hensyn til den mængde metal, som vil blive afsat på den negative terminale elektrode.

5 Det er derfor nødvendigt, at der i elektrolysecellen indføres et elektroudvindingsystem bestående af én katode, på hvilken metal, der er opløst i overskud, kan afsættes, og én anode, fortrinsvis uopløselig, på hvilken der kan ske en oxidationsreaktion.

10 Elektroudvindingssystemet kan også installeres i celler, som er adskilt fra de celler, der indeholder de heterogene bipolære elektroder, forudsat at der er udveksling eller cirkulation af elektrolyt mellem de to typer celler.

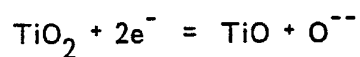
Elektroudvindingscellerne kan forbindes med en anden jævnstrømskraftkilde, så at de reguleres uafhængigt fra den strømtilførsel, der anvendes af cellerne indeholdende de heterogene bipolære elektroder.

- 15 Opfindelsen belyses i det følgende nærmere under henvisning til tegningen, på hvilken  
fig. 1 skematisk viser en udførelsesform for et anlæg til udøvelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen til elektroopløsning og elektroudvinding af titan ud fra titandioxid på kviksølv,  
20 fig. 2 skematisk viser en udførelsesform for et anlæg til udøvelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen til elektroudvinding af bly ud fra sulfider,  
fig. 3 et tværsnit langs III-III i fig. 4 af en elektrolysecelle, i hvilken der i overensstemmelse med den foreliggende opfindelse sker  
25 katodisk opløsning af en forbindelse, flydende eller gasformig, under anvendelse af et flydende metal med højere massefylde end massefylden af elektrolytten, samtidig med elektroudvinding af metallet,  
fig. 4 et tværsnit langs IV-IV i fig. 3,  
fig. 5 et tværsnit langs V-V i fig. 6 af en elektrolysecelle, hvori der  
30 i overensstemmelse med den foreliggende opfindelses principper sker katodisk opløsning af en flydende eller gasformig forbindelse af det metal, der skal fremstilles,

- fig. 6 et tværsnit langs VI-VI i fig. 5,  
 fig. 7 et tværsnit langs VII-VII i fig. 8, af en elektrolysecelle, hvori  
 der i overensstemmelse med den foreliggende opfindelse sker katodisk  
 opløsning af en fast forbindelse af det metal, der skal fremstilles,
- 5 fig. 8 et tværsnit langs VIII-VIII i fig. 7,  
 fig. 9 et tværsnit af en elektrolysecelle, hvori der i overensstemmelse  
 med den foreliggende opfindelses principper sker katodisk opløsning  
 af en fast forbindelse, når det flydende metal har en lavere massefylde  
 end elektrolyttens massefylde,
- 10 fig. 10 et tværsnit langs XII-XII i fig. 11 af en celle fremstillet af en  
 stak vandrette heterogene bipolære elektroder,  
 fig. 11 et tværsnit langs XIII-XIII af stakken i fig. 10,  
 fig. 12 et forenklet flowdiagram af et anlæg til udøvelse af fremgangs-  
 måden ifølge opfindelsen til fremstilling af elektrolytisk titan.
- 15 I det følgende omtales de heterogene bipolære elektroder også med  
 akronymet HBE.

I det skematiske diagram i fig. 1, som illustrerer elektroudvindingen  
 af titan på kviksølv, indføres metalforbindelsen, nemlig et dioxid,  
 kontinuerligt i cellen og bringes i kontakt med de katodiske sider 11  
 20 af HBE 12.

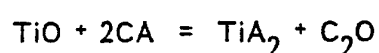
Den katodiske halv-reaktion er dioxidreduktion til lavere oxid, fx  
 monooxid, i overensstemmelse med reaktionsskemaet



25 hvorved forbruges den elektron, der frigøres, og som kommer fra de  
 anodiske sider 13 af HBE, hvorpå den anden halv-reaktion finder  
 sted.

De to dele af HBE er adskilt ved hjælp af en væg 14.

En elektrolyt CA 17 reagerer med monooxidet ved en kemisk reaktion,  
 der giver en metalforbindelse, som i sig selv er opløselig i elektrolyt-  
 30 ten, i overensstemmelse med en reaktion af typen:

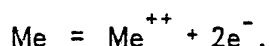


Den halv-reaktion, der finder sted på de anodiske sider 13 af HBE 12, kan være en hvilken som helst oxidation, som er forenelig med de materialer, som er til stede i elektrolytten.

5 Fx kan oxidationen af en mængde af metallet, som tidligere er fremstillet, bringes til at forløbe i overensstemmelse med reaktionen



eller af et andet metal (hjælpe-metal) i overensstemmelse med en reaktion af typen



10 Hjælpe-metallet, som i dette tilfælde er kviksølv, co-afsættes på den terminale katode 15 sammen med det metal, der skal fremstilles, og adskilles fra det. Den opløselige anode 16 udgøres af kviksølv.

Et par elektroder, katoden 18 og den uopløselige anode 19, anvendes til elektroudvinding af metaller, der opløses i overskud af HBE 12.

15 På elektroudvindingskatoden afsættes metaller med en sådan hastighed, at der opretholdes elektrolytisk drift med stationær tilstand (steady-state).

20 Til bedre illustration af en udførelsesform for opfindelsen til fremstilling af ikke-jernmetaller henvises til fig. 2, der viser elektroudvinding af bly.

Metalforbindelsen, i dette tilfælde sulfid, indføres kontinuerligt i cellen og bringes i kontakt med de katodiske dele 21 af HBE 22.

På den anodiske del 23 opløses kontinuerligt metallisk bly. Også HBE selv kan være af bly i smeltet tilstand.

25 Elektrolytten 27 kan være en vandig opløsning eller et smeltet salt, som danner opløselige blyforbindelser. I dette tilfælde sker der ikke reduktion af forbindelsen indeholdende det metal, der skal fremstilles.

I stedet for sker der elektrokemisk fremtvunget opløseliggørelse af forbindelsen med hurtig opløsningskinetik. Dette kan også anvendes ved den foreliggende opfindelse.

5 Et par elektroder, en katode 28 og en uopløselig anode 29, anvendes til elektroudvinding af metallet og af elementart svovl.

Ved elektroudvindingsanoden dannes almindeligvis det grundstof (eller den forbindelse), som oprindeligt udgjorde en del af råmaterialet indeholdende det metal, der skal fremstilles.

10 Når der arbejdes med metaloxider, vil der ske oxygenudvikling; når der er tale om chlorider, vil der udvikles chlor; når der er tale om sulfider, vil der dannes svovl, og analogt for andre forbindelser.

Når der vælges et egnet hjælpemetal, er det muligt at vinde det metal, der skal fremstilles, ved fraktioneret krystallisation.

15 Når der arbejdes med elektrolytter på basis af smeltet salt eller blandinger deraf, er det nyttigt som hjælpemetal at anvende et metal med lavt smeltepunkt; dette metal, i flydende tilstand, vil gøre det muligt at anvende en vandret geometrisk konfiguration for selve HBE'en.

20 Massefylden af det metal, der udgør elektroden, vil bestemme cellens geometri med elektroder ved bunden eller ved overfladen.

Eksempler på hjælpemetaller er alkalimetallerne og jordalkalimetallerne Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba og de lavtsmeltende metaller af grupperne IIB: Zn, Cd, Hg; IIIA: Al, Ga, In, Tl; IVA: Sn, Pb; VA: Sb, Bi.

25 Den ovennævnte vandrette konfiguration anvendes med fordel med vandige eller ikke-vandige opløsninger under anvendelse af amalgamer eller kvivksølvlegeringer som hjælpemetal til de heterogene bipolære elektroder.

Når der omvendt anvendes et hjælpemetal, som er fast ved arbejdsbetingelserne, er det muligt at sikre den elektriske forbindelse med metalforbindelsen ved at fremstille HBE'en ved at sprede og presse denne forbindelse som pasta på en gitterstruktur fremstillet med  
5 hjælpemetallet.

Det er nyttigt for det ovenfor beskrevne elektrokemiske system, at der overholdes en reguleret atmosfære, og specielt når der fremstilles reaktive metaller, er det nødvendigt, at der er en inert gas, fx argon eller helium, til stede på elektrolytten. Endvidere er det nyt-  
10 tigt med en gas med reducerende egenskaber, fx hydrogen.

Det er også nyttigt, at den anodereaktion, der sker på den positive terminale elektrode, på anodesiden af HBE'en og på anoden af elektrodvindingsystemet, hvis denne reaktion er en gasudvikling, lettes ved, at der over elektrolytten opretholdes et lavere tryk end atmosfæretryk, især et tryk mellem 1330 og 26.700 Pa.  
15

Som elektrolytter er det muligt at anvende et stort antal opløsninger, hvis essentielle egenskaber er at have evne til at opløse forbindelsen, indeholdende metallet eller metalloidet, der fremstilles ved reaktionerne enten på HBE'en eller med selve elektrolytten.

20 Således kan fx nogle af opløsningerne være fluorborsyre, sulphamsyre og methylsulfonylsyre, enten for sig eller i blanding, enten som vandfrie smeltede salte eller i vandige opløsninger; eller organiske opløsningsmidler: acetonitril, butyrolacton, dimethylformamid, dimethylsulfoxid, ethylencarbonat, ethylether, methylformiat, nitromethan,  
25 propylencarbonat, tetrabutylammoniumiodid.

Som elektrolytter baseret på smeltede salte kan anvendes chlorider og fluorider af følgende alkalimetaller og jordalkalimetaller: Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, enten rene eller i blandinger med et smeltepunkt på ikke over 825°C. Nogle af de anvendelige elektrolysebade er anført i tabel I, II og III sammen med den gennemsnitstemperatur,  
30 ved hvilken elektrolysen udføres.

Tabel I

	LiCl %	NaCl %	KCl %	CsCl %	MgCl <sub>2</sub> %	CaCl <sub>2</sub> %	SrCl <sub>2</sub> %	BaCl <sub>2</sub> %	T °C
5		100							800
	55-60		45-40						475-575
		27-98					73-2		650-800
		66			34				750
		85-98						15-2	750-800
10		30-50				70-50			700-750
		50	50						750
			54					46	825
					40	60			825
			67			33			700
15		37				47		16	540
		24	41					35	650
	40-70	0-20	25-55						450-600
		20	20			60			725
		45	5		23	11		16	550
20				100					750
			52	48					730

Tabel II

	LiF %	NaF %	KF %	MgF <sub>2</sub> %	CaF <sub>2</sub> %	SrF <sub>2</sub> %	BaF <sub>2</sub> %	T °C
25								
	46,5	11,5	42,0					650
	52		48					700
	50	50						725
30	36	39		2	23			570
	45	10	40			5		670
	47	46					7	730

Tabel III

	LiCl %	NaCl %	KCl %	CsCl %	LiF %	NaF %	KF %	CsF %	T °C
5		97					3		800
	39	5	51				5		780
			50				50		750
				72				28	700
				91			9		725
10		8			46	46			750
		35	47	14			4		715

Til fremstilling af metaller såsom titan, zirkonium, hafnium, tantal, niobium, vanadium, chrom, molybden, wolfram, mangan er aluminiumdioxid og aluminiumtetrachlorid, zirconiumdioxid og -tetrachlorid meget stabile stoffer under en lang række betingelser. I henhold til den foreliggende opfindelse udføres den elektrokemiske reduktion af forbindelsen, idet der samtidig udnyttes det kemiske angreb af elektrolytten; dette er en af fordelene ved det således udformede HBE-seriesystem, fordi det tillader katodisk opløsning af forbindelserne på de katodiske sider af HBE'en og samtidig udvinding af afsætningen på den terminale katode og på katoderne i elektroudvindingsystemet.

Som det fremgår af de følgende eksempler, er der ved anvendelse af titantetrachlorid som råmateriale ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen udvundet et titanmetal med høj renhed, over 99,9%, med lavt oxygenindhold, mindre end 200 ppm, ved en kontinuerlig fremgangsmåde med høj energieffektivitet.

I tilfælde af metaller, som producerer dendritiske afsætninger, kan det være fordelagtigt at anvende en terminal katode med en overflade, der er meget større (ca. 10 gange) end overfladen af HBE'en, så at der opnås lave strømtætheder.

Endvidere vil der ved anvendelse af energitilførelssystemer, som afgiver pulserende jævnstrøm, fremmes dannelse af faste katoder med meget lav saltudtrækning.

5 Energitilførelssystemer, der leverer periodisk reverseret strøm med cyclisk dødtid, fremmer dannelsen af bløde afsætninger.

Både HBE-celler og udvindingsceller kan knyttes til samme jævnstrømskilde. Det har imidlertid vist sig at være vigtigt til den praktiske udnyttelse, at tilførelsen af jævnstrøm til HBE-cellen er adskilt fra tilførelsen af jævnstrøm til metaludvindingselektroderne. Af denne grund foretrækkes det at anvende to forskellige ensrettere.

10 En meget vigtig udnyttelse af den foreliggende opfindelse er direkte opløsning af metalmalm og samtidig elektroudvinding af de rene metaller.

15 Især oxid, sulfater, sulfider, chlorider og fluorider er blevet behandlet, og de respektive metaller er blevet fremstillet.

Under udnyttelse af den foreliggende opfindelse er det muligt at opnå en kontinuerlig fremstilling af metallet ud fra forbindelser af metallet, idet der opnås meget høj renhed af det fremstillede metal.

20 Det industrielle anlæg, der anvendes til produktionen, kan let automatiseres.

I fig.3 illustreres en typisk celle til anvendelse i overensstemmelse med den foreliggende opfindelse.

25 Cellen 300 omfatter en beholder 310 af blødt stål indeholdende fire beholdere 320, 321, 322 og 323 fremstillet af siliciumholdigt ildfast materiale, som er anbragt på bunden.

De centrale beholdere 321 og 322 er kvadratiske, medens sidebeholderne 320 og 323 er rektangulære med dimensioner, som er det halve af de centrale beholdere.

De centrale beholdere 321 og 322 har en rende 325, som tillader indsætning af en lodret væg 330, også fremstillet af siliciumholdigt ildfast materiale, som holdes på plads ved hjælp af de forskellige af blødt stål fremstillede låg 340, der dækker beholderen 310.

- 5 Hver af disse vægge 330 har to rektangulære åbninger 331 og 332, den ene i midtdelen (332) i væggene og den anden (331) i den nedre del, der sidder inde i beholderne 321 og 322.

Beholderne 320, 321, 322 og 323 er fyldt med smeltet metal 350, som har en højere massefylde end massefylden af elektrolytten 360.

- 10 Beholderen 310 er fyldt med elektrolyt 360 mindst op til den nederste kant af åbningerne 332 i væggene 330.

Over sidebeholderen 320 indføres en udgangsplade af titan, som forbindes til ensretterens negative terminal. På denne plade sker der samtidig afsætning af flydende metal og fast titan.

- 15 Det flydende metal drypper ned i beholderen 320, hvorfra det ved hjælp af et rør 351 og en pumpe 355 overføres til det indre af de andre beholdere 321, 322 og 323 gennem metalrør 357 og 358, som er belagt med ildfast materiale til sikring af elektrisk isolering.

- 20 Den flygtige forbindelse af det reaktive metal, der skal fremstilles, hvilket i tilfælde af titan er tetrachloridet, tilføres ved hjælp af blødt stål-rør 375, som foruden er ombøjede og forsynet med små huller til fordeling af forbindelsen inde i beholderne 321 og 322, som er fyldt med smeltet metal 350.

- 25 Over beholderne 321 og 322, i hvilke den gasformige forbindelse indblæses, anvendes rørene 377 til recirkulation af de gasser, som ikke er fuldstændig omsat, og som således bobler ud af elektrolytten.

Det yderste rør 358, der anvendes til at tilføre det flydende metal, er fremstillet af grafit og belagt med ildfast materiale til elektrisk isolation på kun den del af rørets længde, som fører gennem elektrolytle-

gemet; dette rør 358 er forbundet til ensretterens positive terminal og er neddyppet i beholderen 323, som er fyldt med flydende metal 350, så at der opnås en egnet elektrisk forbindelse med selve metallet.

5 Cirkulationen af elektrolytten 360, der går ind i og ud fra cellen, sker ved hjælp af rør 365 og 366.

Over lågene 340 i cellen 300 er skematisk afbildet et egnet apparat til fødnings 375 og fordeling af den gasformige forbindelse og recirkulation 378 af de gasser, der kommer ud af cellen, og det flydende metal 350.

10 Under stationære forhold (ved steady-state) tilvejebringes opvarmningen af cellen 300 ved elektrolysestrøm ved Joule-effekt. Ved opstarten sænkes grafit elektroder (ikke vist) ned i cellen gennem åbninger i lågene og tilføres vekselstrøm til opvarmning og smeltning af elektrolytten 360.

15 Fig. 5 viser skematisk et tværsnit af en elektrolysecelle 500, i hvilken der kun sker den katodiske opløsning af metalforbindelsen; dvs. at der hverken sker samtidig elektroafsætning af det metal, der skal fremstilles, eller reduktion af hjælpemetallet.

Inde i beholderne 520, 521 og 522 føres der analogt med fig. 3 til  
20 HBE'en gennem rør 574 og 575 den væskeformige eller gasformige forbindelse, der skal reduceres, og hjælpemetallet 550 gennem rør 557 og 558. Åbningerne 532 i væggene 530 ligger nær lågene 540, over niveauet for elektrolytten 560, hvilket har til formål at cirkulere atmosfæren i de enkelte afdelinger, medens cirkulationen af elektrolytten 560, der kommer ind og går ud gennem cellen, sker gennem rør  
25 565 og 566.

I fig. 7 vises skematisk et tværsnit af en elektrolysecelle 700 til katodisk opløsning af faste metalforbindelser, i hvilken celle funktionen af det flydende hjælpemetal 750 kun er at virke som elektronisk  
30 leder; den anodiske reaktion omfatter en del af det metal, der tidligere er produceret, f.eks. metallisk titan i form af dendritter, pulver

eller metalfragmenter, herunder affaldsmetal, som tilføres i cellen kontinuerligt gennem fødesystemet 752 og rør 757.

Metalforbindelsen indføres på de katodiske sider af HBE'n med en inert gasstrøm 776 gennem rør 775.

- 5 Rørene 765 og 766 tillader cirkulation af elektrolytten 760, der kommer ind og går ud af cellen 700.

Den elektriske strøm føres til cellen ved hjælp af grafitstænger 791 og 792, som er belagt med ildfast materiale, så at de er elektrisk isoleret mod at være i kontakt med elektrolytten.

- 10 Fig. 9 viser skematisk et tværsnit af en elektrolysecelle 900 til katodisk opløsning af faste forbindelser, f.eks. titandioxid, hvor der som hjælpemetal 950 anvendes et metal, som er lettere end elektrolytten 960, og som således flyder på elektrolytten; dette hjælpemetal er også lettere end metalforbindelsen.
- 15 En beholder 910, fremstillet af blødt stål, hvor der anvendes en elektrolyt, som er sammensat af fluorider, er fuldstændigt foret med ildfast materiale 915, der modstår elektrolyttens korrosive indvirkning.

- 20 Beholderen er inddelt i sektioner ved hjælp af ildfaste vægge 930 og 931, hvor væggen 930 har en åbning 932 i deres nedre del, som muliggør ionledning af elektrolytten 960, og væggen 931 har en anden åbning i den øvre del 933, så at den elektroniske ledning i hjælpemetallet 950, som flyder over elektrolytten 960, kan udnyttes.

- 25 Titandioxid tilføres fra et niveau over det flydende metal 950 ved hjælp af føderør 975 til katodezonerne på HBE'en.

Over cellen (ikke vist) er anbragt et distributionssystem til tilførsel af den faste forbindelse med en inert gasstrøm og til tilførsel af det flydende metal.

Det flydende metal tilføres ved hjælp af rør 957.

Rør 965 tillader cirkulation af elektrolytten, som kommer ind og går ud af cellen 900, da det i denne udførelsesform er foretrukket ikke at anvende væggene 931 med elektrolytåbningerne.

- 5 I fig. 10 vises en geometrisk konfiguration af en HBE til en elektrolysecelle 1200. HBE'en er sammensat af en stak af runde beholdere; disse beholdere er fremstillet af grafit i form af et fad 1220, der er fremstillet på en sådan måde, at randdele 1230, der er fremstillet af ildfast materiale, kan anbringes omkring fadets kant.
- 10 De ildfaste materialer er elektriske isolatorer og tjener også som afstandsholdere for HBE'en.

Det flydende metal 1250 holdes i grafitfadet 1220 på den øvre side af beholderen. Den katodiske reduktion og opløsning af forbindelsen sker ved bunden 1280 af beholderen; forbindelsen i gasform eller i flydende form tilføres med uafhængige rør 1274 til hver HBE; rør 1257  
15 tilfører flydende metal til beholderne. Strømmen af elektrolyt 1260 kommer ind i cellen gennem røret 1265 og går ud af cellen gennem røret 1266.

I fig. 12 er skematisk vist et simplificeret flowdiagram for materiale  
20 og energi til et industrielt anlæg til fremstilling af elektrolytisk titan, som anvender flydende metal og titantetrachlorid som råmateriale.

Anlægget består i det væsentlige af:

En opløsningscelle "D", af den type, der er vist i fig. 5, hvor til  
25 dampform overført og overopvarmet  $TiCl_4$  tilføres ved driftstemperaturen, og  
elektrolytcellen "E", i hvilken der sker en samtidig afsætning af titan og hjælpemetal under udvikling af gasformigt chlor.

Opløsningscellen har til formål katodisk at reducere  $Ti(IV)$  til  $Ti(II)$ , som er opløseligt, medens anodereaktionen involverer hjælpemetallet; i

ekstraktionscellen sker der katodisk sam-afsætning af de to metaller, fast Ti og flydende hjælpemetal.

På tegningen viser de kontinuerlige linjer materialestrøm, medens de punkterede linjer viser energistrøm.

5 Symbolerne har følgende betydning:

EVS betegner energi til overføring af  $\text{TiCl}_4$  til dampform og overophedning af samme

ED betegner energi til elektrolyse i opløsningscellerne

EE betegner energi til elektrolyse i udvindingscellerne

10 EP betegner energi til hjælpeudstyr og varmetab

l betegner væske

v betegner dampfase

Me betegner flydende hjælpemetal

e betegner elektrolyt

15 VS betegner fordamper og overopheder

D betegner elektrolytisk opløsningscelle

E betegner elektroudvindingscelle.

Der sker tre materialestrømninger mellem de to celler; disse er: elektrolytstrømning fra celle D til celle E, returstrømning fra E til D  
20 og hjælpemetalstrømning fra celle E til celle D.

Med en elektrolytstrøm mellem de to celler på ca. 3 cellerumfang pr. time holdes forskellen i titankoncentration mellem den indgående og den udgående elektrolyt på 10 - 15%.

Det producerede chlor genindvindes.

25 Alle operationerne udføres fortrinsvis under kontrolleret atmosfære, hvor partialtrykkene af oxygen, nitrogen og vanddamp holdes på de laveste praktisk opnåelige værdier; anlægget er således bygget i et kammer, som er isoleret fra den omgivende atmosfære.

## EKSEMPEL 1

Kontinuerlig fremstilling af elektrolytisk titan i et anlæg i henhold til flowdiagrammet i fig. 12 ved hjælp af den opløsningselektrolysecelle, som er vist i fig. 5, under anvendelse af titantetrachlorid som råmateriale og bly som hjælpemetal.

## Driftsdata:

- Titanproduktion : 4,16 kg/time  
 Tetrachloridtilførsel: 16,65 kg/time  
 Elektrolyttilførsel: 610 kg/time
- 10 Elektrolytmiddeltemperatur: 775°C  
 Elektrolytkemi, afgang fra opløsningscellen (vægtprocent):  
 NaCl 69,9%  
 $TiCl_x$  26,0% (Ti 10,5%)  
 $PbCl_2$  4,1%
- 15 Gennemsnitlig valens af titan: 2,05  
 Opløsningscelle:  
 Spænding 2,2 V  
 Strøm 1618 A  
 Udvindingscelle:
- 20 Spænding 4,5 V  
 Strømstyrke 10354 A

## EKSEMPEL 2

Kontinuerlig fremstilling af elektrolytisk titan i et anlæg i henhold til flowdiagrammet i fig. 12 ved hjælp af den opløsningscelle, som er vist i fig. 9, under anvendelse af titandioxid som råmateriale ( $TiO_2$ -indhold  $\geq 98\%$ ) og en lithium-natriumlegering som flydende hjælpemetal.

## Driftsdata:

- Titanproduktion: 3,13 kg/time  
 Dioxidtilførselshastighed: 5,44 kg/time
- 30 Elektrolytstrømningshastighed: 1130 kg/time

Elektrolytmiddeltemperatur: 725°C

Elektrolytkemi: afgang fra opløsningscellen (vægtprocent):

Opløseligt titan (som  $Ti^{+++}$ ): 2,3%

Lithium- og natriumfluorider (50% eutektiske)

5 Opløsningscelle:

Spænding: 2,9 V

Strømstyrke: 649 A

Udvindingscelle:

Spænding: 5,0 V

10 Strømstyrke: 7790 A.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan anvendes til fremstilling af metalloider såsom bor, svovl, arsen, antimon eller silicium og af metaller såsom bly, kobber, tin, zink, titan, zirkonium, hafnium, tantal, niobium, vanadium, chrom, molybden, wolfram, mangan, aluminium, jern, kobolt, nikkel, bismuth, cadmium, beryllium, sjældne jordmetaller og overgangsmetaller ligesom af ferrolegeringer såsom ferromangan, ferrovanadium, ferrosilicium og ferrochrom.

#### PATENTKRAV

1. Fremgangsmåde til fremstilling af metal eller metalloid ud fra en forbindelse deraf ved brug af en elektrolysecelle omfattende en anode, en katode og en flydende elektrolyt, der strækker sig fra anoden til katoden, ved hvilken fremgangsmåde forbindelsen opløses i elektrolytten ved direkte katodisk reduktion i elektron-ledende kontakt med katoden,

25 k e n d e t e g n e t ved følgende trin:

a) en serie af bipolære elektroder dannet af respektive ledere af et hjælpemetal eller en hjælpemetalblanding i fast eller flydende tilstand, hver leder omfattende en anodisk del og en katodisk del, tilvejrbringes i cellen.

30 b) forbindelsen, der skal opløses, ledes til cellen og bringes i elektronisk kontakt med den katodiske del af hver af lederne, idet en

- elektrisk strøm går gennem cellen, hvorved der samtidigt sker direkte katodisk reduktion af metal eller metalloid af forbindelsen på de katodiske dele, og metalioner ledes ind i elektrolytten fra den anodiske del af hver leder; og
- 5 c) elektrolytten cirkuleres i et lukket kredsløb, der omfatter cellen og en elektroudvindende celle, og metallet eller metalloidet, der skal fremstilles, separeres elektrolyttisk fra elektrolytten i den sidstnævnte celle.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1,  
10 k e n d e t e g n e t ved, at hjælpemetallet i hver leder er forskelligt fra det metal, der skal fremstilles.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1,  
k e n d e t e g n e t ved, at hjælpemetallet eller hjælpemetalblandingen i hver leder består af eller omfatter det samme metal som det,  
15 der skal fremstilles.
4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, 2 eller 3,  
k e n d e t e g n e t ved, at lederen er et forråd af hjælpemetallet eller hjælpemetalblandingen, der er tungere eller lettere end elektrolytten.
- 20 5. Fremgangsmåde ifølge krav 4,  
k e n d e t e g n e t ved, at
- a) elektrolyttens temperatur er lavere end smeltepunktet af metallet eller metalloidet, der skal fremstilles og
- b) det sidstnævnte metal eller metalloid udskilles i elektroudvindingscellen som en fast afsætning sammen med en mængde af hjælpemetallet  
25 i flydende tilstand, og det på denne måde udskilte hjælpemetal opsamles i flydende tilstand og recirkuleres til et forråd i elektrolysecellen.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 5,  
k e n d e t e g n e t ved, at elektrolytten er et smeltet saltbad ved forhøjet temperatur, og at hjælpemetallet eller hjælpemetalblandingen er i smeltet tilstand ved denne temperatur.
- 5 7. Fremgangsmåde ifølge krav 5 eller 6,  
k e n d e t e g n e t ved, at en mængde af metallet eller metalloidet, der skal fremstilles, afsættes i fast tilstand på katoden i elektrolysecellen sammen med en mængde af hjælpemetallet i flydende tilstand, og at det således udskilte hjælpemetal opsamles i flydende tilstand og danner et forråd tilknyttet katoden, fra hvilket det recirkuleres til et af de bipolære forråd.
- 10 8. Fremgangsmåde ifølge krav 7,  
k e n d e t e g n e t ved, at det nævnte forråd udgør katoden og forbindelsen, der skal opløses, også ledes til dette forråd, hvorved  
15 forbindelsen opløses katodisk.
9. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-5,  
k e n d e t e g n e t ved, at elektrolytten er en vandig opløsning.
10. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-8,  
k e n d e t e g n e t ved, at forbindelsen, der skal opløses, er  
20 titantetrachlorid, og at hjælpemetallet er bly.
11. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-8,  
k e n d e t e g n e t ved, at den uopløselige forbindelse er titandioxid, og hjælpemetalblandingen er en lithium-/natriumlegering.
12. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1 til 5,  
25 k e n d e t e g n e t ved, at elektrolytten er en ikke-vandig opløsning.
13. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-8,  
k e n d e t e g n e t ved, at forbindelsen, der skal opløses, er titantetrachlorid.

14. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-8, k e n d e t e g n e t ved, at forbindelsen, der skal opløses, er zirkoniumtetrachlorid.
15. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-8, k e n d e t e g n e t ved, at forbindelsen, der skal opløses, er titandioxid.
16. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-8, k e n d e t e g n e t ved, at forbindelsen, der skal opløses, er zirkoniumdioxid.
- 10 17. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-8, k e n d e t e g n e t ved, at metallet eller metalloidet, der skal fremstilles, er bor, svovl, arsen, antimon eller silicium.
18. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-8 til fremstilling af metaller såsom bly, kobber, tin, zink.
- 15 19. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-8 til fremstilling af metaller såsom titan, zirkonium, hafnium, tantal, niobium, vanadium, chrom, molybden, wolfram, mangan og aluminium.
- 20 20. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-8 til fremstilling af jern, kobolt og nikkel og ferrolegeringer såsom ferromangan, ferrovanadium, ferrosilicium og ferrochrom.
21. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-8 til fremstilling af metaller såsom bismuth, cadmium, beryllium og sjældne jordarters metaller.
22. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1 til 8, i hvilken de heterogene bipolære elektroder er faste og er fremstillet som en struktur dannet af hjælpemetallet, hvorpå der er udspreddt og påpresset en pasta af forbindelsen af det metal, der skal fremstilles.
- 25

23. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-8 til fremstilling af overgangsmetaller.

FIG. 1

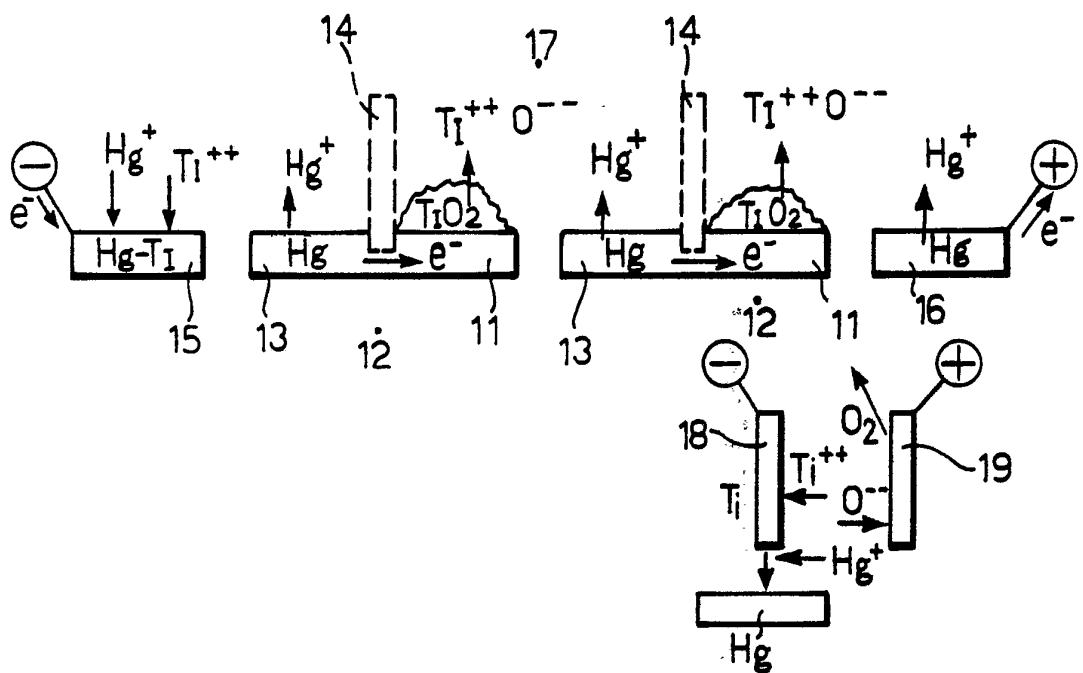


FIG. 2

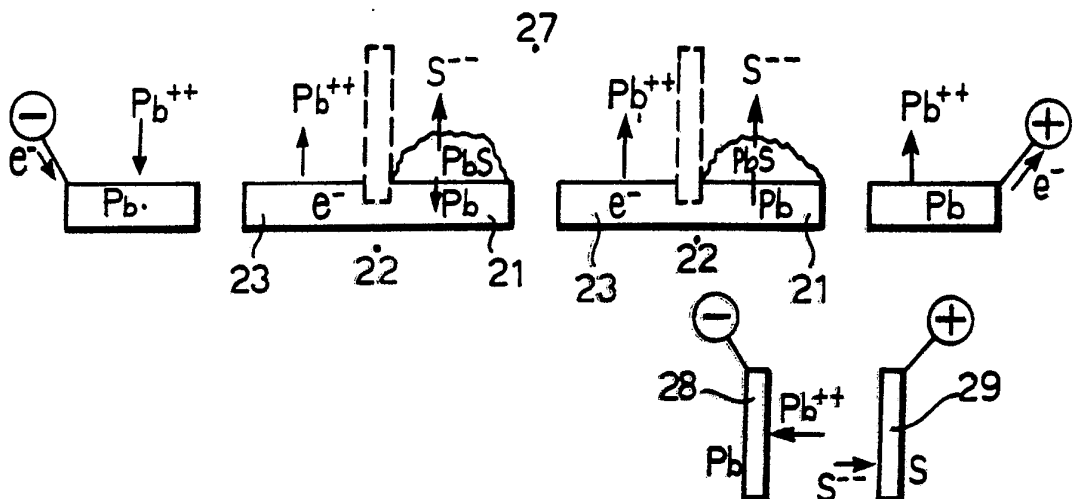


FIG. 3

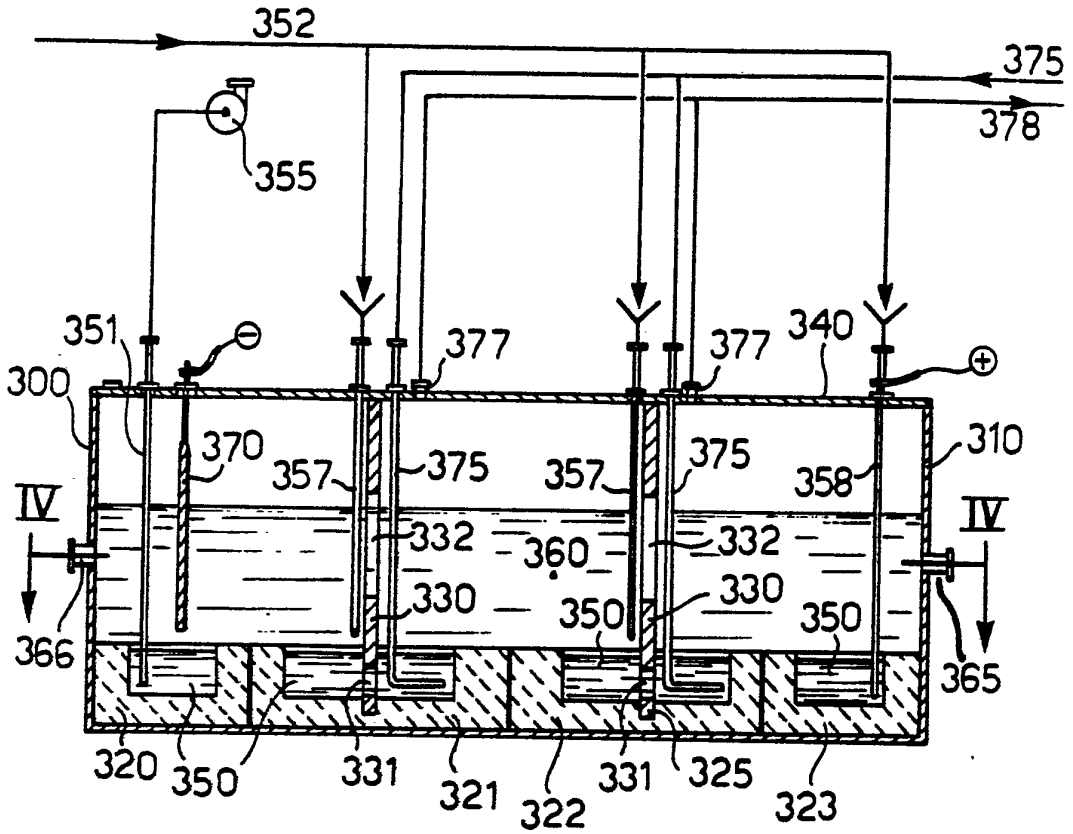


FIG. 4

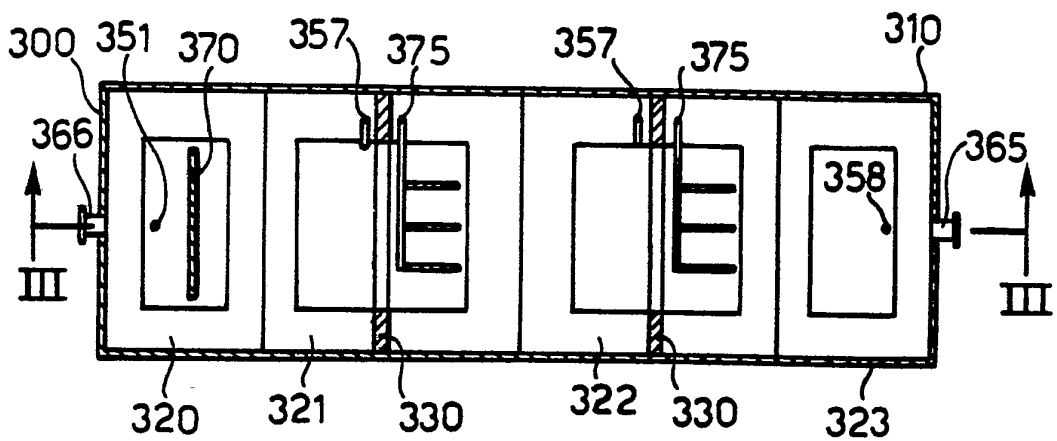


FIG. 5

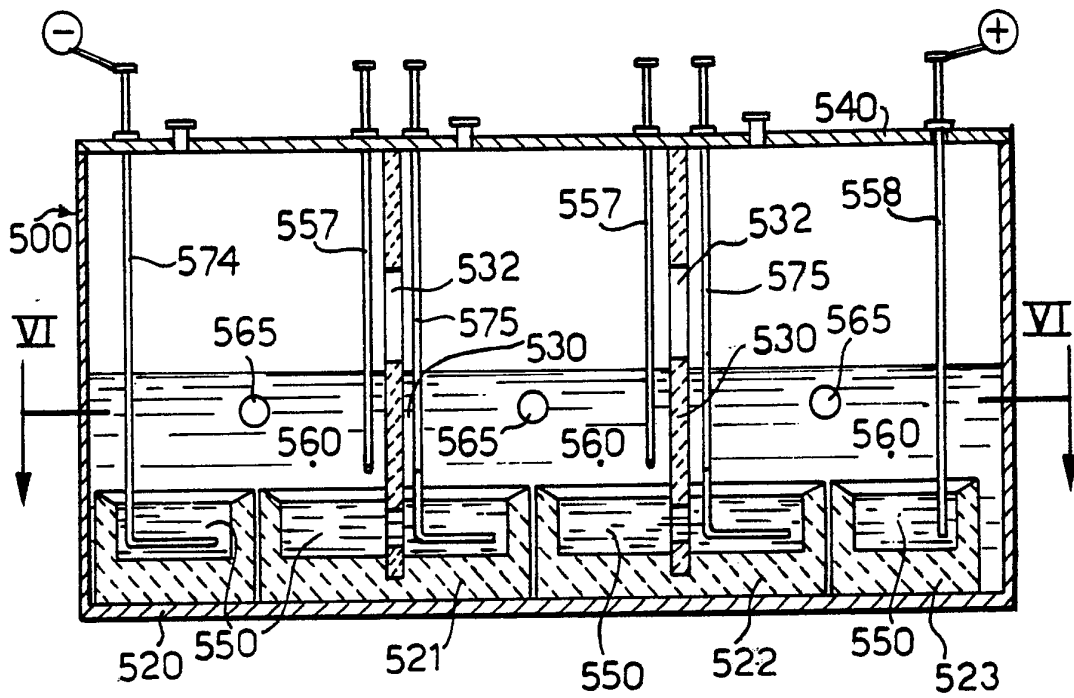


FIG. 6

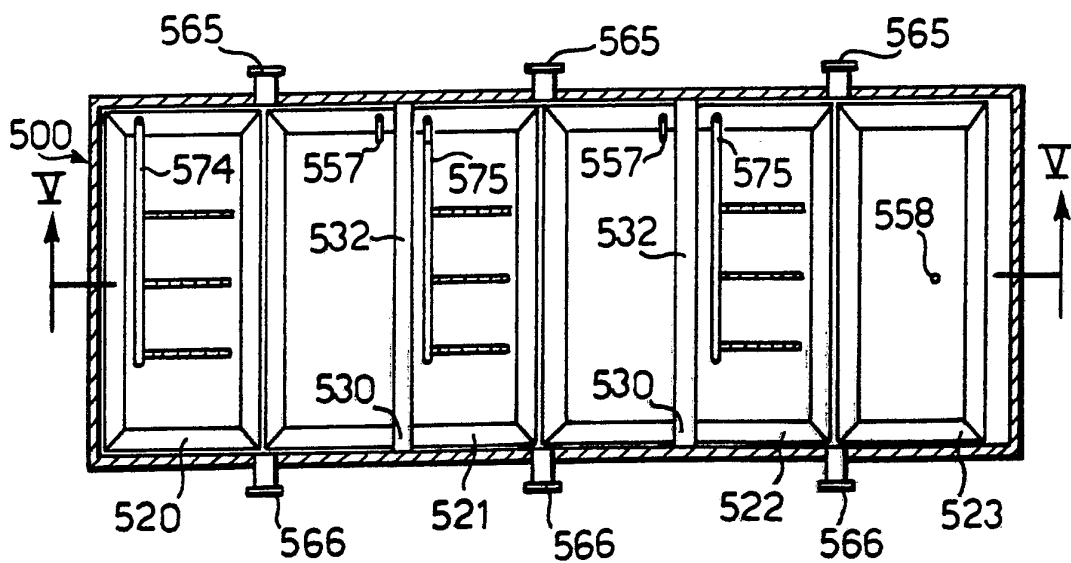


FIG. 7

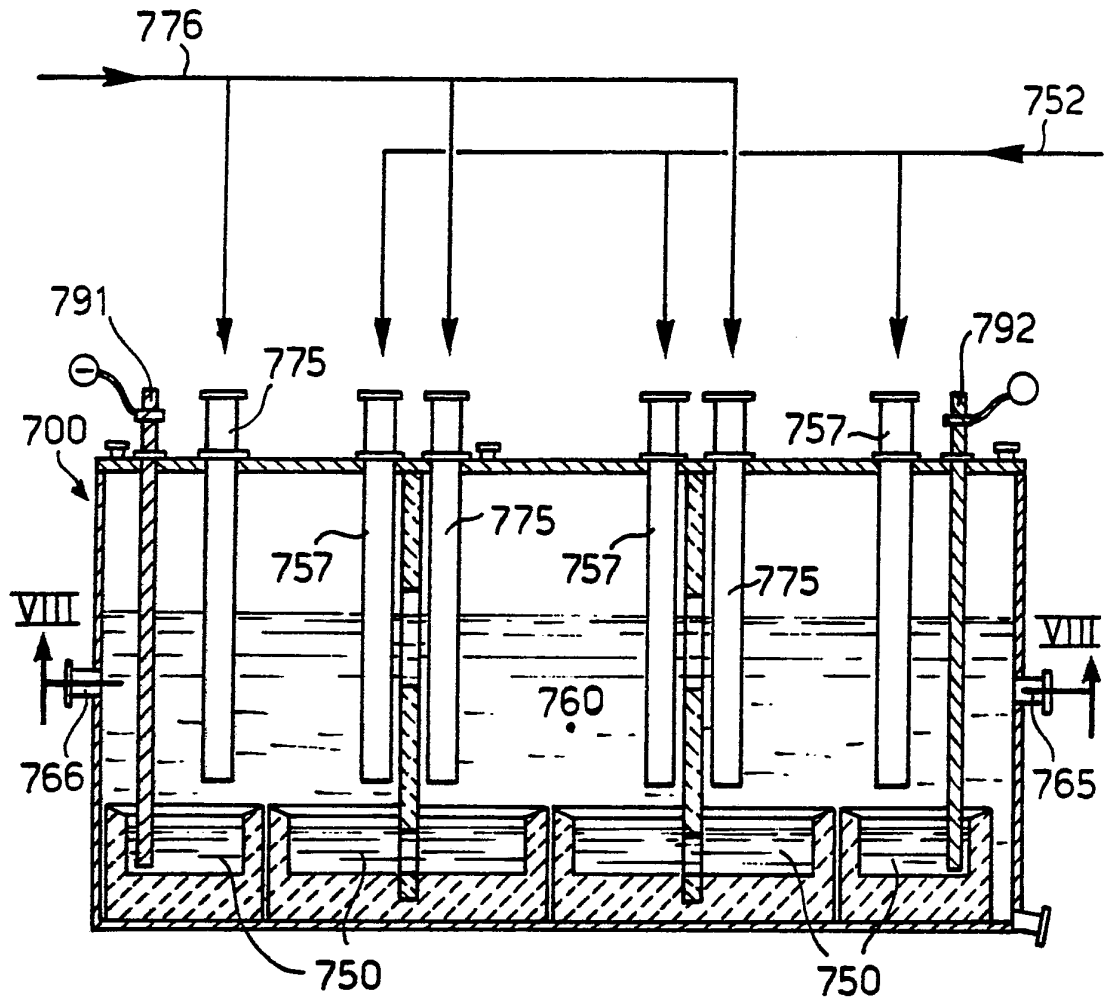


FIG. 8

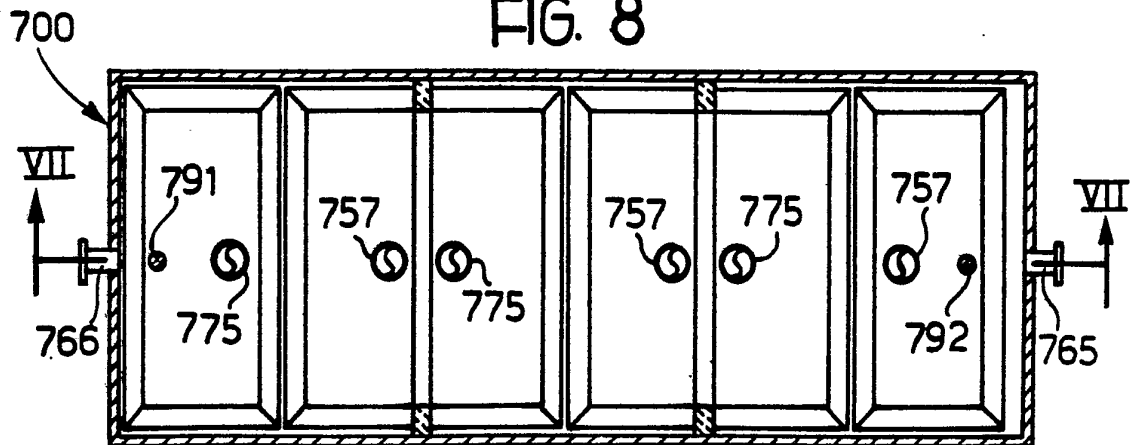


FIG. 10

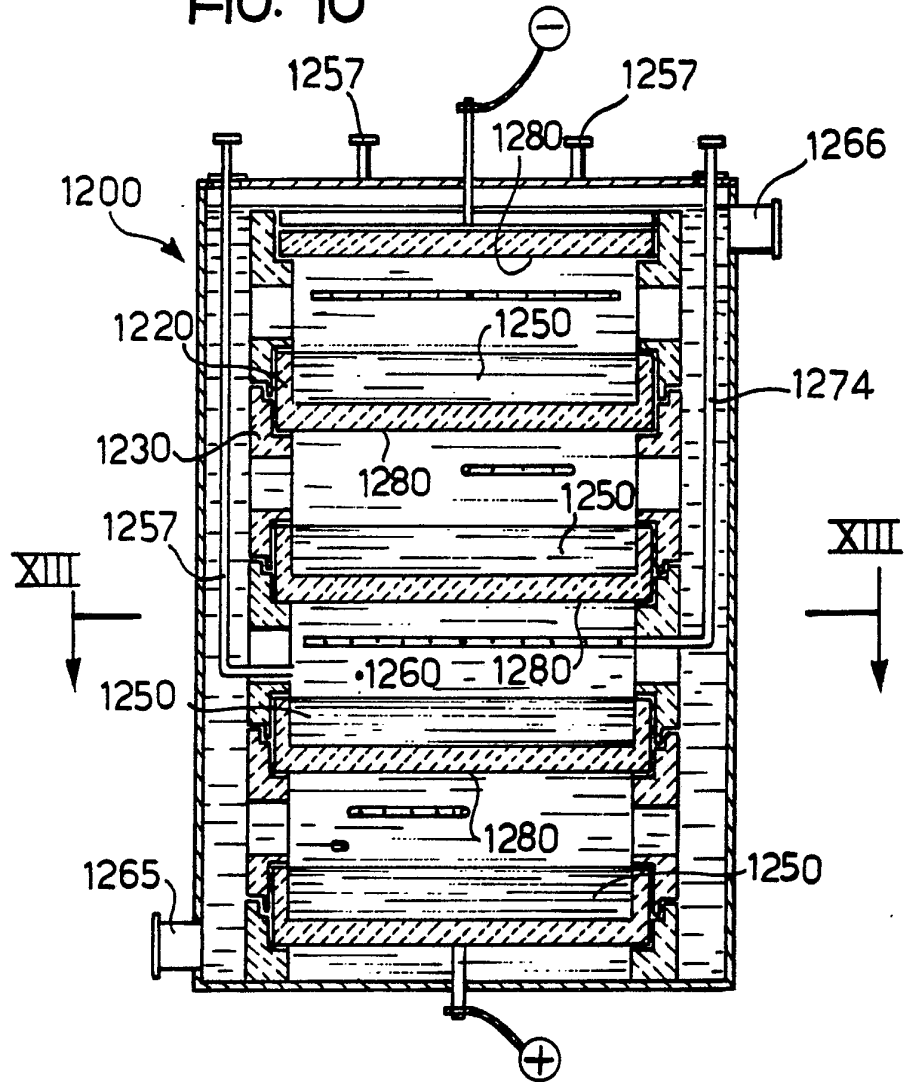


FIG. 11

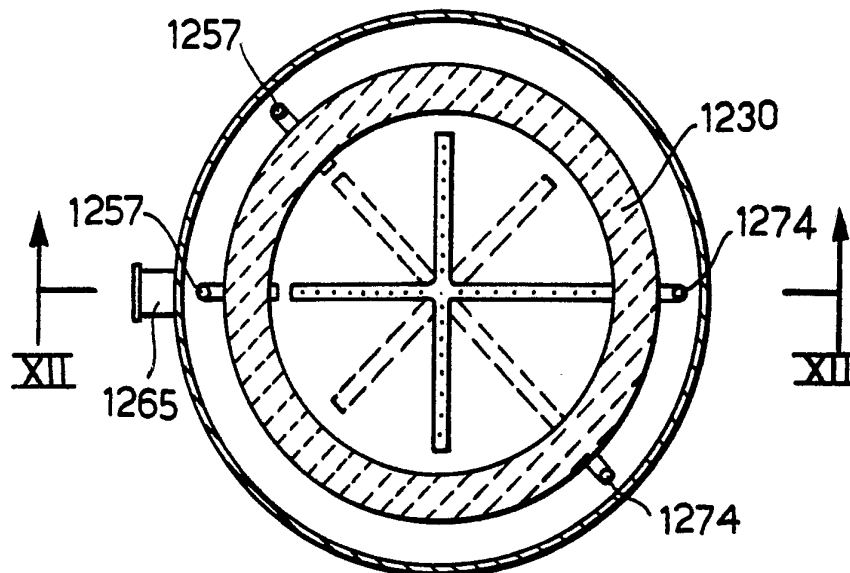


FIG. 9

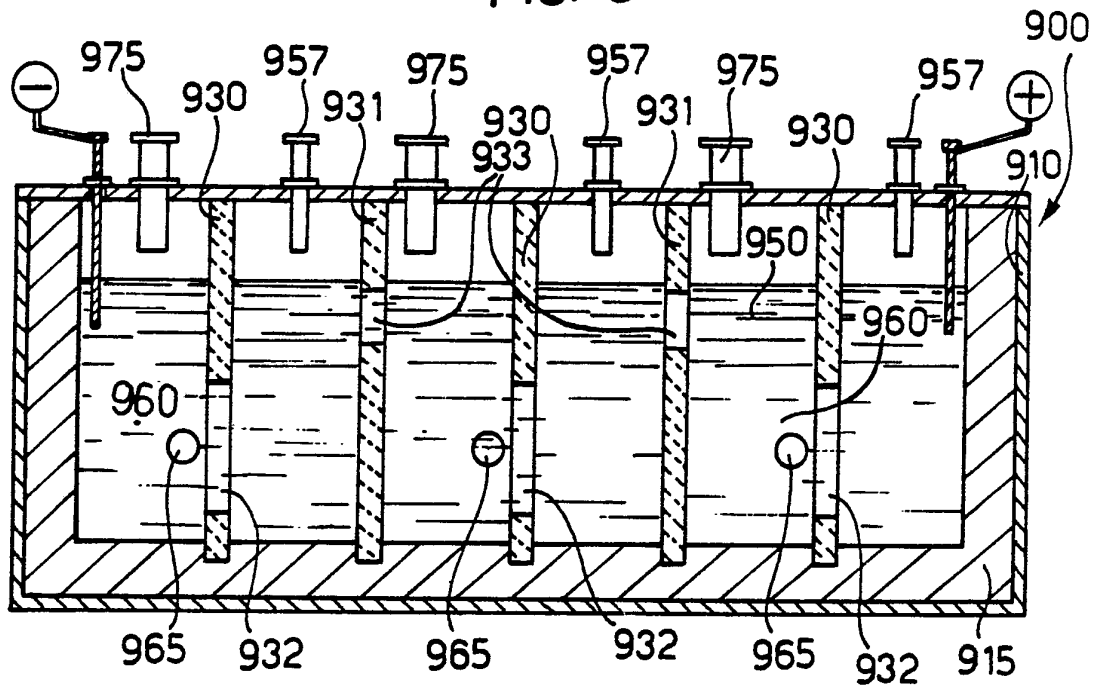


FIG. 12

