



* B R P I 1 0 1 0 5 7 3 B 1 *

República Federativa do Brasil

Ministério do Desenvolvimento, Indústria,
Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 1010573-5 B1

(22) Data do Depósito: 12/05/2010

(45) Data de Concessão: 30/04/2024

(54) Título: APARELHO E MÉTODO PARA REDUÇÃO DE UMA MATÉRIA-PRIMA SÓLIDA

(51) Int.Cl.: C25C 7/00.

(30) Prioridade Unionista: 12/05/2009 GB 0908152.2; 12/05/2009 GB 0908151.4.

(73) Titular(es): METALYSIS LIMITED.

(72) Inventor(es): PETER G. DUDLEY; ALLEN RICHARD WRIGHT.

(86) Pedido PCT: PCT GB2010000954 de 12/05/2010

(87) Publicação PCT: WO 2010/130995 de 18/11/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 11/11/2011

(57) Resumo: APARELHO E MÉTODO PARA REDUÇÃO DE UMA MATÉRIA-PRIMA SÓLIDA. A presente invenção refere-se a um método para reduzir uma matéria-prima sólida (110), tal como um composto metálico sólido, a matéria prima é disposta sobre superfícies superiores de elementos (60, 80, 81) em uma pilha de células bipolares contidas de um alojamento (25). Um eletrólito de sal fundido é circulado através do alojamento de modo que este contacte os elementos da pilha bipolar e da matéria-prima. Um potencial é aplicado nos eletrodos de terminal (50, 60) da pilha bipolar de modo que as superfícies superiores dos elementos tornem-se catódicas e as superfícies inferiores dos elementos tornem-se anódicas. O potencial aplicado é suficiente para causar a redução da matéria-prima. A invenção também provê um aparelho para implementar o método.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para
"APARELHO E MÉTODO PARA REDUÇÃO DE UMA MATÉRIA-PRIMA SÓLIDA".

[001] A presente invenção refere-se a um aparelho e método para a redução de uma matéria-prima sólida, especificamente para produção de metal por redução eletrolítica de uma matéria-prima sólida.

ANTECEDENTES

[002] A presente invenção refere-se à redução de matéria-prima sólida que compreende compostos metálicos, tais como óxidos metálicos, para formar produtos. Como são conhecidos da técnica anterior, tais processos podem ser utilizados, por exemplo, para reduzir compostos metálicos ou compostos semimetálicos para metais, semimetais ou compostos parcialmente reduzidos, ou para reduzir misturas de compostos metálicos para formar ligas. De modo a evitar repetição, o termo metal será utilizado neste documento para abranger tais produtos, tal como metais, semimetais, ligas, produtos intermetálicos ou parcialmente reduzidos.

[003] Em anos recentes houve um grande interesse na produção direta de metal por redução de uma matéria-prima sólida, por exemplo, uma matéria-prima de óxido metálico sólido. Tal processo de redução é o processo de eletrodecomposição Cambridge FFC (como descrito na WO 99/64638). No método de FFC um composto sólido, por exemplo, um óxido metálico sólido, é disposto em contato com um catodo dentro de uma célula eletrolítica que compreende um sal fundido. Um potencial é aplicado entre o catodo e um anodo da célula de modo que o composto sólido é reduzido. No processo de FFC o potencial que reduz o composto sólido é mais baixo do que um potencial de deposição para um cátion do sal fundido. Por exemplo, se o sal fundido for o cloreto de cálcio então o potencial de catodo no qual o composto sólido é reduzido é mais baixo do que um potencial de deposição para depositar o cálcio

do sal.

[004] Outros processos de redução para reduzir uma matéria-prima na forma de compostos metálicos sólidos catodicamente conectados foram propostos, tal como o processo Polar descrito na WO 03/076690 e o processo descrito na WO 03/048399.

[005] As implementações convencionais do FFC e de outros processos de redução eletrolíticos tipicamente envolvem a produção de uma matéria-prima na forma de um pré-formado ou um precursor fabricado de um pó do composto sólido a ser reduzido. Este pré-formado é então meticulosamente acoplado a um catodo para permitir que a redução aconteça. Uma vez que um número de pré-formados tenha sido acoplado ao catodo, então o catodo pode ser baixado para dentro do sal fundido e os pré-formados podem ser reduzidos. Pode ser muito trabalhoso produzir os pré-formados e então prendê-los no catodo. Apesar desta metodologia funcionar bem em uma escala de laboratório, esta não se presta para a produção em massa de metal em uma escala industrial.

[006] É um objetivo da invenção prover um aparelho e método mais adequado para a redução de uma matéria-prima sólida em escalas industriais.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[007] A invenção provê um método e a aparelho como definido pelas reivindicações independentes anexas, às quais referência deve agora ser feita. As características preferidas ou vantajosas da invenção estão definidas nas sub-reivindicações dependentes.

[008] Em seus vários aspectos, a invenção refere-se à redução de uma matéria-prima sólida que está disposta sobre, ou em contato com, um elemento bipolar ou eletrodo, e especificamente a métodos e aparelho para executar tal redução.

[009] Assim, um primeiro aspecto da invenção pode prover um

método para reduzir uma matéria-prima sólida que compreende as etapas de dispor uma porção de matéria-prima sobre uma superfície superior de um elemento bipolar dentro de uma pilha de células bipolares, a pilha de células bipolares estando disposta dentro de um alojamento, circular um sal fundido através do alojamento de modo que o sal fundido contacte tanto o elemento quanto a matéria-prima, e aplicar um potencial através dos eletrodos de terminal da pilha de células bipolares de modo que as superfícies superiores dos elementos bipolares tornem-se catódicas e as superfícies inferiores dos elementos bipolares tornem-se anódicas, o potencial aplicado sendo suficiente para causar a redução da matéria-prima sólida.

[0010] O termo dispor inclui qualquer método pelo qual a matéria-prima sólida é colocada em contato com e retida contra uma superfície do elemento bipolar. O termo inclui o carregamento de unidades constituintes individuais de uma matéria-prima sólida uma a uma, e o carregamento simultâneo de um grande número de unidades constituintes de matéria-prima sólida, por exemplo, vazando-as por sobre o elemento bipolar.

[0011] Um elemento bipolar, o qual pode também ser denominado um eletrodo bipolar, é um elemento que está interposto entre um anodo de terminal e um catodo de terminal de modo que este desenvolva uma superfície anódica e uma superfície catódica quando um potencial é aplicado entre o anodo de terminal e o catodo de terminal. O anodo e o catodo de uma pilha bipolar podem ser denominados os eletrodos de terminal da pilha.

[0012] Uma pilha de células bipolares compreende pelo menos um elemento bipolar. De preferência, a pilha de células bipolares utilizada no método compreende uma pluralidade de elementos bipolares e o método compreende a etapa de carregar a matéria-prima por sobre a porção de suporte de matéria-prima ou uma superfície de suporte de

matéria-prima, a qual pode vantajosamente ser uma superfície superior, de cada um da pluralidade de elementos. Um maior número de elementos vantajosamente aumenta o volume de matéria-prima que pode ser carregada dentro de uma célula e portanto pode aumentar o volume de material reduzido durante uma única redução, ou ciclo de operação da célula.

[0013] É preferível que a redução ocorra por uma redução eletrolítica tal como a eletrodecomposição. Por exemplo, a redução pode ser executada pelo processo de FFC Cambridge de eletrodecomposição como descrito na WO 99/64638, ou pelo processo Polar descrito na WO 03076690 ou a variante de Metal Reativo descrita na WO 03/048399.

[0014] A matéria-prima é de preferência feita de uma pluralidade de unidades constituintes. É preferido que as unidades constituintes individuais da matéria-prima estejam na forma de grânulos ou partículas, ou na forma de pré-formados feitos por um método de processamento de pó. Os métodos de processamento de pó conhecidos adequados para fazer tal pré-formado incluem, mas não estão limitados a, prensagem, fundição por deslizamento, e extrusão.

[0015] Os pré-formados feitos por processamento de pó podem estar na forma de esférulas. Os métodos de processamento de pó podem incluir qualquer uma das técnicas de fabricação convencionais conhecidas tais como extrusão, secagem por pulverização ou misturadores de pino, etc. Uma vez formadas as unidades constituintes de matéria-prima podem ser sinterizadas para aperfeiçoar / aumentar a sua resistência mecânica suficientemente para permitir a manipulação mecânica necessária.

[0016] Pode ser vantajoso se a matéria-prima for capaz de ser vazada livremente por sobre as superfícies dos elementos bipolares. Presentemente, muitos métodos de eletrorredução para reduzir uma

matéria-prima sólida envolvem a etapa de acoplar unidades ou partes individuais da matéria-prima sólida no catodo. Vantajosamente, a invenção pode permitir que uma grande quantidade de matéria-prima seja introduzida ou disposta sobre as superfícies superiores dos elementos bipolares simplesmente vazando-a sobre os mesmos.

[0017] A matéria-prima pode ser distribuída por sobre a superfície superior de cada elemento bipolar, por exemplo, vazando a matéria-prima por sobre a superfície superior de cada elemento bipolar, e a pilha bipolar então construída introduzindo elementos bipolares sucessivamente mais altos no alojamento. Alternativamente, a pilha bipolar inteira, ou pelo menos uma porção da pilha bipolar que compreende os elementos bipolares, pode ser removível do alojamento como uma unidade única dentro de uma estrutura, e a matéria-prima pode então ser aplicada a cada elemento, por exemplo, vazando a matéria-prima ou dispondo a matéria-prima em qualquer outro modo. Em uma modalidade preferida, a matéria-prima pode ser aplicada a cada elemento bipolar individual movendo o elemento bipolar para permitir acesso para carregamento, ou removendo o elemento bipolar da estrutura inteiramente para permitir o carregamento. O acesso pode ser facilitado, por exemplo, deslizando o elemento para fora da estrutura, vazando a matéria-prima, ou dispondo a matéria-prima em qualquer outro modo, e deslizando o elemento de volta para dentro da estrutura.

[0018] O termo sal derretido (o qual pode alternativamente ser denominado sal fundido, eletrólito de sal derretido ou eletrólito) pode referir a sistemas que compreendem um único sal ou uma mistura de sais. Os sais fundidos dentro do significado utilizado por este pedido podem também compreender componentes não de sal tais como os óxidos. Os sais fundidos preferidos incluem os sais de haleto metálico ou misturas de sais de haleto metálico. Um sal especificamente

preferido pode compreender o cloreto de cálcio. De preferência o sal pode compreender um haleto metálico e um óxido metálico, tal como o cloreto de cálcio com óxido de cálcio dissolvido. Quando utilizando mais de um sal pode ser vantajoso utilizar a composição eutética ou quase eutética da mistura relevante, por exemplo, para diminuir o ponto de fusão do sal utilizado.

[0019] De preferência o método envolve etapas de parar a circulação do sal fundido após a redução da matéria-prima, drenar o sal fundido do alojamento, e recuperar o produto reduzido.

[0020] Em um método especificamente preferível, o alojamento está acoplado a uma fonte de gás inerte e o gás inerte é passado através do alojamento de modo a resfriar rapidamente o alojamento e o seu conteúdo. Pode ser vantajoso resfriar rapidamente o aparelho para uma temperatura abaixo de 700°C, ou abaixo de 600°C utilizando uma purga ou dissipação de gás inerte antes de permitir o ar dentro do alojamento. A etapa de resfriamento rápido pode fazer com que uma camada de sal congele ao redor do produto reduzido e atue como uma camada protetora para ajudar a impedir a oxidação quando o produto é exposto ao ar. A combinação de resfriamento rápido e formação de uma camada de sal protetora pode acelerar o tempo no qual o produto reduzido pode ser exposto ao ar e assim o tempo no qual o produto pode ser recuperado pode ser diminuído. Os gases inertes adequados para resfriar o alojamento podem incluir o argônio e o hélio.

[0021] Alternativamente, a pilha bipolar inteira, ou pelo menos uma porção da pilha bipolar que os compreende os elementos bipolares pode ser removida da célula antes do produto ser recuperado. Este método pode prover a vantagem que o sal fundido não precisa ser drenado da célula e a pilha pode ser rapidamente substituída por uma nova pilha carregada com matéria-prima fresca para uma nova reação de redução.

[0022] O método pode ser vantajosamente utilizado para produzir

um metal de um óxido metálico. Por exemplo, se o dióxido de titânio for utilizado como a matéria-prima sólida, então o titânio metálico pode ser produzido como um produto. Podem existir situações, no entanto, onde o produto que é desejado é uma matéria-prima parcialmente reduzida, isto é, uma matéria-prima que não foi totalmente reduzida para metal.

[0023] Um segundo aspecto da invenção pode prover um aparelho para a redução de uma matéria-prima sólida, por exemplo, para a produção de metal por redução da matéria-prima sólida, que compreende um alojamento que tem uma entrada de sal fundido e uma saída de sal fundido, e uma pilha de células bipolares localizada dentro do alojamento. A pilha de células bipolares compreende um anodo de terminal posicionado em uma porção superior do alojamento, um catodo de terminal posicionado em uma porção inferior do alojamento, e um ou mais elementos bipolares verticalmente espaçados uns dos outros entre o anodo e o catodo. Uma superfície superior de cada elemento bipolar, e uma superfície superior do catodo de terminal, são capazes de suportar uma porção da matéria-prima sólida. O aparelho está disposto de modo que o sal fundido possa entrar no alojamento através da entrada e fluir sobre ou através da pilha de células bipolares, saindo do alojamento através da saída.

[0024] A superfície superior do catodo de terminal pode ser uma estrutura fixa que é capaz de suportar uma matéria-prima sólida. Alternativamente, a superfície superior do catodo de terminal pode ser formada do elemento mais baixo na pilha bipolar, sendo trazida em conexão elétrica com um catodo de terminal. Neste último exemplo, o elemento que é trazido em contato com o catodo de terminal torna-se o catodo de terminal atuante da pilha bipolar.

[0025] O alojamento efetivamente contém uma célula eletrolítica através da qual o sal fundido pode fluir com os eletrodos de terminal, isto é, o anodo de terminal e o catodo de terminal, e os elementos

bipolares que formam os eletrodos da célula eletrolítica. Os eletrodos de terminal podem estar conectados a um suprimento de eletricidade através do alojamento por uma conexão fixa ou por conexões que são prontamente acopláveis a um suprimento de eletricidade.

[0026] É preferível que o alojamento tenha uma alta razão de aspecto, isto é, tenha uma altura maior do que a largura. Isto vantajosamente permite que um grande número de elementos bipolares seja posicionado em uma disposição verticalmente espaçada uns dos outros dentro do alojamento. De preferência, portanto, o alojamento é substancialmente cilíndrico ou prismático colunar, por exemplo, um cilindro ou coluna que tem uma base substancialmente circular, ovóide, retangular, quadrada ou hexagonal. A base do cilindro ou coluna pode ser qualquer polígono. O alojamento pode também vantajosamente tomar a forma de um cone ou pirâmide invertido, por meio de que o topo do alojamento tem uma área de seção transversal maior do que a base. Isto pode permitir que os gases desenvolvidos escapem mais facilmente.

[0027] É preferível que a entrada seja definida através de uma parede de uma porção inferior do alojamento, e a saída seja definida através de uma parede de uma porção superior do alojamento. (Para a evitação de dúvida, o termo parede é aqui utilizado para referir ao fundo, topo, e todos os lados do alojamento). Esta disposição permite que o sal fundido que está passando através do alojamento flua verticalmente para cima quando em utilização.

[0028] É possível, e pode ser desejável, que existam mais de uma entrada e/ou mais de uma saída. Por exemplo, pode existir um coletor de entrada de sal fundido que compreende duas, três, ou quatro passagens de entrada definidas através da parede do alojamento, e do mesmo modo podem existir duas, três, ou quatro passagens de saída definidas em um coletor de saída.

[0029] É preferível que a entrada e a saída sejam acopláveis a uma fonte de sal fundido, de modo que um circuito de sal fundido possa ser criado, fluindo através do alojamento de célula enquanto o aparelho está em utilização.

[0030] Apesar de ser preferível que o sal fundido passe para dentro do alojamento em um ponto inferior do alojamento e saia do alojamento em um ponto superior do alojamento enquanto o aparelho está em utilização, o inverso é possível. Um fluxo descendente, isto é, um fluxo que surge onde a entrada está definida através de uma porção superior do alojamento e a saída está definida através de uma porção inferior do alojamento, pode vantajosamente permitir a construção de sistemas de fluxo de sal alimentados por gravidade. O fluxo de sal fundido pode também ser invertido durante o processamento, ou as entradas podem ser utilizadas para drenar o sal fundido do alojamento após o processamento ter sido completado.

[0031] De modo que a célula funcione apropriadamente, a parede interna do alojamento, pelo menos na região adjacente aos elementos bipolares da pilha de células bipolares, deve ser eletricamente isolante. Isto pode ser conseguido tendo a superfície interna inteira do alojamento, ou a porção da superfície interna na região da pilha de células bipolares, feita de um material eletricamente isolante tal como uma cerâmica.

[0032] Os elementos bipolares podem ser suportados por um meio de suporte isolante que estende da parede de alojamento. Por exemplo, orelhas de um suporte isolante adequado podem estender da parede e suportar os elementos bipolares os quais podem então ser empilhados em um espaçamento vertical uns dos outros. Os elementos bipolares podem também ser suportados por uma armação ou estrutura de suporte que fica suspensa de uma porção do alojamento, por exemplo, da parede de alojamento ou de uma tampa do alojamento.

[0033] Alternativamente, os elementos bipolares podem ser suportados por elementos de separação dispostos entre os elementos adjacentes. Neste caso, cada elemento bipolar pode ser suportado acima de um elemento inferior por meio de membros de separação isolantes, por exemplo na forma de colunas.

[0034] De preferência cada membro de suporte isolante está formado de um material que seja substancialmente inerte sob as condições de operação de célula desejadas, Tais materiais podem incluir, por exemplo, nitreto de boro, óxido de cálcio, ítria, escândia e magnésia. A seleção de material dependerá em um certo grau da estabilidade do composto que está sendo reduzido. Os membros de suporte são de preferência feitos de um material que seja mais estável do que a matéria-prima, sob as condições de redução específicas de redução da matéria-prima.

[0035] Cada um dos elementos bipolares tem uma dimensão x e uma dimensão y que são substancialmente maiores do que a sua dimensão z. Em outras palavras, o comprimento e a largura de cada elemento são muito maiores do que a sua profundidade. Dentro do alojamento os elementos bipolares estão de preferência dispostos para serem orientados com o seu comprimento e largura sendo substancialmente horizontais ou ligeiramente inclinados da horizontal. Os elementos estão também verticalmente espaçados uns dos outros.

[0036] Os elementos bipolares podem ser uma estrutura substancialmente como placa, isto é, estes podem ser formados de uma placa sólida de material ou placas sólidas de mais de um material diferente. De preferência, a superfície superior de cada elemento está formada para reter a matéria-prima. Como tal, a borda ou a circunferência da superfície superior de cada elemento pode ser limitada por um flange ou borda que estende para cima, ou a superfície superior de cada elemento bipolar pode ser na forma de uma bandeja ou prato.

[0037] Cada elemento bipolar pode ser feito de um único material. Por exemplo, cada elemento bipolar pode ser feito de carbono ou de um material condutor dimensionalmente estável que é substancialmente inerte dentro das condições de processamento de célula.

[0038] Em uma disposição preferível, cada elemento bipolar tem uma estrutura composta, que tem uma porção inferior anódica e uma porção superior catódica feitas de diferentes materiais. Assim, a porção inferior (a qual forma a superfície anódica) pode ser feita de carbono ou um material de anodo de desenvolvimento de oxigênio inerte ou um material de anodo dimensionalmente estável, e a superfície superior (a qual forma a superfície catódica) pode ser feita de um metal, de preferência um metal que não contamine ou reaja com a matéria-prima ou a matéria-prima reduzida. Assim, onde o elemento bipolar é um composto, as porções superior e inferior podem ser placas que estão acopladas eletricamente juntas para apresentar uma superfície anódica inferior e uma superfície catódica superior.

[0039] Pode ser vantajoso, onde o elemento bipolar tem uma estrutura composta, que cada, ou ambas, as próprias porções anódica e catódica tenham uma estrutura composta e sejam formadas de uma ou mais camadas ou seções de um ou mais materiais diferentes. Por exemplo, a porção anódica pode consistir de duas camadas de carbono separadas. Estas camadas podem funcionar como uma porção superior reutilizável e uma porção inferior consumível, a qual pode ser facilmente substituída como requerido ao mesmo tempo em que uma matéria-prima fresca seja carregada na célula.

[0040] Vantajosamente, a porção inferior pode ser formada como uma estrutura aberta ou perfurada, por exemplo, na forma de uma rede de hastes ou uma malha ou uma prateleira. A porção superior pode então apoiar sobre e ser suportada pela porção inferior. A porção superior pode também ter uma estrutura aberta ou perfurada, a qual

pode ser especificamente vantajosa se a porção inferior também tiver uma estrutura aberta ou perfurada, por meio disto facilitando o fluxo de sal fundido através das porções tanto superior quanto inferior.

[0041] A porção superior não precisa ser firmemente presa na porção inferior. Pode ser suficiente que a porção superior meramente apóie sobre a porção inferior, anódica do elemento bipolar para que o elemento funcione dentro da célula. Assim, cada elemento bipolar pode ser formado de uma rede de hastes de carbono, ou outro material de anodo adequado, por exemplo, um anodo de desenvolvimento de oxigênio inerte, suportado por orelhas eletricamente isolantes inertes que estendem da parede do alojamento ou sobre colunas inertes suportadas sobre um eletrodo inferior na pilha, sobre a qual uma bandeja ou malha metálica está suportada para atuar como um catodo.

[0042] Pode ser vantajoso que ambas as porções inferior e superior dos elementos bipolares ou, onde o elemento bipolar é um material único, o próprio elemento inteiro, seja na forma de uma estrutura aberta ou perfurada através da qual o sal fundido pode fluir. Esta estrutura pode ser uma placa que tem uma pluralidade de furos que permite o fluxo de sal, ou pode ser que os elementos bipolares sejam na forma de uma estrutura de malha ou grade. Desde que os elementos sejam capazes de suportar a matéria-prima sólida e formar uma superfície inferior anódica e uma superfície superior catódica, então esta estrutura pode vantajosamente permitir que o sal flua diretamente para cima através do alojamento e pode ajudar a remover os elementos contaminantes mais eficientemente.

[0043] É preferível que o aparelho compreenda um reservatório de sal para suprir o sal fundido através da entrada do alojamento e receber o sal fundido que passa através da saída do alojamento. O aparelho pode também compreender um meio para circular o sal fundido através do alojamento, por exemplo, uma bomba.

[0044] A redução de uma matéria-prima sólida em um aparelho que compreende um reservatório de sal fundido está descrito no Pedido de Patente PCT codepositado do requerente, o qual reivindica prioridade da GB 0908151.4, ambos os pedidos estão aqui incorporados por referência, na sua totalidade.

[0045] Se o aparelho compreender um reservatório de sal, o reservatório pode ainda compreender um meio de filtração para purificar e/ou limpar o sal, por exemplo, para filtrar os particulados sólidos do sal. Além disso, o reservatório pode compreender um meio de aquecimento para manter o sal em uma condição fundida.

[0046] É indesejável passar o sal fundido dentro de um alojamento não aquecido, pelo menos em um estágio de operação inicial. É provável que um alojamento não aquecido fizesse com que uma porção do sal fundido congelasse e, se isto ocorresse em um alto grau, o fluxo de sal fundido pode ser impedido no todo. Assim, pode ser vantajoso que o aparelho compreenda um meio para aquecer uma porção interna do alojamento. Assim, o aparelho pode compreender um meio para soprar gases quentes através do alojamento para aquecer a porção interna do alojamento antes da introdução de sal fundido. Estes gases quentes são de preferência gases inertes tais como o argônio ou o hélio, ou misturas de argônio e hélio. Os gases quentes podem também compreender os gases de descarga de outro processo de redução, por exemplo, os gases de descarga desenvolvidos durante uma reação de redução executada em uma célula adjacente.

[0047] Onde o aparelho é aquecido por gases quentes, pode ser vantajoso que o alojamento compreenda uma entrada ou entradas de gás e uma saída ou saídas de gás, de preferência em extremidades opostas do alojamento. As entradas de gás podem ser acopláveis a um suprimento de gás quente para permitir que o gás seja introduzido na câmara.

[0048] O aparelho pode alternativamente compreender um meio de aquecimento ou um meio de indução para aquecer uma porção interna do alojamento. Um sistema de aquecimento preferível pode ser um sistema de indução configurado de modo que os elementos de carbono da pilha bipolar atuem como susceptores para aquecer as células.

[0049] Quando em operação, a própria reação de redução pode gerar calor suficiente para manter o sal dentro do alojamento em uma condição fundida.

[0050] O aparelho pode ainda compreender um meio para resfriar uma porção interna do alojamento. Por exemplo, o aparelho pode compreender uma camisa de resfriamento que pode ser aplicada a uma parede externa do alojamento, ou que está incorporada em uma parede externa do alojamento, de modo a extrair calor do alojamento. Isto pode acelerar o processamento da matéria-prima permitindo que o alojamento seja resfriado mais rapidamente no final de uma partida de redução, ou pode permitir que uma porção de sal adjacente à parede interna do alojamento permaneça sólida enquanto que o processo de redução está em operação como acima descrito.

[0051] O aparelho pode compreender um sistema de resfriamento de gás para resfriar o conteúdo do alojamento após a redução ter sido completada e após o sal ter sido drenado. Assim, o alojamento pode compreender uma entrada ou entradas e uma saída ou saídas adequadas para suprir um fluxo de gás inerte para resfriar a porção interna do alojamento até uma temperatura predeterminada.

[0052] É preferível que a matéria-prima sólida seja um óxido metálico, o qual pode ser um óxido misturado ou uma mistura de óxidos metálicos. A matéria-prima pode, no entanto ser outro composto sólido ou uma mistura de metal e óxido metálico ou composto metálico.

[0053] De preferência o alojamento compreende uma pilha de células bipolares que tem entre dois e vinte e cinco elementos bipolares,

por exemplo entre três e vinte elementos bipolares verticalmente espaçados uns dos outros, especificamente de preferência entre cinco e quinze, ou entre seis e dez elementos bipolares verticalmente espaçados uns dos outros.

[0054] É preferido que o espaçamento entre os elementos bipolares sejam maior do que ou igual a 2 cm, por exemplo entre 4 cm e 20 cm, por exemplo entre 5 cm e 15 cm, ou entre 6 cm e 10 cm.

[0055] Os elementos bipolares de preferência têm um comprimento e largura ou diâmetro da ordem de entre 10 cm e 600 cm ou mais de preferência entre 50 cm e 500 cm, por exemplo, sendo de aproximadamente 12 cm ou 75 cm ou 100 cm ou 150 cm.

[0056] A espessura de cada elemento bipolar de preferência varia entre 2 cm e 10 cm, por exemplo, 3 cm, 4 cm, 5 cm, ou 6 cm.

[0057] Pode ser especificamente vantajoso que o aparelho compreenda mais do que um alojamento separado, cada alojamento contendo a sua própria pilha de elementos bipolares. Assim, um número de diferentes células individuais pode simultaneamente reduzir quantidades de matéria-prima sólida suprida pela mesma fonte de sal fundido.

[0058] Vantajosamente, o aparelho pode, além disso, compreender um eletrodo de referência. Tal eletrodo pode facilitar o controle do aparelho durante a redução de matéria-prima, por exemplo, a voltagem entre o anodo e o catodo pode ser controlada com relação a um eletrodo de referência.

[0059] Um terceiro aspecto da invenção pode prover um aparelho, e um método para utilizar o aparelho, para a redução de uma matéria-prima sólida que compreende um alojamento para conter um sal fundido, uma pilha de células bipolares localizada dentro do alojamento, a pilha compreendendo um anodo de terminal posicionado em uma primeira porção do alojamento, um catodo de terminal posicionado em

uma segunda porção do alojamento, e um ou mais elementos bipolares espaçados uns dos outros entre o anodo de terminal e o catodo de terminal, nos quais uma primeira superfície de cada um dos elementos bipolares é capaz de suportar a matéria-prima, isto é, a matéria-prima pode ser mantida em contato com a primeira superfície.

[0060] Um quarto aspecto da invenção pode prover um aparelho, e um método para utilizar o aparelho, para a redução de uma matéria-prima sólida que compreende um alojamento para conter um sal fundido, uma pilha de células bipolares que compreende uma pluralidade de elementos bipolares localizáveis dentro do alojamento, uma primeira superfície de cada um dos elementos bipolares sendo capaz de suportar a matéria-prima sólida, isto é, a matéria-prima pode ser mantida em contato com a primeira superfície, no qual a pilha de células bipolares está adaptada para facilitar o carregamento de matéria-prima para, e/ou o descarregamento de matéria-prima reduzida das, superfícies dos elementos bipolares.

[0061] De preferência, a pilha bipolar é localizável removível dentro do alojamento para permitir um acesso para o usuário carregar a matéria-prima e descarregar a matéria-prima reduzida. Os elementos bipolares individuais podem ser móveis para dentro e para fora da pilha de modo a dispor a matéria-prima sobre a primeira superfície. O movimento de elementos bipolares individuais pode vantajosamente ser um movimento deslizante, e de preferência os elementos bipolares são horizontalmente deslizáveis.

[0062] Os elementos bipolares individuais podem ser inteiramente ou parcialmente removíveis da pilha de modo a facilitar o carregamento e o descarregamento. Pode ser vantajoso, por exemplo, que a primeira porção de um elemento bipolar que define a primeira superfície seja separável de uma segunda porção do elemento, de modo que somente a primeira porção do elemento bipolar possa precisar ser removível da

pilha.

[0063] Um quinto aspecto da invenção pode prover um aparelho, e um método para utilizar o aparelho, para a redução de uma matéria-prima sólida que compreende um alojamento para conter um sal fundido, uma pilha de células bipolares que compreende uma pluralidade de elementos bipolares localizáveis dentro do alojamento, uma primeira superfície de cada um dos elementos bipolares sendo capaz de suportar a matéria-prima sólida, no qual um ou mais dos elementos bipolares compreendem uma primeira ou porção de catodo, que define a primeira superfície, e uma segunda ou porção de anodo que é eletricamente acoplável na primeira porção, a primeira e a segunda porções sendo separáveis uma da outra.

[0064] Um sexto aspecto pode prover um aparelho, e um método para utilizar o aparelho, para a redução de uma matéria-prima sólida que compreende um alojamento para conter um sal fundido, uma pilha de células bipolares que compreende uma pluralidade de elementos bipolares localizáveis dentro do alojamento, uma primeira superfície de cada um dos elementos bipolares sendo capaz de reter a matéria-prima sólida, no qual um ou mais dos elementos bipolares compreendem uma primeira ou porção de catodo, que define a primeira superfície, formada de um primeiro material e uma segunda ou porção de anodo formada de um segundo material diferente do primeiro material.

[0065] O aparelho como descrito em relação a cada um do primeiro até o sexto aspectos da invenção pode também compreender uma superfície de um catodo de terminal que é capaz de suportar ou reter uma porção de matéria-prima.

[0066] Está previsto que as características acima descritas em relação ao primeiro e ao segundo aspectos da invenção podem também ser aplicadas, com mudanças onde apropriado, a qualquer outro aspecto da invenção aqui descrita, incluindo o terceiro até o sexto

aspectos acima descritos. Por exemplo, os aparelhos destes últimos aspectos podem compreender entradas e saídas de sal fundido, e a primeira superfície dos elementos bipolares pode de preferência ser uma superfície superior. As várias características preferidas associadas com os aspectos anteriores, por exemplo as dimensões específicas de elementos ou as composições específicas de materiais, são igualmente aplicáveis aos aparelhos destes últimos aspectos.

[0067] Os vários aspectos da invenção como acima descrita prestam-se especificamente bem para a redução de grandes lotes de matéria-prima sólida, em uma escala comercial. Especificamente, as modalidades que compreendem uma disposição vertical de elementos bipolares dentro do aparelho permitem que um grande número de elementos bipolares seja disposto dentro de uma pequena área ocupada de usina, efetivamente aumentando a quantidade de produto reduzido que pode ser obtida por área unitária de uma usina de processamento.

[0068] Os métodos e aparelhos dos vários aspectos da invenção acima descrita são especificamente adequados para a produção de metal pela redução de uma matéria-prima sólida que compreende um óxido metálico sólido. Metais puros podem ser formados pela redução de um óxido metálico puro e ligas e intermetálicos podem ser formados pela redução de matérias primas que compreendem óxidos metálicos misturados ou misturas de óxidos metálicos puros.

[0069] Alguns processos de redução podem somente operar quando o sal fundido ou eletrólito utilizado no processo compreende uma espécie metálica (um metal reativo) que forma um óxido mais estável do que o óxido metálico ou o composto que está sendo reduzido. Tais informações são prontamente disponíveis na forma de dados termodinâmicos, especificamente os dados de energia livre de Gibbs, e podem ser convenientemente determinados de um diagrama de

Ellingham padrão ou diagrama de predominância, ou diagrama de energia livre de Gibbs. Os dados termodinâmicos sobre a estabilidade de óxido e os diagramas de Ellingham estão disponíveis para, e compreendidos pelos, eletroquímicos e metalúrgicos extrativos (a pessoa versada na técnica neste caso estaria bem ciente de tais dados e informações).

[0070] Assim, um eletrólito preferido para um processo de redução pode compreender um sal de cálcio. O cálcio forma um óxido mais estável do que a maioria de outros metais e pode, portanto atuar para facilitar a redução de qualquer óxido metálico que seja menos estável do que o óxido de cálcio. Em outros casos, sais que contêm outros metais reativos podem ser utilizados. Por exemplo, um processo de redução de acordo com qualquer aspecto da invenção aqui descrita pode ser executado utilizando um sal que compreende lítio, sódio, potássio, rubídio, cério, magnésio, cálcio, estrôncio, bário, ou ítrio. Cloretos ou outros sais podem ser utilizados, incluindo uma mistura de cloretos ou outros sais.

[0071] Selecionando um eletrólito apropriado, praticamente qualquer óxido metálico pode ser capaz de redução utilizando os métodos e aparelhos aqui descritos. Especificamente, óxidos de berílio, boro, magnésio, alumínio, silício, escândio, titânio, vanádio, cromo, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, germânio, ítrio, zircônio, nióbio, molibdênio, háfnio, tântalo, tungstênio, e os lantanídeos que incluem o lantânio, cério, praseodímio, neodímio, samário, e os actinídeos que incluem o actínio, tório, protactínio, urânio, netúnio e plutônio podem ser reduzidos, de preferência utilizando um sal fundido que compreende o cloreto de cálcio.

[0072] A pessoa versada na técnica seria capaz de selecionar um eletrólito apropriado no qual reduzir um óxido metálico específico, e na maioria dos casos um eletrólito que compreende o cloreto de cálcio será

adequado.

MODALIDADES ESPECÍFICAS DA INVENÇÃO

[0073] As modalidades específicas da invenção serão agora descritas como exemplo, com referência às figuras, nas quais:

[0074] figura 1 é um diagrama esquemático que ilustra um aparelho de acordo com uma primeira modalidade da invenção;

[0075] figura 2 é um diagrama esquemático que ilustra um aparelho da figura 1 em conexão com um circuito de fluxo de sal fundido;

[0076] figura 3 é um desenho esquemático que ilustra os componentes que compõem um elemento bipolar e seus suportes de acordo com a modalidade da figura 1;

[0077] figura 4 é um diagrama esquemático que ilustra um aparelho de acordo com uma segunda modalidade da invenção que tem uma pluralidade de alojamentos discretos, cada alojamento contendo uma pilha de elementos bipolares, cada alojamento sendo acoplado ao mesmo suprimento de sal fundido;

[0078] figura 5 é um diagrama esquemático que ilustra os componentes de um elemento bipolar de acordo com uma terceira modalidade da invenção.

[0079] A figura 1 é um diagrama esquemático de um aparelho de acordo com uma primeira modalidade da invenção. O aparelho 10 compreende um alojamento 20 substancialmente cilíndrico que tem uma base circular de 150 cm de diâmetro e uma altura de 300 cm. O alojamento tem paredes feitas de aço inoxidável que definem uma cavidade interna ou espaço, e uma entrada 30 e uma saída 40 para permitir que o sal fundido flua para dentro e para fora do alojamento. As paredes de alojamento podem ser feitas de qualquer material adequado. Tais materiais podem incluir os aços carbono, os aços inoxidáveis e as ligas de níquel. A entrada de sal fundido 30 está definida através de uma porção inferior da parede de alojamento e a saída de sal fundido 40 está

definida através de uma porção superior da parede de alojamento. Assim, em uso, o sal fundido flui para dentro do alojamento em um ponto baixo e flui para cima através do alojamento eventualmente passando para fora do alojamento através da saída.

[0080] As paredes internas do alojamento estão revestidas com alumina para assegurar que as superfícies internas do alojamento sejam eletricamente isolantes.

[0081] Um anodo 50 está disposto dentro de uma porção superior do alojamento. O anodo é um disco de carbono que tem um diâmetro de 100 cm e uma espessura de 5 cm. O anodo está acoplado a um suprimento de eletricidade através de um acoplamento elétrico 55 que estende através da parede do alojamento e forma um anodo de terminal.

[0082] Um catodo 60 está disposto em uma porção inferior do alojamento. O catodo é uma placa circular de uma liga metálica inerte, por exemplo, tântalo, molibdênio ou tungstênio que tem um diâmetro de 100 cm. A escolha do material de catodo pode ser influenciada pelo tipo de matéria-prima que está sendo reduzida. O produto reduzido de preferência não reage com o ou adere substancialmente no material de catodo sob as condições de operação de célula. O catodo 60 está conectado a um suprimento de eletricidade por um acoplamento elétrico 65 que estende através de uma porção inferior da parede de alojamento e forma um catodo de terminal. A circunferência do catodo está limitada por um aro que estende para cima formando uma superfície superior como bandeja para o catodo.

[0083] A superfície superior do catodo 60 suporta um número de membros de separação eletricamente isolantes 70 que atuam para suportar um elemento bipolar 80 diretamente acima do catodo. Os membros de separação são colunas de nitreto de boro, óxido de ítrio, ou óxido de alumínio que tem uma altura de 10 cm. É importante que os membros de separação sejam eletricamente isolantes e

substancialmente inertes nas condições de operação do aparelho. Os membros de separação devem ser suficientemente inertes para funcionar para um ciclo de operação do aparelho. Após a redução de um lote de matéria-prima durante um ciclo de operação do aparelho, os membros de separação podem ser substituídos, se requerido. Estes devem também ser capazes de suportar o peso de uma pilha de células que compreende uma pluralidade de elementos bipolares. Os membros de separação estão uniformemente separados ao redor da circunferência do catodo e suportam o elemento bipolar 80 imediatamente acima do catodo.

[0084] Cada elemento bipolar 80 está formado de uma estrutura composta que tem uma porção superior catódica 90 e uma porção inferior anódica 100. Em cada caso a porção anódica é um disco de carbono de 100 cm de diâmetro e 3 cm de espessura e a porção superior catódica 90 é uma placa metálica circular que tem um diâmetro de 100 cm e uma borda ou flange periférico que estende para cima de modo que a porção superior da porção catódica 90 forme uma bandeja.

[0085] O aparelho compreende dez tais elementos bipolares 80, cada elemento bipolar suportado verticalmente acima do último por meio de membros de separação eletricamente isolantes 70. (Para clareza somente 4 elementos bipolares estão mostrados na ilustração esquemática da figura 1). O aparelho pode compreender tantos elementos bipolares quanto são requeridos posicionados dentro do alojamento e verticalmente espaçados uns dos outros entre o anodo e o catodo, por meio disto formando uma pilha bipolar que compreende o anodo de terminal, o catodo de terminal e os elementos bipolares. Cada elemento bipolar está eletricamente isolado dos outros. O elemento bipolar mais superior 81 não suporta nenhum membro de separação eletricamente isolado e está posicionado verticalmente abaixo do anodo de terminal 50.

[0086] A superfície superior do catodo de terminal e as superfícies superiores de cada um dos elementos bipolares atuam como um suporte para uma matéria-prima sólida 110 composta de uma pluralidade de unidades constituintes. As unidades constituintes da matéria-prima sólida 110 estão na forma de pré-formados de dióxido de titânio fabricados por um processo de extrusão de pó conhecido de uma pasta formada de um pó de dióxido de titânio. Estes pré-formados extrudados são livremente vazados por sobre a superfície superior de cada porção catódica. A borda ou flange que estende para cima que limita a superfície superior de cada porção catódica atua para reter a matéria-prima sobre a superfície superior de cada elemento bipolar.

[0087] A figura 2 ilustra o aparelho da figura 1 quando acoplado a um reservatório de sal fundido 200. O reservatório de sal fundido está acoplado no alojamento 20 de modo que o sal fundido possa ser bombeado (utilizando a bomba 210) para dentro do alojamento através da entrada 30 e para fora do alojamento através da saída 40.

[0088] O reservatório de sal fundido 200 contém um elemento de aquecimento para manter o sal fundido na temperatura desejada. Para os propósitos de reduzir o dióxido de titânio um sal fundido preferido compreende o cloreto de cálcio com algum óxido de cálcio dissolvido.

[0089] Um método para utilizar o aparelho da primeira modalidade da invenção será agora descrito utilizando a redução de dióxido de titânio para titânio metálico como um exemplo.

[0090] Pode existir um número de modos para carregar um aparelho com a matéria-prima, e o seguinte é exemplar somente. O alojamento é aberto, por exemplo, removendo uma tampa ou abrindo uma escotilha no alojamento que permite o acesso para a porção interna do alojamento. Um volume de matéria-prima é vazado por sobre o catodo de terminal disposto na porção inferior do alojamento, de modo que a superfície do catodo de terminal seja coberta com a matéria-

prima. A matéria-prima é impedida de rolar da superfície do catodo pela borda que limita a superfície superior do catodo.

[0091] Um elemento bipolar é então suportado acima do catodo por membros de separação eletricamente isolantes 70 que apoiam sobre a superfície superior do catodo 60. Um volume de matéria-prima é então vazado por sobre a superfície do elemento bipolar até que a superfície superior do elemento bipolar 80 seja coberta com a matéria-prima. Como descrito em relação ao catodo 60, a matéria-prima é mantida sobre a superfície superior do elemento bipolar por uma borda que estende para cima que limita a superfície superior, catódica 90 do elemento bipolar 80.

[0092] Este processo é repetido novamente para cada elemento bipolar compreendido na pilha de células bipolares. Cada novo elemento bipolar está suportado em separação vertical de um elemento bipolar inferior por meio de membros de separação eletricamente isolantes, e a matéria-prima é aplicada na superfície do elemento bipolar. Quando todos os elementos bipolares foram dispostos (por exemplo, podem existir dez elementos bipolares verticalmente espaçados dentro de uma pilha de células bipolares), o anodo de terminal 50 é disposto acima do elemento bipolar terminal mais superior 81, e o alojamento é selado, por exemplo, recolocando a tampa ou fechando a escotilha de acesso.

[0093] A figura 3 ilustra os componentes de uma célula unitária, ou unidade de repetição, da porção de elemento bipolar da pilha de células bipolares, que compreendem um número de membros de separação que suportam um elemento bipolar. A célula unitária compreende membros de separação eletricamente isolante 70 de nitreto de boro ou óxido de ítrio. Estes membros de separação têm 10 cm de comprimento. A porção anódica, inferior do elemento bipolar 100 é um disco ou placa de carbono de 3 cm de espessura que tem um diâmetro de 100 cm, e

está suportado no topo dos membros de separação. Apoiando no topo da porção de anodo de carbono 100 está a porção superior ou catódica do elemento bipolar 90 a qual está na forma de uma bandeja de titânio que tem um diâmetro de 100 cm. A área de superfície da bandeja é de aproximadamente 0,78 m² e as partículas de matéria-prima de dióxido de titânio 110 estão suportadas sobre esta superfície.

[0094] Um sal fundido adequado para executar a redução eletrolítica de muitos materiais de matéria-prima diferentes pode compreender o cloreto de cálcio. No exemplo específico de uma redução de dióxido de titânio, um sal preferido é o cloreto de cálcio que contém entre aproximadamente 0,2 e 1,0 % por peso mais de preferência 0,3 a 0,6% de óxido de cálcio dissolvido.

[0095] O sal é aquecido para um estado fundido em um cadinho ou reservatório 200 separado que está acoplado no alojamento por meio de um circuito de sal fundido. O circuito compreende uma tubulação ou encanamento feito de grafite, carbono vitrificado ou uma liga metálica resistente à corrosão adequada através do qual o sal fundido pode ser feito fluir, por exemplo, por meio de uma bomba 210.

[0096] É indesejável bombear o sal fundido na temperatura de trabalho (por exemplo entre 700°C e 1000°C) diretamente para dentro do alojamento enquanto que o alojamento está na temperatura ambiente. Portanto, o alojamento é aquecido primeiramente. Um gás inerte quente é passado através do alojamento por meio de entradas e saídas de gás quente (não mostrados) e o fluxo de gás quente através do alojamento aquece a porção interna do alojamento e os elementos contidos dentro da porção interna do alojamento. Este processo também tem o efeito de purgar a célula de oxigênio e nitrogênio atmosféricos indesejáveis. Quando a porção interna do alojamento e os elementos contidos no mesmo atingiram uma temperatura suficiente, por exemplo, uma temperatura na ou próximo da temperatura de sal fundido, válvulas

no circuito de fluxo de sal fundido são abertas, e o sal fundido é permitido fluir para dentro do alojamento através da entrada 30. Como a porção interna do alojamento foi aquecida não existe um congelamento substancial do sal fundido conforme este entra no alojamento, e o nível de sal fundido sobe, cobrindo os sucessivos elementos bipolares e a matéria-prima suportada sobre estes. Quando o sal fundido atinge a porção mais superior do alojamento, este flui para fora da saída e de volta para o reservatório de sal fundido.

[0097] Após um fluxo de sal fundido ter sido estabelecido através do alojamento, a redução pode ser executada pela eletrólise, por exemplo, por eletrodecomposição.

[0098] O alojamento pode não ser exatamente cilíndrico. Por exemplo, o alojamento pode não ter lados paralelos, mas pode ao invés ser afinado, de preferência um afinamento que estende para fora na direção do topo de alojamento. Tal afinamento permite um espaço extra dentro do alojamento para os gases que desenvolvem durante o processamento.

[0099] A porção inferior de cada elemento bipolar pode incluir ou compreender fendas ou rebaixos no seu lado inferior para atuar como canais ou rebaixos de escape para ajudar na remoção de gases desenvolvidos.

[00100] Com isto o, ou cada elemento bipolar pode compreender uma estrutura composta que tem, por exemplo, uma porção de catodo metálico superior e uma porção de anodo de carbono inferior. A própria porção inferior pode compreender uma porção reutilizável superior que contacta a porção de catodo e uma porção consumível inferior que tem rebaixos no seu lado inferior para atuar como canais de escape de gás.

[00101] O gás na forma de dióxido de carbono, monóxido de carbono ou oxigênio, será desenvolvido nas superfícies anódicas e pode ser vantajoso canalizar este gás na direção dos lados do alojamento de

modo que o gás possa ser transportado para a porção mais superior do alojamento mais rapidamente. Uma vez na porção mais superior do alojamento, o gás pode ser ventilado por meio de ventilações (não mostradas). Escuma pode ser formada durante a produção eletrolítica de matéria-prima, e esta escuma será também canalizada para a porção mais superior do alojamento. De preferência, a escuma é removida para impedir o acúmulo de elementos contaminantes tais como o carbono.

[00102] Apesar de cada elemento bipolar estar de preferência substancialmente horizontalmente disposto dentro do alojamento, os elementos podem estar dispostos para terem uma ligeira inclinação da horizontal. A inclinação pode ajudar no transporte de gás desenvolvido, por exemplo, direcionando o gás desenvolvido na direção de um canal de gás na direção do, ou no, lado do alojamento.

[00103] Em um método exemplar que utiliza o aparelho, um potencial é aplicado entre o catodo de terminal e o anodo de terminal, de modo que as superfícies superiores do catodo de terminal e cada um dos elementos bipolares tornem-se catódicas. O potencial em cada superfície catódica é suficiente para causar a redução da matéria-prima suportada por cada superfície catódica de preferência sem causar a deposição de cálcio do sal fundido baseado em cloreto de cálcio. Por exemplo, para formar um potencial catódico de aproximadamente 2,5 volts sobre a superfície de cada um dos elementos bipolares, se existirem dez tais elementos, requer que um potencial entre aproximadamente 25 e 50 volts seja aplicado entre o catodo de terminal e o anodo de terminal.

[00104] Em termos gerais a voltagem a ser aplicada em uma pilha de células bipolares para reduzir o óxido de titânio, ou outros compostos metálicos, em uma fusão de CaCl_2/CaO pode ser avaliada como segue. A diferença de potencial de solução de eletrólito entre as bordas superior e inferior da superfície catódica e anódica de um elemento

bipolar deve ser tal de modo a causar a redução da matéria-prima e a formação do produto gasoso anódico, por exemplo, dióxido de carbono ou oxigênio. Isto será denominado o Potencial Bipolar. Este está tipicamente na região de 2,5 a 2,8 volts.

[00105] Além disso, um potencial é também requerido para superar a resistência elétrica do eletrólito fundido entre os elementos bipolares. Este é tipicamente da ordem de 0,2 a 1,0 volts.

[00106] Assim, para obter os resultados desejados, necessita-se aplicar um potencial que seja alto o bastante para levar em conta o Potencial Bipolar mais o potencial de eletrólito interelementos. Com isto, isto tipicamente chega a 2,7 a 3,8 volts por elemento bipolar mais o espaçamento interelementos.

[00107] Para formar um Potencial Bipolar de aproximadamente 2,5 - 2,8 volts sobre cada um dos elementos bipolares em uma pilha precisa-se proporcionalizar o potencial aplicado nos eletrodos de terminal para levar em conta o número de elementos bipolares e os espaçamentos interelementos. Por exemplo, se existirem dez tais elementos, deve-se aplicar um potencial onze vezes aquele requerido por um único elemento bipolar. Com este estando na região de 2,7 a 3,8 volts por elemento precisa-se aplicar uma voltagem na região de 29,7 - 41,8 volts através dos eletrodos de terminal.

[00108] Em um método de eletrodecomposição de FFC para a redução de uma matéria-prima de óxido em um sal de cloreto de cálcio, o oxigênio é removido da matéria-prima sem a deposição de cálcio do sal fundido.

[00109] O mecanismo para a redução de FFC em uma célula bipolar pode ser como segue.

[00110] Uma corrente é passada entre o catodo de terminal e o anodo de terminal primeiramente por meio de transferência iônica através do fundido. Por exemplo, íons de O_2^- são removidos da matéria-

prima suportada sobre o catodo de terminal por eletrodesoxidação e são transportados para a porção anódica 100, do elemento bipolar imediatamente acima do catodo de terminal. A reação dos íons de oxigênio com o anodo de carbono resulta na evolução de uma mistura de monóxido de carbono gasoso, dióxido de carbono e oxigênio.

[00111] Os elétrons transportados através do fundido pelo íon de O_2^- são transferidos para a porção de carbono do elemento bipolar e para dentro da porção de titânio catódica do elemento bipolar onde estes estão disponíveis para a reação de eletrodecomposição do dióxido de titânio suportado sobre a porção superior do elemento bipolar. A reação de eletrodecomposição causa a remoção de oxigênio do dióxido de titânio na forma de íons de O_2^- , e estes íons são então transportados para o próximo elemento bipolar imediatamente acima do primeiro elemento bipolar. O processo é repetido até que os íons de O_2^- sejam transportados para o anodo de terminal.

[00112] A redução da matéria-prima pode ser executada utilizando processos outros que o processo de FFC. Por exemplo, a eletrodecomposição poderia ser executada utilizando o processo de voltagem mais alta como descrito na WO 03076690.

[00113] A figura 4 ilustra um aparelho de acordo com uma segunda modalidade da invenção. O aparelho para redução pode ser disposto de modo que exista uma pluralidade de alojamentos 10 (cada um como acima descrito), dispostos de modo que o sal fundido de uma única fonte ou reservatório possa fluir através de cada um da pluralidade de alojamentos em paralelo. De preferência, cada alojamento está conectado no circuito de fluxo de sal fundido de modo que este possa ser independentemente removido do circuito enquanto que a eletrólise está ocorrendo em outras células do aparelho. Assim, o fluxo de sal fundido através da entrada e da saída pode ser regulado por meio de válvulas no circuito de fluxo de sal fundido, e a conexão elétrica para os

anodos e catodos de terminal pode ser por meio de uma conexão elétrica comutável ou acoplável removível.

[00114] A utilização de uma pluralidade de alojamentos em um aparelho vantajosamente aumenta a quantidade de matéria-prima que pode ser reduzida. Se cada alojamento for comutável, então a matéria-prima pode ser carregada em novos alojamentos fora de linha, isto é, enquanto a redução eletrolítica está sendo executada em outros tais alojamentos, e então cada novo alojamento pode ser introduzido no aparelho sem a necessidade de desligar o aparelho. Deste modo o processo de eletrólise pode ser transformado em um processo semicontínuo. Existem vantagens a serem obtidas em termos de rendimento de matéria-prima e em redução de tempo parado do aparelho, e existe também uma economia de energia elétrica a ser feita do fato que o sal pode ser mantido na temperatura durante o processo da redução de múltiplas pilhas de células que contêm a matéria-prima.

[00115] A figura 5 ilustra uma modalidade alternativa de um elemento bipolar adequado para utilização nos vários aparelhos acima descritos. O elemento bipolar consiste em uma porção inferior ou porção anódica 500 a qual consiste em uma pluralidade de hastes de carbono suportadas pela parede interna de um alojamento em um aparelho que incorpora a invenção. A porção superior ou catódica do elemento bipolar consiste em uma bandeja metálica 510 que apoia sobre as hastes anódicas de modo que exista uma conexão elétrica entre as hastes e a bandeja.

[00116] Pode ser visto que a porção inferior pode compreender outros materiais do que o carbono, por exemplo, materiais de anodo que desenvolvem oxigênio inerte. A porção inferior pode também ser na forma de uma malha ou uma grade, e do mesmo modo a porção superior pode ser na forma de uma malha ou uma grade, desde que esta seja capaz de suportar a matéria-prima sólida.

[00117] Está também dentro do escopo da invenção que o elemento bipolar não seja um composto, mas de fato um material único. Por exemplo, o elemento bipolar pode simplesmente ser uma placa de carbono ou uma malha de carbono.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para reduzir uma matéria-prima sólida (110), sendo que o método é **caracterizado pelo fato de** que o método compreende as etapas de:

remover a pilha bipolar, ou pelo menos uma porção da pilha bipolar compreendendo os elementos bipolares, a partir do alojamento (20) a fim de carregar matéria-prima sólida (110) e/ou a fim de recuperar o produto reduzido,

dispor a matéria-prima sobre as superfícies superiores de elementos bipolares (80) em uma pilha de células bipolares disposta dentro de um alojamento (20),

circular um sal fundido através do alojamento (20) de modo que o sal contate os elementos bipolares (80) e a matéria-prima (110),

aplicar um potencial em eletrodos de terminal (50, 60) da pilha de células bipolares de modo que a superfície superior dos elementos bipolares (80) torne-se catódica e a superfície inferior dos elementos bipolares (80) torne-se anódica, o potencial aplicado sendo suficiente para causar a redução da matéria-prima sólida (110).

2. Método de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de** que os elementos são elementos bipolares (80), a matéria-prima sendo disposta sobre a superfície superior de cada um dos elementos; e/ou em que a matéria-prima compreende um óxido metálico, uma mistura de óxidos, um composto de óxido metálico ou uma mistura de metal e óxido; e/ou em que a matéria-prima está na forma de grânulos ou partículas, ou pré-formados feitos por um método de processamento de pó, por exemplo, prensagem ou fundição por deslizamento ou extrusão.

3. Método, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado pelo fato de** que a pilha de células bipolares compreende entre 2 e 50 elementos bipolares (80).

4. Método, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado pelo fato de** que o sal fundido é um haleto metálico ou uma mistura de sais de haleto metálico; e/ou em que a redução ocorre por eletrodecomposição, por exemplo, por eletrodesoxidação.

5. Método, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado pelo fato de** que o sal fundido compreende cloreto de cálcio.

6. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizado pelo fato de** que a matéria-prima sólida (110) é reduzida para formar um produto reduzido, e o método compreende as etapas adicionais de drenar o sal fundido do alojamento (20) e recuperar o produto reduzido; e/ou em que o produto de redução não está totalmente reduzido para metal; ou em que o produto da redução é metálico, por exemplo, um metal ou uma liga.

7. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizado pelo fato de** que os eletrodos de terminal (50, 60) compreendem um anodo de terminal (50) e um catodo de terminal (60), e uma porção de matéria-prima está disposta sobre uma superfície superior do catodo de terminal (60) ou sobre a superfície superior de um elemento bipolar que está em contato elétrico com o catodo de terminal (60); e/ou em que um ou mais elementos bipolares (80) na pilha bipolar tem uma estrutura composta que compreende uma porção superior que define a superfície superior e uma porção inferior separada eletricamente acoplável na porção superior, o método compreendendo a etapa adicional de recuperar o produto reduzido separando a porção superior da porção inferior.

8. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **caracterizado pelo fato de** que compreende a etapa de mover os elementos bipolares (80) individuais para fora da pilha de células bipolares, por exemplo, deslizando-os para fora da pilha, para facilitar o acesso às superfícies superiores dos elementos de modo a carregar a

matéria-prima sólida (110) e/ou de modo a recuperar o produto reduzido.

9. Aparelho para realizar o método para reduzir uma matéria-prima sólida (110) como definido em qualquer uma das reivindicações anteriores que compreende:

um alojamento (20) que contém sal fundido;

caracterizado pelo fato de que o aparelho compreende uma pilha de células bipolares localizada dentro do alojamento (20), a pilha compreendendo um anodo de terminal (50) posicionado no alojamento (20), um catodo de terminal (60) posicionado no alojamento (20), e um ou mais elementos bipolares (80) espaçados uns dos outros entre o anodo e o catodo, em que uma primeira superfície de cada um dos elementos bipolares (80) é capaz de suportar a matéria-prima, a pilha bipolar, ou pelo menos a porção da pilha bipolar compreendendo os elementos bipolares (80), é removível do alojamento (20) a fim de carregar matéria-prima sólida (110) e/ou a fim de recuperar o produto reduzido.

10. Aparelho, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado pelo fato de** que:

o alojamento (20) tem uma entrada de sal fundido e uma saída de sal fundido;

a pilha compreende um terminal de anodo posicionado em uma parte superior do alojamento (20), um catodo de terminal (60) posicionado na parte inferior do alojamento (20), e um ou mais elementos bipolares (80) verticalmente espaçados um do outro entre o anodo e o catodo, em que uma superfície superior de cada elemento bipolar, e uma superfície superior do catodo de terminal (60), são capazes de suportar a matéria-prima;

o aparelho estando disposto de modo que o sal fundido possa entrar no alojamento (20) através da entrada, contata os

elementos e a matéria-prima, e sai do alojamento (20) através da saída..

11. Aparelho, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado pelo fato de** que a entrada está definida através de uma parede de uma porção inferior do alojamento (20) e a saída está definida através de uma parede de uma porção superior do alojamento (20).

12. Aparelho, de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 11, **caracterizado pelo fato de** que

o alojamento (20) é substancialmente cilíndrico, por exemplo, circular cilíndrico ou quadrado cilíndrico; e/ou em que os elementos bipolares (80) estão suportados por um meio de suporte isolante que estende da parede de alojamento (20), ou por um meio de suporte suspenso da parede de alojamento (20) ou de uma tampa do alojamento (20); e/ou em que os elementos bipolares (80) estão suportados por membros de separação isolantes entre os elementos adjacentes; por exemplo, no qual cada membro de separação isolante está formado de um material que é substancialmente inerte sob as condições de operação de célula.

13. Aparelho, de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 12, **caracterizado pelo fato de** que a primeira superfície ou superfície superior de cada elemento bipolar está formada para reter a matéria-prima, por exemplo, a superfície superior pode definir uma área limitada por um flange periférico ou pode formar uma bandeja ou um prato.

14. Aparelho, de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 13, **caracterizado pelo fato de** que cada elemento bipolar é composto, tendo uma primeira porção e uma segunda porção feitas de materiais diferentes; e/ou em que a segunda porção está formada de dois elementos, os dois elementos sendo uma porção reutilizável e uma porção consumível substituível; e/ou em que a segunda porção é perfurada ou na forma de hastes ou uma malha ou

uma prateleira e a primeira porção apoia sobre a porção inferior.

15. Aparelho, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado pelo fato de** que a segunda porção está formada de um material de anodo que desenvolve oxigênio inerte ou um material de anodo dimensionalmente estabilizado; ou em que a segunda porção está formada de carbono.

16. Aparelho, de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 15, **caracterizado pelo fato de** que os elementos bipolares (80) são perfurados para permitir um fluxo de sal fundido; e/ou em que uma superfície de cada elemento bipolar define ranhuras ou fendas para canalizar os gases desenvolvidos; e/ou ainda compreendendo um reservatório de sal para suprir o sal fundido e um meio para circular o sal fundido através do alojamento (20).

17. Aparelho, de acordo com a reivindicação 16, **caracterizado pelo fato de** que o reservatório de sal compreende pelo menos um dentre um meio de filtração e um meio de aquecimento.

18. Aparelho, de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 17, **caracterizado pelo fato de** ainda compreende um meio para aquecer uma porção interna do alojamento (20), por exemplo, um meio para soprar um gás quente através do alojamento (20) ou um meio de aquecimento por indução; e/ou ainda compreendendo um meio para resfriar uma porção interna do alojamento (20), por exemplo, uma camisa de resfriamento para extrair o calor através de uma parede do alojamento (20) ou um meio para passar um gás inerte de resfriamento através do alojamento (20).

19. Aparelho de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 18, **caracterizado pelo fato de** que um anodo de terminal (50) e um catodo de terminal (60) são acopláveis a um circuito elétrico de modo que um potencial possa ser aplicado através dos elementos bipolares (80) da pilha de células de modo que as primeiras

ou superfícies superiores dos elementos bipolares (80) tornem-se catódicas e as segundas ou superfícies inferiores dos elementos bipolares (80) tornem-se anódicas, o potencial aplicado sendo suficiente para causar uma redução da matéria-prima.

20. Aparelho, de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 19, **caracterizado pelo fato de** que compreende uma matéria-prima sólida (110) em contato com uma superfície de um elemento bipolar.

21. Aparelho, de acordo com a reivindicação 20, **caracterizado pelo fato de** que a matéria-prima sólida (110) é um óxido metálico ou uma mistura de óxidos ou uma mistura de metal e óxidos.

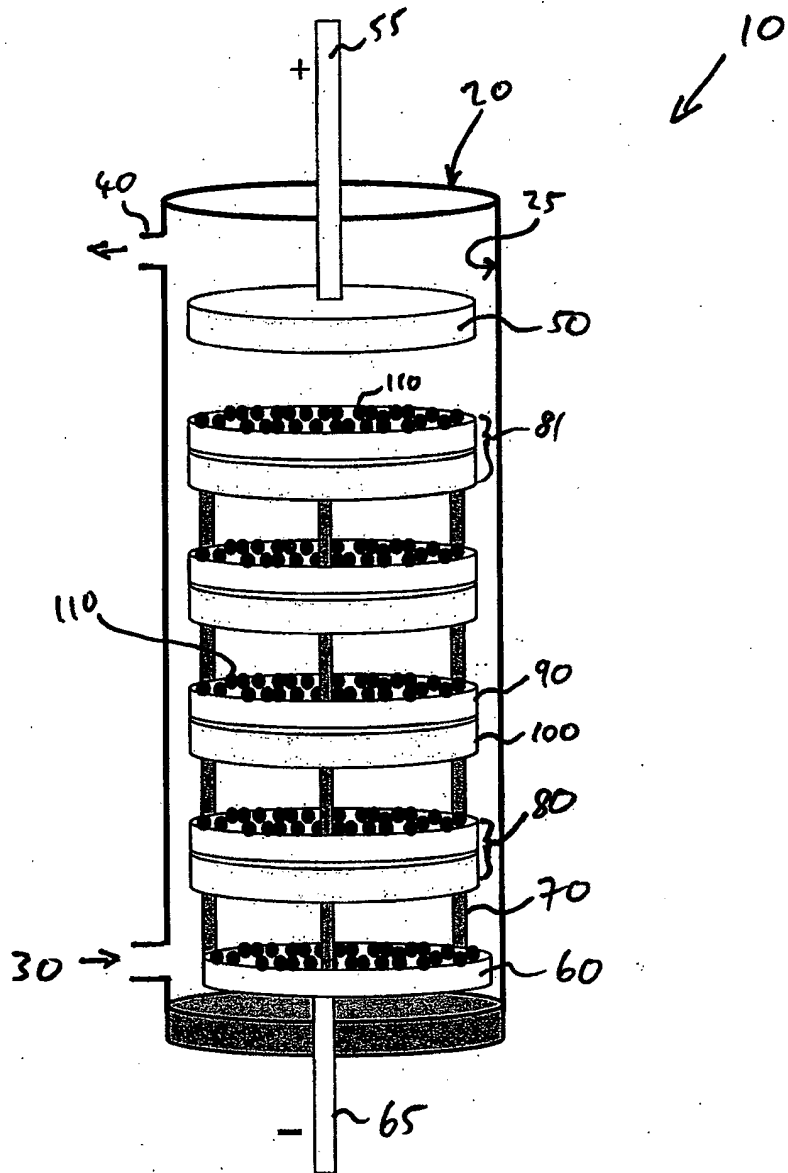


FIG. 1

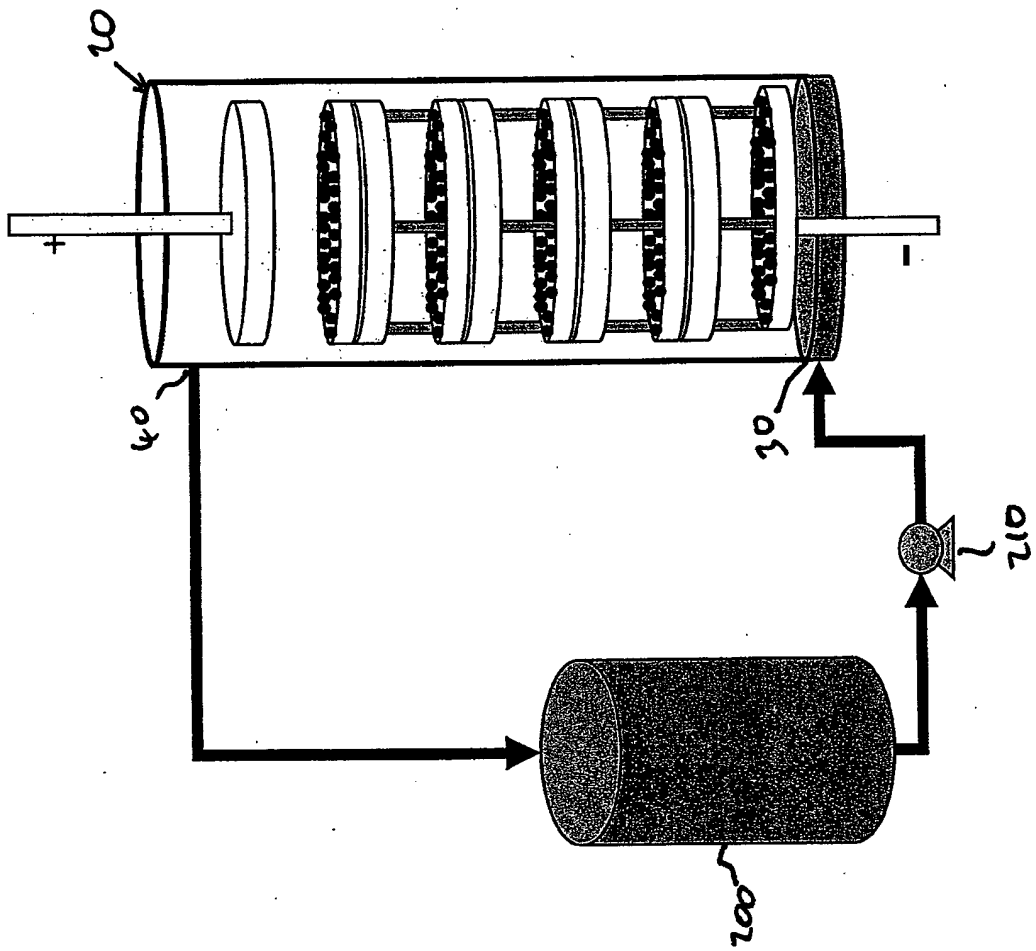


FIG. 2

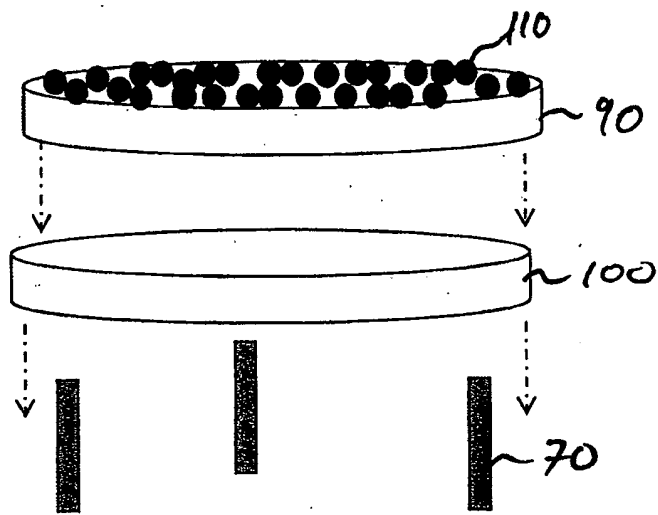


FIG. 3

5/5

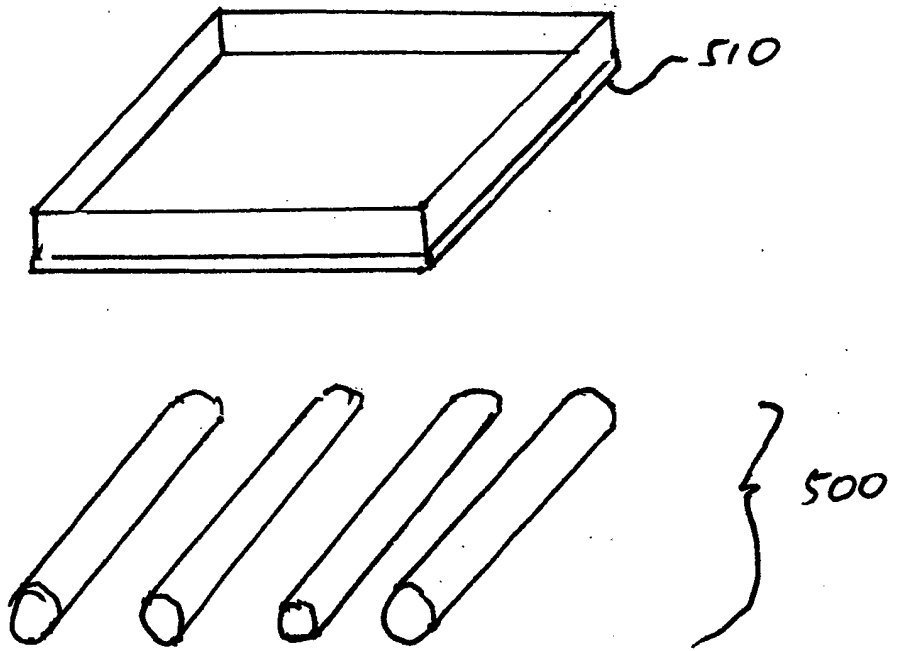


FIG. 5