



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0708603-2 A2**

(22) Data de Depósito: 08/03/2007
(43) Data da Publicação: 07/06/2011
(RPI 2109)



(51) *Int.Cl.:*
C22B 15/00 2006.01

(54) Título: **MÉTODOS PARA PRODUZIR E REFINAR UM METAL EM UM MÉTODO ELETROLÍTICO, PARA REFINO ELETROLÍTICO DE METAIS, E PARA PRODUZIR ELETROLITICAMENTE UMA LIGA**

(30) Prioridade Unionista: 10/03/2006 US 11/372875,
14/07/2006 US 60/807400

(73) Titular(es): Elkem AS

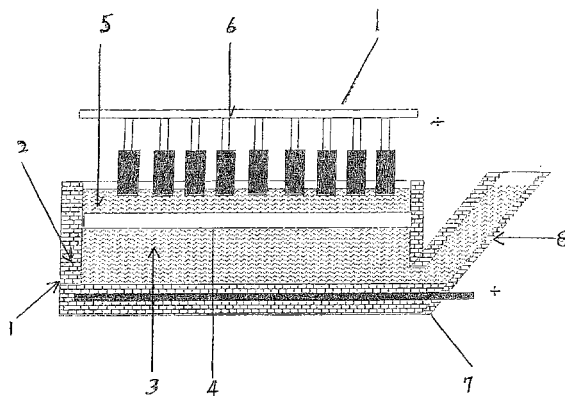
(72) Inventor(es): Bjorn Myhre, Kay Johansen, Krister Engvoll,
Marianne Engvoll, Sadoway Donald

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT US2007063555 de 08/03/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/106709 de 20/09/2007

(57) Resumo: MÉTODOS PARA PRODUZIR E REFINAR UM METAL EM UM MÉTODO ELETROLÍTICO, PARA REFINO ELETROLÍTICO DE METAIS, E PARA PRODUZIR ELETROLITICAMENTE UMA LIGA. A presente invenção diz respeito a um método para produção e refino eletrolítico de metais com um ponto de fusão acima de cerca de 1.00 °C, particularmente silício, onde é provida uma primeira célula eletrolítica com uma camada superior de eletrólito fundido de um primeiro eletrólito, uma camada inferior de liga fundida de uma liga do metal a ser refinado, e pelo menos um metal mais nobre que o metal a ser refinado. A camada de liga inferior é o catodo na primeira célula e um anodo é posicionado na camada superior de eletrólito fundido. Uma segunda célula eletrolítica é também provida com uma camada superior de metal fundido do mesmo metal que o metal a ser refinado, a dita camada constituindo um catodo, uma camada inferior de liga fundida, a dita camada inferior constituindo um anodo, a dita liga tendo uma maior densidade que o metal a ser refinado, e uma camada intermediária de eletrólito fundido com uma densidade entre a densidade das camadas fundidas superior e inferior. Ambos os eletrólitos são eletrólitos a base de óxido contendo óxido do metal a ser refinado, e o eletrólito está em um estado fundido e tem um ponto de fusão abaixo da temperatura operacional do processo. Matéria-prima compreendendo um óxido do metal a ser refinado é adicionada à primeira célula e corrente elétrica continua é conduzida através do anodo para o catodo de maneira tal que o metal a ser refinado mova-se do anodo e seja depositado no estado fundido no catodo. As duas células podem ser operadas em duas etapas separadas. Uma para produzir uma liga e a outra para refinar metal da liga.



“MÉTODOS PARA PRODUZIR E REFINAR UM METAL EM UM MÉTODO ELETROLÍTICO, PARA REFINO ELETROLÍTICO DE METAIS, E PARA PRODUZIR ELETROLITICAMENTE UMA LIGA”

Campo Da Invenção

5 A presente invenção diz respeito a um método para produção e refino eletrolítico de metal com um alto ponto de fusão, acima de cerca de 1.000 °C, particularmente silício.

Fundamentos Da Invenção

10 Existe uma demanda crescente de metais de alta pureza, particularmente silício de alta pureza de grau solar e grau eletrônico. Estoque de alimentação de silício grau solar para células solares tem sido baseado em sucatas/rejeitos de silício grau eletrônico da indústria de semicondutores. Silício grau eletrônico é produzido pela produção de silano a partir de silício metalúrgico e redução da fase gasosa do silano a silício. Entretanto, este
15 processo é bastante caro. Além do mais, a disponibilidade de sucata/rejeitos da indústria de semicondutores é atualmente muito pequena para suprir o mercado de células solares em rápido crescimento.

Pela patente US 3.219.561, é conhecido um método para produzir silício e germânio refinados pela passagem de uma corrente contínua
20 entre um anodo em contato com um banho de sal fundido contendo um fluoreto e um óxido de silício ou germânio e um catodo em contato com um outro banho de sal fundido contendo um fluoreto, onde os banhos são separados por uma liga fundida de silício ou germânio e um outro metal para reduzir o óxido de silício ou germânio a silício ou germânio e depositá-lo no
25 catodo. Neste processo eletrolítico, o silício ou germânico são depositados como um sólido no catodo. O metal sólido tem que ser removido do catodo e tem que ser triturado e tratado por ácidos a fim de remover impurezas aprisionadas no metal depositado no catodo.

Na patente US 3.254.010, é revelado um outro método para

refinar silício e germânio impuros onde uma corrente passa entre um catodo e um anodo através de um eletrólito de sal fundido contendo um fluoreto, onde o anodo é feito de silício ou germânio impuro ou ligas de silício ou germânio impuro com metais mais nobres que o silício ou germânio para depositar no catodo silício ou germânio refinado. Também, neste processo, silício refinado sólido ou germânio refinado sólido são depositados no catodo. O eletrólito é preferivelmente criolita. O processo da patente US 3.254.010 assim tem os mesmos inconvenientes do método da patente US 3.219.561.

Finalmente, para metais com pontos de fusão relativamente baixos, tal como alumínio, o refino eletrolítico é um processo convencional e está descrito na patente US 1.534.318. Nesta patente, está descrito um processo para o refino eletrolítico de alumínio, onde é estabelecida uma camada inferior de metal fundido contendo alumínio como um anodo, uma camada superior de alumínio fundido como o catodo, e uma camada intermediária de eletrólito fundido de uma maior densidade do que o alumínio fundido, cujo eletrólito é essencialmente fluoretos e substancialmente isenta de cloretos. A corrente passa do metal do anodo através do eletrólito para o catodo de alumínio, onde alumínio é removido do metal do anodo e depositado no estado fundido no catodo. O eletrólito fundido contém fluoretos de alumínio e sódio e entre 20 e 60 % de fluoreto de um metal alcalino terroso com um peso atômico maior que 80, por exemplo, fluoreto de bário.

O processo citado revelado na patente US 1.534.318, entretanto, não pode ser usado para refino eletrolítico de metais com um alto ponto de fusão, superior a 1.000 °C, uma vez que muito vapor de fluoreto se formaria no eletrólito fundido a base de fluoreto a tais altas temperaturas, destruindo as propriedades do eletrólito.

Existe portanto uma necessidade de um processo por meio do que metais de alto ponto de fusão e alta pureza tal como silício podem ser refinados por um processo de refino eletrolítico.

Descrição Da Invenção

É um objetivo da presente invenção prover um método eletrolítico para a produção e refino de metais de altos pontos de fusão, acima de cerca de 1.000 °C, particularmente silício, onde o metal refinado está em um estado fundido.

A presente invenção assim diz respeito a um método eletrolítico para produção e refino de metais com um ponto de fusão acima de cerca de 1.000 °C, particularmente silício, o dito método sendo caracterizado em que ele:

(a) provê a uma primeira célula eletrolítica uma camada superior de eletrólito fundido compreendendo um primeiro eletrólito a base de óxido contendo um óxido do metal a ser refinado, em que o primeiro eletrólito está em um estado fundido e tem um ponto de fusão abaixo da temperatura operacional do processo, um anodo posicionado na camada eletrolítica fundida superior, e uma camada de liga metálica fundida inferior compreendendo uma liga do metal a ser refinado, e pelo menos um metal mais nobre que o metal a ser refinado, a dita liga constituindo um catodo na primeira célula eletrolítica, o dito primeiro eletrólito tendo uma densidade menor que a densidade da liga;

(b) adiciona uma matéria-prima à dita camada superior de eletrólito fundido, a matéria-prima compreendendo um óxido de metal do metal a ser refinado;

(c) passa uma corrente contínua pelo anodo até o catodo para reduzir o óxido de metal para produzir uma liga com uma maior concentração do metal a ser refinado;

(d) transfere a liga para a camada inferior de liga fundida da primeira célula eletrolítica para uma segunda célula eletrolítica de maneira a prover uma camada inferior de liga fundida compreendendo a liga para uma segunda célula eletrolítica, a dita liga constituindo um anodo na segunda

célula eletrolítica;

(e) provê à segunda célula eletrolítica uma camada superior de metal fundido compreendendo um metal igual ao metal a ser refinado, a dita camada superior de metal fundido constituindo um catodo, e uma camada intermediária de eletrólito fundido compreendendo um segundo eletrólito a base de óxido contendo um óxido do metal a ser refinado, onde o segundo eletrólito está em um estado fundido e tem um ponto de fusão abaixo da temperatura operacional do processo, o dito segundo eletrólito tendo uma densidade entre a densidade da camada superior de metal fundido e a camada inferior de liga fundida; e

(f) passa uma corrente elétrica contínua pelo anodo até o catodo da segunda célula eletrolítica por meio do que o metal a ser refinado move-se da liga do anodo para a camada superior de metal fundido.

Com uso das duas células eletrolíticas da presente invenção, a primeira célula produz uma liga a partir da matéria-prima e a segunda célula refina a liga para produzir um metal.

Na primeira célula, corrente contínua passa pelo anodo, o primeiro eletrólito e a liga do catodo para produzir uma liga com uma maior concentração do metal a ser refinado na camada da liga a partir da matéria-prima.

Na segunda célula, corrente contínua passa pela liga do anodo, o segundo eletrólito e o metal para refinar a liga no metal.

As duas células podem também ser operadas independentemente uma da outra. Assim, o método da presente invenção pode ser definido como um processo de duas etapas. A primeira etapa é a produção de uma liga a partir da matéria-prima em uma célula eletrolítica; e a segunda etapa é o refino de uma liga para fazer um metal.

A liga é preferivelmente transferida da primeira célula eletrolítica para a segunda célula eletrolítica em um estado fluido, mas a liga

pode também ser vazada da primeira célula eletrolítica, solidificada e suprida à segunda célula eletrolítica no estado sólido.

No geral, o método para produzir eletroliticamente uma liga compreendendo um primeiro e segundo metais, de acordo com a presente invenção, caracterizado em que:

(a) provê a uma primeira célula eletrolítica uma camada superior de eletrólito fundido compreendendo um primeiro eletrólito a base de óxido contendo um óxido do primeiro metal, em que o primeiro eletrólito está em um estado fundido e tem um ponto de fusão abaixo da temperatura operacional do processo, um anodo posicionado na camada superior de eletrólito fundido, e uma camada inferior de liga fundida compreendendo uma liga do primeiro metal e do segundo metal, em que o segundo metal é mais nobre que o primeiro metal, a dita liga constituindo um catodo na primeira célula eletrolítica, o dito primeiro eletrólito tendo uma densidade menor que a densidade da liga;

(b) adiciona uma matéria-prima à dita camada superior de eletrólito fundido, a matéria-prima compreendendo um óxido de metal do primeiro metal; e

(c) passa uma corrente contínua do anodo para a liga do catodo na primeira célula eletrolítica para produzir uma liga com uma maior concentração do primeiro metal.

A matéria-prima é qualquer fonte convencional de óxido de metal contendo o metal a ser refinado, ou do primeiro metal, por exemplo, quartzo para silício, ou rutilo para titânio.

O método de refino da presente invenção pode usar liga feita de um processo diferente da primeira etapa da presente invenção.

No geral, o método para refinar eletroliticamente a liga no metal de acordo com a presente invenção é caracterizado em que:

(a) provê a uma segunda célula eletrolítica uma camada

superior de metal fundido compreendendo um metal igual ao metal a ser refinado, a dita camada superior de metal fundido constituindo um catodo, uma camada inferior de liga fundida compreendendo uma liga do metal a ser refinado, e pelo menos um metal mais nobre que o metal a ser refinado, a dita
5 camada inferior constituindo um anodo, e uma camada intermediária de eletrólito fundido compreendendo um segundo eletrólito a base de óxido contendo um óxido do metal a ser refinado, onde o segundo eletrólito está em um estado fundido e tem um ponto de fusão abaixo da temperatura operacional do processo, o dito segundo eletrólito tendo uma densidade entre
10 a densidade da camada superior de metal fundido e a camada inferior de liga fundida; e

(b) passar uma corrente elétrica contínua da liga do anodo através do segundo eletrólito para o catodo, por meio do que o metal a ser refinado move-se da liga e é depositado no estado fundido no catodo.

15 O metal a ser produzido e refinado é, além do silício, titânio e escândio.

No processo de refino, tanto a liga quanto um metal menos puro do metal a ser refinado podem ser adicionados à camada da liga. Por exemplo, silício grau metalúrgico pode ser adicionado à camada da liga,
20 sendo assim refinado.

Um dos aspectos exclusivos da presente invenção é que uma variedade de matérias primas pode ser usada na primeira célula. A produção carbotérmica normal de metal coloca restrições a respeito do tipo de matéria-prima usada e introduz impurezas no metal, especialmente por meio da fonte
25 de carbono. Qualquer forma de particulado de matéria-prima pode ser adicionada na primeira célula, e as impurezas da fonte de carbono são eliminadas, uma vez que não é necessária nenhuma fonte de carbono. Isto significa que a liga pode ser mais pura que ligas convencionais, e assiste no processo de refino da presente invenção.

Conforme montado, a liga usada no refino não precisa ser a liga feita de acordo com a presente invenção.

Quando o processo é primeiramente iniciado, a camada de liga pode compreender uma liga do metal a ser refinado e um metal ou metais mais nobres que o metal a ser refinado, denominado segundo metal, ou o segundo metal, sozinho. Durante o desenvolvimento do processo, a própria liga formará à medida que o metal a ser refinado ou o primeiro metal mover-se para a camada de liga.

A camada inferior de liga fundida compreendendo a liga do metal a ser refinado ou o primeiro metal e pelo menos um metal mais nobre que o metal a ser refinado ou o segundo metal tem que ter uma composição que atende as seguintes exigências:

- uma densidade maior que a densidade do primeiro e segundo eletrólito fundido; e
- um ponto de fusão próximo ou abaixo do ponto de fusão do metal a ser refinado, de forma que ele se funda e possa escoar nas temperaturas operacionais do método da invenção.

Particularmente, para o refino de silício, a camada da liga fundida inferior pode consistir, por exemplo, em liga de Si-Cu, liga FeSi ou liga Cu-Fe-Si. Essas ligas têm pontos de fusão bem abaixo do ponto de fusão do silício e, correspondentemente, também abaixo da temperatura de fusão do primeiro e segundo eletrólito.

O primeiro eletrólito a base de óxido tem que ter uma composição que atende as seguintes exigências:

- tem que ter uma densidade na temperatura operacional que é menor que a densidade da camada de liga inferior da liga contendo o metal a ser refinado;
- tem que ter um ponto de fusão abaixo da temperatura operacional;

- tem que ter solubilidade para íons do metal a ser refinado;
- os constituintes principais do eletrólito a base de óxido têm que ser menos nobres que o metal a ser refinado; e
- tem que conter um óxido do metal a ser refinado, por exemplo, SiO_2 , para silício.

O segundo eletrólito a base de óxido tem que ter uma composição que atende as exigências do primeiro eletrólito a base de óxido, e tem que ter uma densidade na temperatura operacional que é maior que a densidade do metal a ser refinado.

- Os eletrólitos a base de óxido têm adicionalmente as vantagens de que óxidos são não tóxicos e têm baixas pressões de vapor. Uma outra vantagem é que eletrólitos a base de óxido usados são não tóxicos e não têm que ser depositados como resíduo especial. A natureza não tóxica dos eletrólitos é verdadeira, exceto por aqueles que contêm óxido de bário, em virtude de óxido de bário ser considerado tóxico.

Para a presente invenção, e especialmente para silício, os eletrólitos a base de óxido seguintes são adequados:

- CaO-SiO_2 , preferivelmente contendo 40-75 % em peso de SiO_2 ;
- CaO-MgO-SiO_2 com um teor de MgO de até 40 %;
- $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ com um teor de Al_2O_3 de até 50 %;
- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$;
- BaO-SiO_2 , preferivelmente contendo 25-60 % em peso de SiO_2 ;
- $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$, preferivelmente cerca de 10-50 % em peso de BaO , cerca de 10-50 % em peso de TiO_2 e cerca de 10-50 % em peso de SiO_2 ;
- $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$, preferivelmente cerca de 10-50 % em peso de CaO , cerca de 10-50 % em peso de TiO_2 e cerca de 10-50 % em peso de

SiO₂;

- MgO-TiO₂-SiO₂, preferivelmente cerca de 10-50 % em peso de MgO, cerca de 10-50 % em peso de TiO₂ e cerca de 10-50 % em peso de SiO₂;

- 5 - Al₂O₃-CaO-MgO-SiO₂; e
 - CaO-MgO-SiO₂-TiO₂.

Além de haletos, fluoretos particularmente alcalinos e alcalinos terrosos, podem ser adicionados aos eletrólitos a base de óxido a fim de modificar a viscosidade, densidade, ponto de fusão e condutividade elétrica dos eletrólitos. A quantidade de haletos adicionada aos eletrólitos a base de óxido é preferivelmente abaixo de 20 % em peso e mais preferivelmente abaixo de 7 % em peso.

Particularmente para silício, os eletrólitos a base de óxido devem ter uma densidade acima de cerca de 2,57 g/cm³ que é a densidade do silício fundido no ponto de fusão do silício, e abaixo de cerca de 3,37 g/cm³ se for usado FeSi 75 % como a liga e abaixo de cerca de 5,5 g/cm³ se for usado FeSi 50 % como liga. Para silício, os eletrólitos a base de óxido têm que ter um ponto de fusão próximo ou abaixo do ponto de fusão do silício que é 1.414 °C.

20 Um eletrólito a base de óxido adequado particular para silício é um eletrólito de CaO-SiO₂ contendo 40-75 % de SiO₂. Este eletrólito tem uma densidade entre cerca de 2,5 g/cm³ e cerca de 2,7 g/cm³, e tem uma alta solubilidade de íons de Si, baixa solubilidade de Si e baixa volatilidade a uma temperatura operacional acima do ponto de fusão do silício.

25 O primeiro e segundo eletrólito podem ter a mesma composição, ou eles podem ser diferentes. O segundo eletrólito tem que ter uma densidade no estado fundido tal que ele forme a camada intermediária de eletrólito fundido e se posicione entre a camada superior de metal fundido e a camada inferior de liga fundida. O primeiro eletrólito não fica assim

impedido. O primeiro eletrólito tem que ter uma densidade no estado fundido de maneira tal que ele flutue no topo da camada inferior de liga fundida, isto é, que tenha uma densidade menor que a da liga fundida. Entretanto, o primeiro eletrólito não precisa ter uma densidade no estado fundido que é maior que o metal no estado fundido.

Tanto a produção da liga quanto o método de refino da presente invenção podem ser realizados em vasos convencionais adequados que têm um revestimento refratário resistente ao calor, tais como alumina, nitreto de magnésia e silício, carboneto de silício ou grafite. As paredes laterais do vaso podem favoravelmente ser providas com sistemas de resfriamento convencionais, tais como elementos resfriados por evaporação a fim de criar um revestimento congelado no interior das paredes laterais dos vasos.

Na presente invenção, quando o método implica simultaneamente produzir e refinar onde são empregados vasos separados, eles podem estar em comunicação fluida um com o outro, tal como através de um tubo na parede lateral de ambos os vasos. A porta do tubo em ambas paredes laterais tem que ser posicionada abaixo do nível da camada inferior de liga fundida, em outras palavras, o topo da camada de liga fundida deve estar acima do nível das portas para o tubo que fornece comunicação fluida entre os vasos. Em um arranjo como esse, um vaso age como a primeira célula eletrolítica para produzir a liga e o outro vaso age como a segunda célula eletrolítica para refino.

Preferivelmente, um único vaso é usado para simultaneamente fazer a liga e refinar o metal, em que o vaso foi dividido na primeira célula eletrolítica e na segunda célula eletrolítica, e as duas células ficam em comunicação fluida uma com a outra por meio da camada de liga. Um arranjo como esse está mostrado na patente US 3.219.561, publicada em 23 de novembro de 1965, cujos conteúdos estão aqui incorporados pela referência.

Nos arranjos para produzir simultaneamente a liga e refinar o metal, os dois eletrólitos são separados um do outro e não se contaminam.

Em qualquer arranjo, os anodos e os catodos são conectados a uma fonte de corrente contínua de uma maneira convencional a fim de suprir
5 corrente contínua para o método.

Quando corrente contínua passa pela célula ou células eletrolíticas, o metal a ser refinado, por exemplo, silício na liga entra no segundo eletrólito a base de óxido juntamente com íons de qualquer impureza na liga que seja eletroquimicamente menos nobre que o silício. Uma vez que
10 silício é o elemento menos nobre do segundo eletrólito, íons de silício serão reduzidos no catodo e formarão silício puro fundido, que é coletado no catodo de silício fundido. Assim, impurezas mais nobres que silício são aprisionadas na camada da liga, enquanto impurezas menos nobres que silício são aprisionadas no segundo eletrólito.

15 O método de refino da presente invenção pode ser realizado tanto como um processo em lotes quanto como um processo contínuo.

Quando o método de refino é realizado como um processo em lotes, liga é adicionada à camada de liga de forma contínua ou intermitente. Eventualmente, os eletrólitos e a liga se tornarão muito altas em impurezas. O
20 processo é então interrompido e os eletrólitos e a parte remanescente da liga são removidos da célula. A nova liga e os novos eletrólitos a base de óxido são adicionados juntamente com um catodo de partida do metal a ser refinado, após o que corrente elétrica passa novamente pela célula eletrolítica.

Quando são usadas duas células separadas, uma primeira para
25 a produção da liga e uma segunda para o refino, a liga da segunda célula que é esgotada no metal a ser refinado é aprisionada intermitentemente e adicionada na primeira célula eletrolítica.

Quando o método de refino da presente invenção é realizado como um processo contínuo, existem meios arranjados para suprimento

contínuo ou intermitente de liga, meios para remoção contínua ou intermitente de eletrólitos a base de óxido e meios para suprimento contínuo ou intermitente de eletrólitos a base de óxido frescos. Finalmente, são arranjados meios para vazamento contínuo ou intermitente de metal refinado da camada superior de metal fundido. O motivo para remoção de liga é que a liga, durante a eletrólise, conseguirá um maior teor de elementos impurezas mais nobres do que o metal a ser refinado. Também, durante eletrólise, os eletrólitos terão um maior teor de elementos menos nobres que o metal a ser refinados e, para reduzir este conteúdo de elementos impureza, parte dos eletrólitos são removidos e podem, depois da purificação, ser retornados às camadas de eletrólito na célula a ser depositada.

De uma maneira similar, o método tanto para fabricar a liga quanto refinar o metal pode ser realizado tanto como um processo em lote quanto um processo contínuo.

Pela presente invenção, é assim provido um método simples e barato para obter uma forma pura de metais, especialmente silício. Ligas de baixo custo do metal a ser refinado e de um metal mais nobre que o metal a ser refinado podem ser usadas como a liga. Para silício, ligas de silício tais como ligas FeSi e ligas Cu-Si podem ser usadas como liga. Tais ligas podem ser produzidas de acordo com a presente invenção ou de qualquer maneira convencional usando qualquer meio convencional.

Descrição Resumida Dos Desenhos

A figura 1 mostra uma vista esquemática do método de refino de acordo com a invenção;

A figura 2 mostra uma vista esquemática do método para fabricar a liga e refinar o metal de acordo com a invenção; e

A figura 3 mostra um esquema de um método para produzir a liga.

Descrição Detalhada Da Invenção

Na figura 1, está mostrada uma vista esquemática de uma célula eletrolítica para realizar o método da presente invenção para refino de silício. A célula eletrolítica compreende um vaso 1 com uma camada de refratário 2. Na célula eletrolítica existe uma camada inferior 3 de uma liga de silício e um metal mais nobre que silício, tal como uma liga Cu-Si, que age como um anodo na célula eletrolítica. Acima da camada inferior de anodo 3 existe um eletrólito a base de óxido 4 com uma densidade menor que a densidade da liga do anodo 3 e uma densidade maior que o silício fundido. Um eletrólito adequado 4 é uma mistura de 50 % em peso de CaO e 50 % em peso de SiO₂. Por cima da camada de eletrólito 4, existe uma camada 5 de silício metálico puro que age como um catodo. O anodo 4 e o catodo 5 são, por meio dos contatos 6 e 7, respectivamente, conectados a uma fonte de corrente contínua (não mostrada) para conduzir corrente para a célula eletrolítica. Quando corrente contínua passa através da célula eletrolítica, silício na liga do anodo 3 entra no eletrólito a base de óxido 4 juntamente com íons de qualquer impureza na liga do anodo 3 que é eletroquimicamente menos nobre que silício. Uma vez que silício é o elemento mais nobre do eletrólito 4, íons de silício serão reduzidos no catodo 5 e formarão silício puro, que é coletado no catodo de silício fundido 5. Assim, impurezas mais nobres que silício são aprisionadas na camada do anodo 3, enquanto impurezas menos nobres que silício são aprisionadas no eletrólito 4. Silício refinado puro é de tempos em tempos vazado da camada de catodo fundido 5. Liga de anodo sólido ou fundido adicional ou grau não refinado de sólido ou fundido do metal a ser refinado é suprido de forma contínua ou intermitente à camada do anodo fundida 3 através de um canal de suprimento de liga do anodo 8.

Depois de algum tempo de operação da célula eletrolítica, a camada do anodo terá um maior teor de impurezas de metais mais nobres que silício e o eletrólito terá um maior teor de elementos menos nobres que silício.

A célula eletrolítica tem que por isso ser interrompida e reiniciada com liga de anodo puro e novo eletrólito não contaminado.

Na figura 2, o vaso 10 tem camada refratária 11. A camada de liga 12 compreende a liga e as camadas de eletrólito 13 contém o segundo eletrólito e a camada de eletrólito 14 contém o primeiro eletrólito. A camada 5 15 é metal puro e age como catodo. O anodo 16 e o catodo 17 por meio de contatos convencionais são conectados a uma fonte de corrente contínua, não mostrada. A parede 18 separa as duas células, a primeira célula eletrolítica 19 e a segunda célula eletrolítica 20. A camada de liga 12 escoa entre as duas 10 células sob a parede 18. Na primeira célula eletrolítica 19, matéria-prima, por exemplo, quartzo, SiO_2 , é reduzida eletroliticamente ao estado metálico, tal como silício, para aumentar a concentração do metal a ser refinado na camada de liga 12 e em seguida na segunda célula eletrolítica 20, o metal a ser refinado, tal como liga de silício, move-se da camada de anodo através da 15 segunda camada de eletrólito 13 para a camada de metal puro 15. A camada de liga 12 enche as células a um nível acima da borda inferior da parede 18 e assim separa os dois eletrólitos das duas células. O anodo 16 é imerso na camada de eletrólito 14 e o catodo 17 é imerso na camada de metal 15, mas nenhuma fica em contato direto com a camada de liga 12. A camada de liga 20 12 age como um eletrodo comum.

O metal a ser refinado e os elementos mais nobres que o metal a ser refinado que estão no primeiro eletrólito da camada de eletrólito 14 precipitam e se ligam com a liga fundida.

O anodo 16 pode ser tanto inerte quando consumível, tais 25 como carbono cozido ou grafite.

Na figura 3, no vaso 30, que foi um cadinho de grafite, a camada de eletrólito 31 teve uma composição de 55 % em peso de CaO e 45 % em peso de SiO_2 . A matéria-prima de SiO_2 , quartzo, foi adicionada freqüentemente à camada 31 para manter a composição do eletrólito e prover

uma fonte de matéria-prima ao processo. Uma tensão de 4,5 V foi aplicada entre o anodo de grafite 32 e o catodo 33, para dar uma densidade de corrente do catodo de aproximadamente 1 A/cm^2 . A temperatura da célula foi mantida constante a 1.650°C . A célula começou com um catodo líquido 34 feito de cobre. O primeiro metal é silício e o segundo metal é cobre nesta célula.

À medida que corrente passa pela célula, íons de óxido de silício são transportados para o catodo, onde eles são reduzidos a silício. Depois de 12 horas de eletrólise, o catodo de cobre continha cerca de 20 % em peso de Si, dando uma eficiência de corrente de cerca de 40 %. Assim, a liga foi produzida de SiCu.

Conforme pode-se ver, esta célula começou com segundo metal puro na camada de liga e através da operação da célula a liga é formada na camada de liga.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para produzir e refinar um metal em um método eletrolítico, caracterizado pelo fato de que compreende:

5 prover a uma primeira célula eletrolítica uma camada superior de eletrólito fundido compreendendo um primeiro eletrólito a base de óxido contendo um óxido do metal a ser refinado, em que o primeiro eletrólito está em um estado fundido e tem um ponto de fusão abaixo da temperatura operacional do processo, um anodo posicionado na camada eletrolítica fundida superior, e uma camada de liga fundida inferior compreendendo uma
10 liga do metal a ser refinado, e pelo menos um metal mais nobre que o metal a ser refinado, a dita liga constituindo um catodo na primeira célula eletrolítica, a dita primeira célula eletrolítica tendo uma densidade menor que a densidade da liga;

15 adicionar uma matéria-prima à dita camada superior de eletrólito fundido, a matéria-prima compreendendo um óxido de metal do metal a ser refinado;

 passar uma corrente contínua pelo anodo até o catodo para reduzir o óxido de metal para produzir uma liga com uma maior concentração do metal a ser refinado;

20 transferir a liga para a camada inferior de liga fundida da primeira célula eletrolítica para uma segunda célula eletrolítica de maneira a prover uma camada inferior de liga fundida compreendendo a liga para uma segunda célula eletrolítica, a dita liga constituindo um anodo na segunda célula eletrolítica;

25 prover à segunda célula eletrolítica uma camada superior de metal fundido compreendendo um metal igual ao metal a ser refinado, a dita camada superior de metal fundido constituindo um catodo, e uma camada intermediária de eletrólito fundido compreendendo um segundo eletrólito a base de óxido contendo um óxido do metal a ser refinado, onde o segundo

eletrólito está em um estado fundido e tem um ponto de fusão abaixo da temperatura operacional do processo, o dito segundo eletrólito tendo uma densidade entre a densidade da camada superior de metal fundido e a camada inferior de liga fundida; e

5 passar uma corrente elétrica contínua pelo anodo até o catodo da segunda célula eletrolítica por meio do que o metal a ser refinado move-se da liga do anodo para a camada superior de metal fundido.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
10 pelo fato de que a primeira célula e a segunda célula são vasos separados que ficam em comunicação fluida por meio de um tubo.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
pelo fato de que a primeira célula e a segunda célula estão no mesmo vaso e são separadas por uma parede, e estão em comunicação fluida por meio de um espaço sob a parede.

15 4. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
pelo fato de que o metal a ser refinado é silício, titânio ou escândio.

5. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
pelo fato de que o primeiro e segundo eletrólitos são os mesmos.

20 6. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
pelo fato de que o metal mais nobre que o metal a ser refinado é cobre, ferro ou prata.

7. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
pelo fato de que a camada inferior de liga fundida compreende uma liga do metal a ser refinado, e pelo menos um metal mais nobre que o metal a ser
25 refinado tem um ponto de fusão abaixo do ponto de fusão do metal a ser refinado.

8. Método, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado
pelo fato de que o eletrólito a base de óxido contém até 20 % em peso de um haleto.

9. Método, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o eletrólito a base de óxido contém até 7 % em peso de um haleto.

5 10. Método, de acordo com a reivindicação 5, para refino de silício, caracterizado pelo fato de que o eletrólito a base de óxido é o CaO-SiO₂.

11. Método, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que os eletrólitos a base de óxido contêm 40-75 % em peso de SiO₂.

10 12. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o eletrólito a base de óxido é selecionado entre CaO-Al₂O₃-SiO₂ contendo até 50 % em peso de Al₂O₃, BaO-SiO₂, BaO-TiO₂-SiO₂, CaO-TiO₂-SiO₂, MgO-TiO₂-SiO₂, Al₂O₃-CaO-MgO-SiO₂, Al₂O₃-CaO-SiO₂-TiO₂ contendo até 40 % em peso de MgO e CaO-MgO-SiO₂-TiO₂.

15 13. Método, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o eletrólito a base de óxido é BaO-SiO₂ contendo 25-60 % em peso de SiO₂.

20 14. Método, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o eletrólito a base de óxido contém cerca de 10-50 % em peso de BaO, cerca de 10-50 % em peso de TiO₂ e cerca de 10-50 % em peso de SiO₂.

25 15. Método, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o eletrólito a base de óxido contém cerca de 10-50 % em peso de CaO, cerca de 10-50 % em peso de TiO₂ e cerca de 10-50 % em peso de SiO₂.

16. Método, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o eletrólito a base de óxido contém cerca de 10-50 % em peso de MgO, cerca de 10-50 % em peso de TiO₂ e cerca de 10-50 % em peso de SiO₂.

17. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a liga do anodo é uma liga Cu-Si.

18. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a liga do anodo é uma liga de ferro-silício.

5 19. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a liga do anodo é uma liga Cu-Fe-Si.

20. Método para refino eletrolítico de metais com um ponto de fusão acima de cerca de 1.000 °C, particularmente silício, caracterizado pelo fato de que compreende prover uma camada superior de metal fundido compreendendo um metal igual ao metal a ser refinado, a dita camada superior de metal fundido constituindo um catodo, uma camada inferior de liga fundida compreendendo uma liga do metal a ser refinado, e pelo menos um metal mais nobre que o metal a ser refinado, a dita camada inferior de liga fundida constituindo um anodo, a dita liga tendo uma maior densidade que o metal a ser refinado, e uma camada intermediária de eletrólito fundido compreendendo um segundo eletrólito a base de óxido contendo um óxido do metal a ser refinado, onde o primeiro eletrólito está no estado fundido e tem um ponto de fusão abaixo da temperatura operacional do processo, o dito segundo eletrólito tendo uma densidade entre a densidade da camada superior de metal fundido e a camada inferior de liga fundida, e passando uma corrente elétrica contínua do anodo através do eletrólito para o catodo, por meio do que o metal a ser refinado move-se do anodo e é depositado no estado fundido no catodo.

10
15
20

21. Método, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que o metal a ser refinado é silício, titânio ou escândio.

25

22. Método, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que a camada inferior de liga fundida compreende uma liga de uma liga do metal a ser refinado, e pelo menos um metal mais nobre que o metal a ser refinado, tem um ponto de fusão abaixo do ponto de fusão do

metal a ser refinado.

23. Método, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que o eletrólito a base de óxido contém até 20 % em peso de um haleto.

5 24. Método, de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que o eletrólito a base de óxido contém até 7 % em peso de um haleto.

25. Método, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que o eletrólito a base de óxido é o CaO-SiO_2 .

10 26. Método, de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo fato de que o primeiro eletrólito a base de óxido contém 40-75 % em peso de SiO_2 .

27. Método, de acordo com a reivindicação 20, para refino de silício, caracterizado pelo fato de que o eletrólito a base de óxido é selecionado entre $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ contendo até 50 % em peso de Al_2O_3 , BaO-SiO_2 , $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{MgO-TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ contendo até 40 % em peso de MgO e $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-TiO}_2$.

28. Método, de acordo com a reivindicação 27, caracterizado pelo fato de que o eletrólito a base de óxido é BaO-SiO_2 contendo 25-60 % em peso de SiO_2 .

29. Método, de acordo com a reivindicação 27, caracterizado pelo fato de que o eletrólito a base de óxido contém cerca de 10-50 % em peso de BaO , cerca de 10-50 % em peso de TiO_2 e cerca de 10-50 % em peso de SiO_2 .

30. Método, de acordo com a reivindicação 27, caracterizado pelo fato de que o eletrólito a base de óxido contém cerca de 10-50 % em peso de CaO , cerca de 10-50 % em peso de TiO_2 e cerca de 10-50 % em peso de SiO_2 .

31. Método, de acordo com a reivindicação 27, caracterizado pelo fato de que o eletrólito a base de óxido contém cerca de 10-50 % em peso de MgO, cerca de 10-50 % em peso de TiO₂ e cerca de 10-50 % em peso de SiO₂.

5 32. Método, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que a liga do anodo é uma liga Cu-Si.

33. Método, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que a liga do anodo é uma liga de ferro-silício.

10 34. Método, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que a liga do anodo é uma liga Cu-Fe-Si.

35. Método para produzir eletroliticamente uma liga compreendendo um primeiro e segundo metais, caracterizado pelo fato de que compreende:

15 prover a uma primeira célula eletrolítica uma camada superior de eletrólito fundido compreendendo um primeiro eletrólito a base de óxido contendo um óxido do primeiro metal, em que o primeiro eletrólito está em um estado fundido e tem um ponto de fusão abaixo da temperatura operacional do processo, um anodo posicionado na camada superior de eletrólito fundido, e uma camada inferior de liga fundida compreendendo uma
20 liga do primeiro metal e do segundo metal, em que o segundo metal é mais nobre que o metal a ser refinado, a dita liga constituindo um catodo na primeira célula eletrolítica, o dito primeiro eletrólito tendo uma densidade menor que a densidade da liga;

25 adicionar uma matéria-prima à dita camada superior de eletrólito fundido, a matéria-prima compreendendo um óxido de metal do primeiro metal; e

passar uma corrente contínua do anodo para a liga do catodo na primeira célula eletrolítica para produzir uma liga com uma maior concentração do primeiro metal.

36. Método, de acordo com a reivindicação 35, caracterizado pelo fato de que o metal a ser refinado é silício, titânio ou escândio.

37. Método, de acordo com a reivindicação 35, caracterizado pelo fato de que a camada inferior de liga fundida compreende uma liga de uma liga do metal a ser refinado, e pelo menos um metal mais nobre que o metal a ser refinado tem um ponto de fusão abaixo do ponto de fusão do metal a ser refinado.

38. Método, de acordo com a reivindicação 35, caracterizado pelo fato de que o eletrólito a base de óxido contém até 20 % em peso de um haleto.

39. Método, de acordo com a reivindicação 38, caracterizado pelo fato de que o eletrólito a base de óxido contém até 7 % em peso de um haleto.

40. Método, de acordo com a reivindicação 35, caracterizado pelo fato de que o eletrólito a base de óxido é o CaO-SiO_2 .

41. Método, de acordo com a reivindicação 40, caracterizado pelo fato de que o primeiro eletrólito a base de óxido contém 40-75 % em peso de SiO_2 .

42. Método, de acordo com a reivindicação 35, para refino de silício, caracterizado pelo fato de que o eletrólito a base de óxido é selecionado entre $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ contendo até 50 % em peso de Al_2O_3 , BaO-SiO_2 , $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{MgO-TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ contendo até 40 % em peso de MgO e $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-TiO}_2$.

43. Método, de acordo com a reivindicação 35, caracterizado pelo fato de que a liga é uma liga Cu-Si .

44. Método, de acordo com a reivindicação 35, caracterizado pelo fato de que a liga é uma liga ferro-silício.

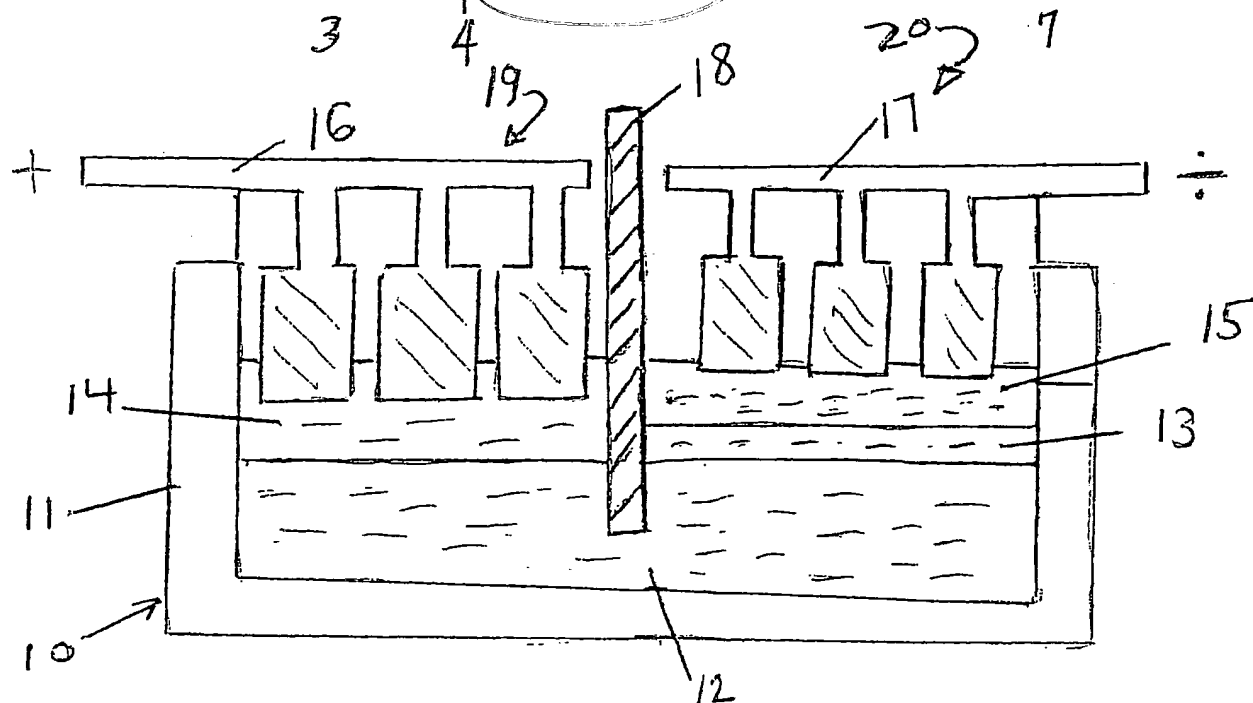
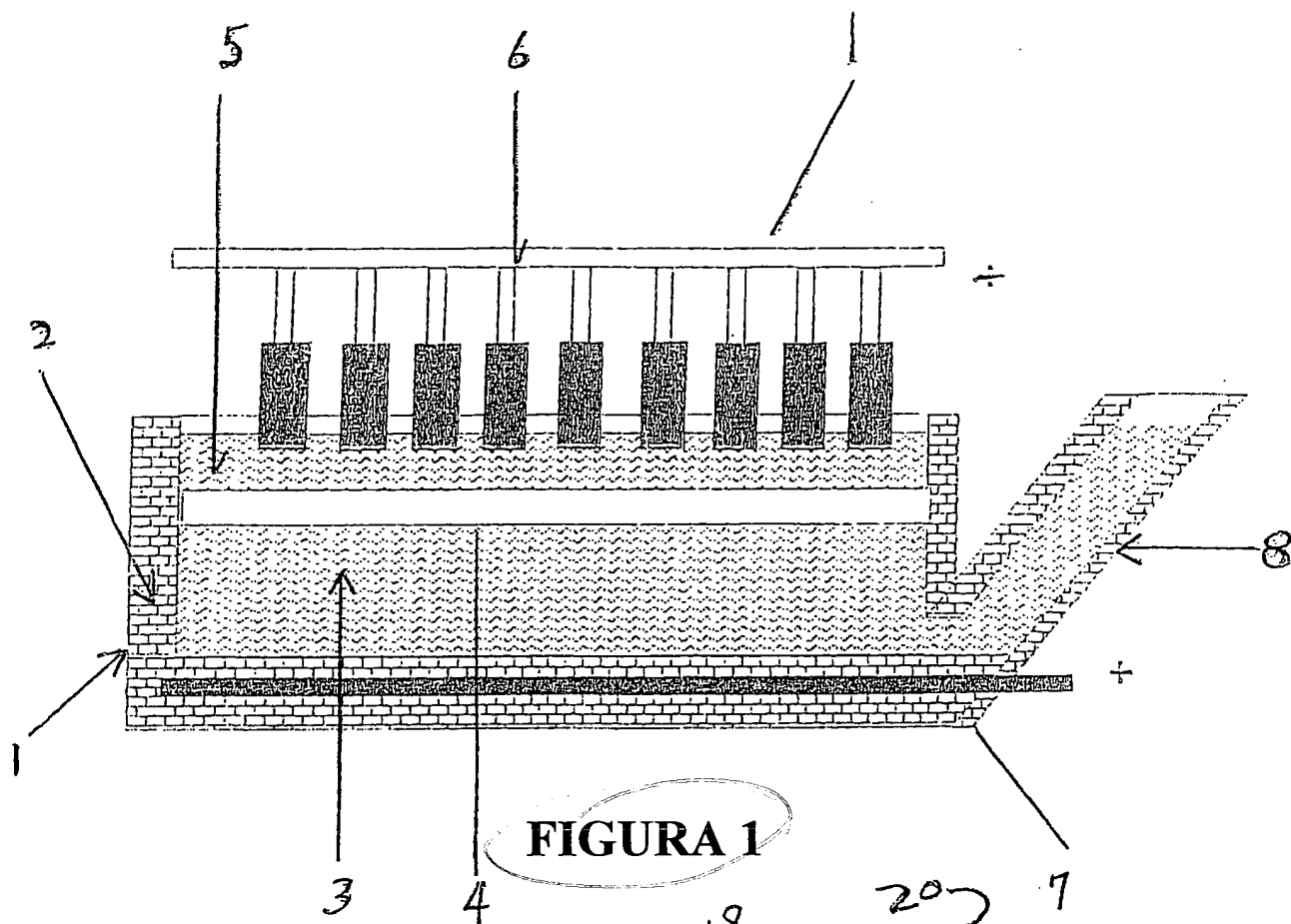
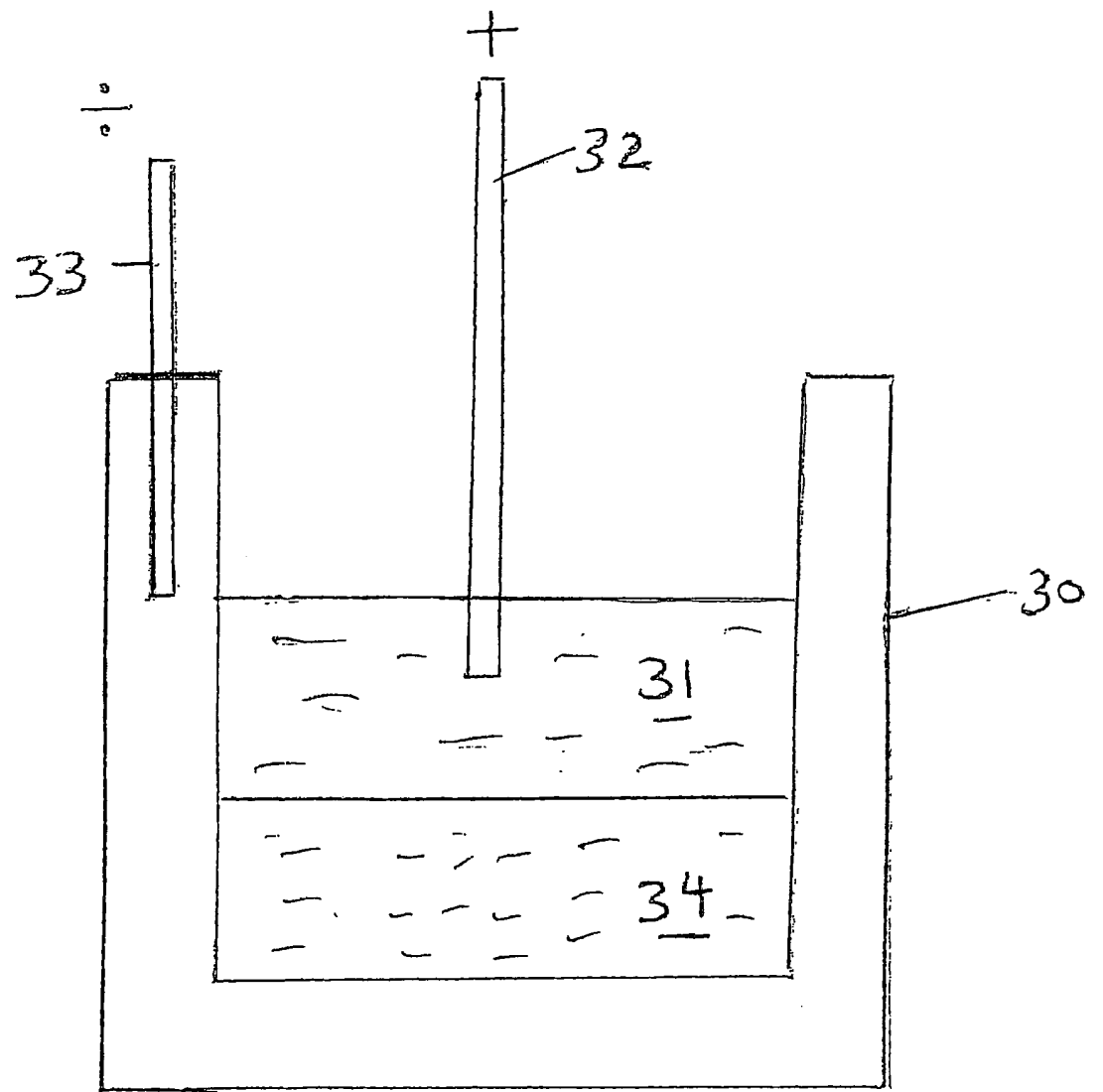


FIGURA 2

**FIGURA 3**

RESUMO

“MÉTODOS PARA PRODUZIR E REFINAR UM METAL EM UM MÉTODO ELETROLÍTICO, PARA REFINO ELETROLÍTICO DE METAIS, E PARA PRODUZIR ELETROLITICAMENTE UMA LIGA”

5 A presente invenção diz respeito a um método para produção e refino eletrolítico de metais com um ponto de fusão acima de cerca de 1.00 °C, particularmente silício, onde é provida uma primeira célula eletrolítica com uma camada superior de eletrólito fundido de um primeiro eletrólito, uma camada inferior de liga fundida de uma liga do metal a ser refinado, e
10 pelo menos um metal mais nobre que o metal a ser refinado. A camada de liga inferior é o catodo na primeira célula e um anodo é posicionado na camada superior de eletrólito fundido. Uma segunda célula eletrolítica é também provida com uma camada superior de metal fundido do mesmo metal que o metal a ser refinado, a dita camada constituindo um catodo, uma camada
15 inferior de liga fundida, a dita camada inferior constituindo um anodo, a dita liga tendo uma maior densidade que o metal a ser refinado, e uma camada intermediária de eletrólito fundido com uma densidade entre a densidade das camadas fundidas superior e inferior. Ambos os eletrólitos são eletrólitos a base de óxido contendo óxido do metal a ser refinado, e o eletrólito está em
20 um estado fundido e tem um ponto de fusão abaixo da temperatura operacional do processo. Matéria-prima compreendendo um óxido do metal a ser refinado é adicionada à primeira célula e corrente elétrica contínua é conduzida através do anodo para o catodo de maneira tal que o metal a ser refinado mova-se do anodo e seja depositado no estado fundido no catodo. As
25 duas células podem ser operadas em duas etapas separadas. Uma para produzir uma liga e a outra para refinar metal da liga.

A requerente apresenta novas vias das reivindicações para conformar o pedido com o pedido internacional.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para produzir e refinar um metal em um método eletrolítico, caracterizado pelo fato de que compreende:

5 prover a uma primeira célula eletrolítica uma camada superior de eletrólito fundido compreendendo um primeiro eletrólito a base de óxido contendo um óxido do metal a ser refinado, em que o primeiro eletrólito está em um estado fundido e tem um ponto de fusão abaixo da temperatura operacional do processo, um anodo posicionado na camada eletrolítica fundida superior, e uma camada de liga fundida inferior compreendendo uma
10 liga do metal a ser refinado, e pelo menos um metal mais nobre que o metal a ser refinado, a dita liga constituindo um catodo na primeira célula eletrolítica, o dito primeiro eletrólito tendo uma densidade menor que a densidade da liga;

15 adicionar uma matéria-prima à dita camada superior de eletrólito fundido, a matéria-prima compreendendo um óxido de metal do metal a ser refinado;

20 passar uma corrente contínua pelo anodo até o catodo para reduzir o óxido de metal para produzir uma liga com uma maior concentração do metal a ser refinado;

25 transferir a liga para a camada inferior de liga fundida da primeira célula eletrolítica para uma segunda célula eletrolítica de maneira a prover uma camada inferior de liga fundida compreendendo a liga para uma segunda célula eletrolítica, a dita liga constituindo um anodo na segunda célula eletrolítica;

30 prover à segunda célula eletrolítica uma camada superior de metal fundido compreendendo um metal igual ao metal a ser refinado, a dita camada superior de metal fundido constituindo um catodo, e uma camada intermediária de eletrólito fundido compreendendo um segundo eletrólito a base de óxido contendo um óxido do metal a ser refinado, onde o segundo eletrólito está em um estado fundido e tem um ponto de fusão abaixo da

temperatura operacional do processo, o dito segundo eletrólito tendo uma densidade entre a densidade da camada superior de metal fundido e a camada inferior de liga fundida; e

5 passar uma corrente elétrica contínua pelo anodo até o catodo da segunda célula eletrolítica por meio do que o metal a ser refinado move-se da liga do anodo para a camada superior de metal fundido.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a primeira célula e a segunda célula são vasos separados que ficam em comunicação fluida por meio de um tubo.

10 3. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a primeira célula e a segunda célula estão no mesmo vaso e são separadas por uma parede, e estão em comunicação fluida por meio de um espaço sob a parede.

15 4. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o metal a ser refinado é silício, titânio ou escândio.

5. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o primeiro e segundo eletrólitos são os mesmos.

20 6. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o metal mais nobre que o metal a ser refinado é cobre, ferro ou prata.

25 7. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a camada inferior de liga fundida compreende uma liga do metal a ser refinado, e pelo menos um metal mais nobre que o metal a ser refinado tem um ponto de fusão abaixo do ponto de fusão do metal a ser refinado.

8. Método, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o eletrólito a base de óxido contém até 20 % em peso de um haleto.

9. Método, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado

pelo fato de que o eletrólito a base de óxido contém até 7 % em peso de um haleto.

10. Método, de acordo com a reivindicação 5, para refino de silício, caracterizado pelo fato de que o eletrólito a base de óxido é o CaO-SiO₂.

11. Método, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que os eletrólitos a base de óxido contêm 40-75 % em peso de SiO₂.

12. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o eletrólito a base de óxido é selecionado entre CaO-Al₂O₃-SiO₂ contendo até 50 % em peso de Al₂O₃, BaO-SiO₂, BaO-TiO₂-SiO₂, CaO-TiO₂-SiO₂, MgO-TiO₂-SiO₂, Al₂O₃-CaO-MgO-SiO₂, Al₂O₃-CaO-SiO₂-TiO₂ contendo até 40 % em peso de MgO e CaO-MgO-SiO₂-TiO₂.

13. Método, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o eletrólito a base de óxido é BaO-SiO₂ contendo 25-60 % em peso de SiO₂.

14. Método, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o eletrólito a base de óxido contém cerca de 10-50 % em peso de BaO, cerca de 10-50 % em peso de TiO₂ e cerca de 10-50 % em peso de SiO₂.

15. Método, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o eletrólito a base de óxido contém cerca de 10-50 % em peso de CaO, cerca de 10-50 % em peso de TiO₂ e cerca de 10-50 % em peso de SiO₂.

16. Método, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o eletrólito a base de óxido contém cerca de 10-50 % em peso de MgO, cerca de 10-50 % em peso de TiO₂ e cerca de 10-50 % em peso de SiO₂.

17. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado

pelo fato de que a liga do anodo é uma liga Cu-Si.

18. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a liga do anodo é uma liga de ferro-silício.

5 19. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a liga do anodo é uma liga Cu-Fe-Si.

20. Método para refino eletrolítico de metais com um ponto de fusão acima de cerca de 1.000 °C, particularmente silício, caracterizado pelo fato de que compreende prover uma camada superior de metal fundido compreendendo um metal igual ao metal a ser refinado, a dita camada superior de metal fundido constituindo um catodo, uma camada inferior de liga fundida compreendendo uma liga do metal a ser refinado, e pelo menos um metal mais nobre que o metal a ser refinado, a dita camada inferior de liga fundida constituindo um anodo, a dita liga tendo uma maior densidade que o metal a ser refinado, e uma camada intermediária de eletrólito fundido
10 compreendendo um segundo eletrólito a base de óxido contendo um óxido do metal a ser refinado, onde o primeiro eletrólito está no estado fundido e tem um ponto de fusão abaixo da temperatura operacional do processo, o dito segundo eletrólito tendo uma densidade entre a densidade da camada superior de metal fundido e a camada inferior de liga fundida, e passando uma corrente elétrica contínua do anodo através do eletrólito para o catodo, por meio do
20 que o metal a ser refinado move-se do anodo e é depositado no estado fundido no catodo.

21. Método, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que o metal a ser refinado é silício, titânio ou escândio.

25 22. Método, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que a camada inferior de liga fundida compreende uma liga de uma liga do metal a ser refinado, e pelo menos um metal mais nobre que o metal a ser refinado, tem um ponto de fusão abaixo do ponto de fusão do metal a ser refinado.

23. Método, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que o eletrólito a base de óxido contém até 20 % em peso de um haleto.

5 24. Método, de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que o eletrólito a base de óxido contém até 7 % em peso de um haleto.

25. Método, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que o eletrólito a base de óxido é o CaO-SiO_2 .

10 26. Método, de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo fato de que o primeiro eletrólito a base de óxido contém 40-75 % em peso de SiO_2 .

15 27. Método, de acordo com a reivindicação 20, para refino de silício, caracterizado pelo fato de que o eletrólito a base de óxido é selecionado entre $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ contendo até 50 % em peso de Al_2O_3 , BaO-SiO_2 , $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{MgO-TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ contendo até 40 % em peso de MgO e $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-TiO}_2$.

20 28. Método, de acordo com a reivindicação 27, caracterizado pelo fato de que o eletrólito a base de óxido é BaO-SiO_2 contendo 25-60 % em peso de SiO_2 .

29. Método, de acordo com a reivindicação 27, caracterizado pelo fato de que o eletrólito a base de óxido contém cerca de 10-50 % em peso de BaO , cerca de 10-50 % em peso de TiO_2 e cerca de 10-50 % em peso de SiO_2 .

25 30. Método, de acordo com a reivindicação 27, caracterizado pelo fato de que o eletrólito a base de óxido contém cerca de 10-50 % em peso de CaO , cerca de 10-50 % em peso de TiO_2 e cerca de 10-50 % em peso de SiO_2 .

31. Método, de acordo com a reivindicação 27, caracterizado

pelo fato de que o eletrólito a base de óxido contém cerca de 10-50 % em peso de MgO, cerca de 10-50 % em peso de TiO_2 e cerca de 10-50 % em peso de SiO_2 .

5 32. Método, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que a liga do anodo é uma liga Cu-Si.

33. Método, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que a liga do anodo é uma liga de ferro-silício.

34. Método, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que a liga do anodo é uma liga Cu-Fe-Si.

10 35. Método para produzir eletroliticamente uma liga compreendendo um primeiro e segundo metais, caracterizado pelo fato de que compreende:

15 prover a uma primeira célula eletrolítica uma camada superior de eletrólito fundido compreendendo um primeiro eletrólito a base de óxido contendo um óxido do primeiro metal, em que o primeiro eletrólito está em um estado fundido e tem um ponto de fusão abaixo da temperatura operacional do processo, um anodo posicionado na camada superior de eletrólito fundido, e uma camada inferior de liga fundida compreendendo uma liga do primeiro metal e do segundo metal, em que o segundo metal é mais
20 nobre que o metal a ser refinado, a dita liga constituindo um catodo na primeira célula eletrolítica, o dito primeiro eletrólito tendo uma densidade menor que a densidade da liga;

25 adicionar uma matéria-prima à dita camada superior de eletrólito fundido, a matéria-prima compreendendo um óxido de metal do primeiro metal; e

passar uma corrente contínua do anodo para a liga do catodo na primeira célula eletrolítica para produzir uma liga com uma maior concentração do primeiro metal.

36. Método, de acordo com a reivindicação 35, caracterizado

pelo fato de que o metal a ser refinado é silício, titânio ou escândio.

37. Método, de acordo com a reivindicação 35, caracterizado pelo fato de que a camada inferior de liga fundida compreende uma liga de uma liga do metal a ser refinado, e pelo menos um metal mais nobre que o metal a ser refinado tem um ponto de fusão abaixo do ponto de fusão do metal a ser refinado.

38. Método, de acordo com a reivindicação 35, caracterizado pelo fato de que o eletrólito a base de óxido contém até 20 % em peso de um haleto.

39. Método, de acordo com a reivindicação 38, caracterizado pelo fato de que o eletrólito a base de óxido contém até 7 % em peso de um haleto.

40. Método, de acordo com a reivindicação 35, caracterizado pelo fato de que o eletrólito a base de óxido é o CaO-SiO_2 .

41. Método, de acordo com a reivindicação 40, caracterizado pelo fato de que o primeiro eletrólito a base de óxido contém 40-75 % em peso de SiO_2 .

42. Método, de acordo com a reivindicação 35, para refino de silício, caracterizado pelo fato de que o eletrólito a base de óxido é selecionado entre $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ contendo até 50 % em peso de Al_2O_3 , BaO-SiO_2 , $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{MgO-TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ contendo até 40 % em peso de MgO e $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-TiO}_2$.

43. Método, de acordo com a reivindicação 35, caracterizado pelo fato de que a liga é uma liga Cu-Si.

44. Método, de acordo com a reivindicação 35, caracterizado pelo fato de que a liga é uma liga ferro-silício.