



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112014007945-5 B1



(22) Data do Depósito: 04/10/2012

(45) Data de Concessão: 23/03/2021

(54) Título: MÉTODO PARA PRODUIR PÓ METÁLICO

(51) Int.Cl.: C25C 5/04.

(30) Prioridade Unionista: 04/10/2011 GB 1117067.7; 30/04/2012 GB 1207520.6.

(73) Titular(es): METALYSIS LIMITED.

(72) Inventor(es): KARTIK RAO; JAMES DEANE; LUCY GRAINGER; JOHN CLIFFORD; MELCHIORRE CONTI; JAMES COLLINS.

(86) Pedido PCT: PCT GB2012052464 de 04/10/2012

(87) Publicação PCT: WO 2013/050772 de 11/04/2013

(85) Data do Início da Fase Nacional: 02/04/2014

(57) Resumo: PRODUÇÃO ELETROLÍTICA DE PÓ. A presente invenção refere-se a um método para produzir pó metálico compreende etapas de dispor um volume de estoque de alimentação compreendendo uma pluralidade de partículas não metálicas dentro de uma célula de eletrólise, fazer um sal fundido fluir através do volume de estoque de alimentação e aplicar um potencial entre um catodo e um anodo, de modo que o estoque de alimentação seja reduzido a metal. Em modalidades preferidas, os estoques de alimentação é uma pluralidade de partículas de pó discretas e estas partículas são reduzidas a uma pluralidade correspondente de partículas metálicas discretas. Em modalidades vantajosas, o estoque de alimentação pode ser areia. 20926022v1

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para
“MÉTODO PARA PRODUZIR PÓ METÁLICO”.

[0001] A presente invenção refere-se a um método para produzir pó metálico usando processos de redução de eletrólise, tal como eletrodecomposição.

Antecedentes

[0002] A presente invenção refere-se a um método para a redução de um estoque de alimentação compreendendo um composto ou compostos de metal, tal como um óxido de metal, para formar um produto reduzido. Como é conhecido do estado da técnica, processos eletrolíticos podem ser usados, por exemplo, para reduzir compostos de metal ou compostos de semimetal para metais, semimetais ou compostos parcialmente reduzidos, ou reduzir misturas de compostos de metal para formar ligas. A fim de evitar repetição, o termo metal será usado neste documento para englobar todos esses produtos, tal como, metais, semimetais, ligas, intermetálicos e produtos parcialmente reduzidos.

[0003] Em anos recentes, houve grande interesse na produção direta de metal por redução direta de um estoque de alimentação sólido, por exemplo, um estoque de alimentação de óxido de metal. Um desses processos de redução direta é o processo de eletrodecomposição Cambridge FFC[®] (como descrito em WO99/64638). No processo FFC, um composto sólido, por exemplo, um óxido de metal, é disposto em contato com um catodo em uma célula de eletrólise compreendendo um sal fundido. Um potencial é aplicado entre o catodo e um anodo da célula, de modo que o composto seja reduzido. No processo FFC, o potencial que produz os composto sólido está abaixo de um potencial de deposição para um cátion do sal fundido.

[0004] Outros processos de redução para reduzir estoque de

alimentação na forma de um composto de metal sólido catodicamente conectado foram propostos, tal como o Processo Polar® descrito em WO03/076690 e o processo descrito em WO03/048399.

[0005] Implementações convencionais do processo FFC e outros processos de redução eletrolítica de estado sólido tipicamente envolvem a produção de um estoque de alimentação na forma de uma pré-forma ou precursor poroso, fabricado de um pó sinterizado do composto sólido a ser reduzido. Esta pré-forma porosa é, então, meticulosamente acoplada a um catodo para permitir à redução ocorrer. Uma vez que uma série de pré-formas tenham sido acopladas ao catodo, então, o catodo pode ser abaixado para o sal fundido e as pré-formas podem ser reduzidas. Durante a redução de muitos óxidos de metal, por exemplo, dióxido de titânio, as partículas individuais formando a pré-forma sofrem sinterização adicional formando uma massa sólida de metal a qual pode ter sal retido.

[0006] Algumas vezes pode ser desejável produzir pó metálico, por exemplo, pó para processamento subsequente usando várias técnicas de metalurgia do pó conhecidas. Pó foi anteriormente produzido por uma rota de processamento envolvendo redução direta de pré-formas sólidas, tal como péletes, para formar péletes sólidos de metal reduzido. Após redução, estes péletes reduzidos podem ser esmagados ou moídos para formar pó de um tamanho de partícula desejado. Alguns metais, tal como titânio, são difíceis de cominuir a pó sem sofrer etapas adicionais, tal como deprecação de hidrogênio.

Sumário da Invenção

[0007] A invenção fornece um método para produzir pó metálico como definido na reivindicação independente em anexo à qual referência deve ser feita. Aspectos preferidos ou vantajosos da invenção estão estabelecidos em várias subreivindicações dependentes.

[0008] Assim, em um primeiro aspecto um método para produzir pó metálico pode compreender as etapas de dispor um catodo e anodo em contato com um sal fundido dentro de uma célula de eletrólise, dispor um volume do estoque de alimentação compreendendo uma pluralidade de partículas não metálicas dentro da célula de eletrólise, fazendo um sal fundido escoar através do volume do estoque de alimentação, e aplicar um potencial entre o catodo e o anodo, de modo que o estoque de alimentação seja reduzido a metal.

[0009] Em um segundo aspecto um método para produzir pó metálico pode compreender as etapas de dispor um catodo e um anodo em contato com um sal fundido dentro de uma célula de eletrólise, uma superfície superior do catodo suportando um estoque de alimentação compreendendo uma pluralidade de partículas não metálicas e uma superfície inferior do anodo sendo verticalmente afastada do estoque de alimentação, e aplicar um potencial entre o catodo e o anodo, de modo que o estoque de alimentação seja reduzido a metal.

[00010] Em um terceiro aspecto um método para produzir pó metálico pode compreender as etapas de dispor um catodo e um anodo em contato com um sal fundido dentro de uma célula de eletrólise, uma superfície superior do catodo suportando um estoque de alimentação de fluxo livre compreendendo uma pluralidade de partículas não metálicas e uma superfície inferior do anodo sendo verticalmente afastada do estoque de alimentação e do catodo, e aplicar um potencial entre o catodo e o anodo, de modo que o estoque de alimentação seja reduzido a uma pluralidade de partículas de metal.

[00011] Um método para produzir pó metálico pode envolver uma combinação dos aspectos estabelecidos em dois ou mais destes aspectos. Os seguintes aspectos preferidos ou vantajosos podem ser

usados em conjunto com qualquer aspecto descrito acima. Aspectos preferidos e vantajosos podem ser combinados em qualquer permutação ou combinação.

[00012] É preferido que o estoque de alimentação seja um pó de fluxo livre compreendendo uma pluralidade de partículas discretas separadas de material de estoque de alimentação. O uso de partículas de fluxo livre, por exemplo, partículas de pó de fluxo livre, como um estoque de alimentação pode proporcionar vantagem considerável sobre os métodos de eletrodecomposição do estado da técnica que requerem que um estoque de alimentação não metálico em pó seja formado em uma pré-forma ou precursor poroso antes da redução. Preferivelmente, partículas individuais no estoque de alimentação são reduzidas a partículas individuais de metal. Preferivelmente, não há substancialmente nenhuma liga entre partículas separadas. Preferivelmente, não há substancialmente nenhuma sinterização entre partículas de estoque de alimentação adjacentes durante a redução.

[00013] No estado da técnica, pó é formado reduzindo péletes de material de óxido (cada pélete formado por consolidação de milhares de partículas de óxido individuais) a péletes de metal. Estes péletes de metal são, então, esmagados para formar pó de metal. Os inventores determinaram que, contrariando o entendimento anterior, é possível reduzir um estoque de alimentação compreendendo partículas discretas de material de estoque de alimentação em um pó compreendendo partículas discretas de material de metal. Não apenas é a etapa de preparar pré-formas de estoque de alimentação eliminada (a qual anteriormente era entendida ser essencial), mas não há nenhuma necessidade de esmagar péletes reduzidos para formar um pó metálico comercialmente usável.

[00014] Vantajosamente, o estoque de alimentação pode ser uma areia ou cascalho fino ocorrendo naturalmente ou pode compreender

partículas de fluxo livre derivadas de uma areia ou cascalho muito fino ocorrendo naturalmente. A areia ou cascalho pode ser uma areia ou cascalho beneficiado. Areias e cascalhos podem conter um ou mais minerais de minério metálico, sejam como partículas totais ou como cristalitos dentro de partículas. Esses minerais podem ser reduzidos usando um processo de acordo com a invenção para extrair o componente metálico. Por exemplo, o estoque de alimentação pode derivar de uma areia de rutilo ocorrendo naturalmente. Rutilo é o polimorfo de dióxido de titânio de ocorrência natural mais comum.

[00015] O estoque de alimentação pode compreender partículas derivadas de rocha esmagada, por exemplo, um minério esmagado. O estoque de alimentação pode compreender partículas derivadas de uma escória esmagada, por exemplo, uma escória formada por aquecimento de uma areia ou minério mineral.

[00016] Vantajosamente, o estoque de alimentação pode compreender um mineral ocorrendo naturalmente. Por exemplo, o estoque de alimentação pode compreender uma areia ocorrendo naturalmente, tal como rutilo ou ilmenita. Essas areias naturais compreendem muitas partículas, cada uma das quais pode ter uma composição diferente. Essas areias também podem compreender múltiplos grãos de diferentes tipos de mineral.

[00017] Vantajosamente, o estoque de alimentação pode compreender uma primeira partícula não metálica tendo uma primeira composição e uma segunda partícula não metálica tendo uma segunda composição. O estoque de alimentação pode, então, ser reduzido em condições tais que a primeira partícula não metálica seja reduzida a uma primeira partícula metálica tendo uma primeira composição metálica e a segunda partícula não metálica seja reduzida a uma segunda partícula metálica tendo uma segunda composição metálica. No estado da técnica, são descritos experimentos nos quais

partículas de óxido de metal de diferentes composições são misturadas, formadas em uma pré-forma e reduzidas. O produto de metal resultante é uma liga. Assim, seria esperado que o resultado de reduzir um estoque de alimentação particulado compreendendo partículas de diferentes composições seria uma liga. Surpreendentemente, foi provado ser possível reduzir um estoque de alimentação compreendendo múltiplas partículas tendo diferentes composições a um pó metálico compreendendo múltiplas partículas de diferentes composições, sem aparentemente nenhuma liga entre partículas individuais separadas. Pode haver benefícios significativos em ser capaz de reduzir um estoque de alimentação de fluxo livre desta maneira. Por exemplo, a invenção pode tornar a produção de metal por redução direta de minerais ocorrendo naturalmente como encontrados em minérios e areias viável tanto praticamente quanto economicamente.

[00018] Como é provável que as areias consistam em mais de duas partículas tendo uma composição diferente, a redução pode ocorrer de modo que cada partícula diferente seja individualmente reduzida a metal. Assim, em uma modalidade vantajosa pode-se dizer que o estoque de alimentação ainda compreende uma n -ésima partícula não metálica tendo uma n -ésima composição, a n -ésima partícula não metálica sendo reduzida a uma n -ésima partícula metálica tendo uma n -ésima composição metálica. O termo " n " pode ser qualquer número inteiro.

[00019] Titânio é um elemento que ocorre em muitos minerais ocorrendo naturalmente. Assim, o estoque de alimentação vantajosamente pode compreender uma alta proporção de titânio e o metal reduzido resultante pode, então, compreender uma alta proporção de titânio.

[00020] Há uma série de escalas diferentes para classificar

materiais particulados de acordo com o tamanho de partícula. Na escala Wentworth, por exemplo, areia é classificada como variando de 62,5 microns a 125 microns em diâmetro (areia muito fina), 125 microns a 250 microns em diâmetro (areia fina), 250 microns a 500 microns em diâmetro (areia média), 500 microns a 1 mm e diâmetro (areia grossa) e 1 mm a 2 mm em diâmetro (areia muito grossa). Cascalho muito fino é definido como partículas variando de 2 mm em diâmetro a 4 mm em diâmetro. Partículas de material e particularmente partículas de areia raramente são esferas perfeitas. Na prática, partículas individuais podem ter diferentes comprimentos, larguras e extensões. Por conveniência, entretanto, os tamanhos de partícula são geralmente declarados como um único diâmetro, o que é aproximadamente correto uma vez que as partículas não têm uma razão de aspecto excessivamente alta. Areias e cascalhos podem ser descritos por um único tamanho de partícula médio para as finalidades desta invenção.

[00021] Preferivelmente, um estoque de alimentação adequado para uso em uma modalidade da invenção compreende substancialmente partículas de fluxo livre entre 62,5 microns e 4 mm em diâmetro. Particularmente preferivelmente, o estoque de alimentação compreende partículas de fluxo livre de um tamanho que seria classificado como areia na escala Wentworth. Particularmente preferivelmente, o estoque de alimentação compreende partículas de fluxo livre de um tamanho que seria classificado como areia fina na escala Wentworth.

[00022] Tamanho de partícula médio pode ser determinado por uma série de técnicas diferentes, por exemplo, peneiramento, difração a laser, espalhamento de luz dinâmico ou análise de imagem. Embora o valor exato do tamanho de partícula médio de uma amostra de areia possa diferir ligeiramente dependendo da técnica de medição usada

para determinar o valor médio, na prática os valores serão da mesma ordem, contanto que as partículas não tenham uma razão de aspecto excessivamente alta. Por exemplo, aqueles versados na técnica observarão que a mesma areia pode ser considerada como tendo um diâmetro de partícula médio de talvez 1,9 mm se analisada por peneiramento, mas 2,1 mm se analisada por uma técnica diferente, tal como análise de imagem.

[00023] As partículas constituindo o estoque de alimentação preferivelmente têm um diâmetro de partícula médio inferior a 10 mm, por exemplo, inferior a 5 mm, preferivelmente no qual o diâmetro de partícula médio está entre 10 microns e 5 mm, mais preferivelmente entre 20 microns e 4 mm ou entre 60 microns e 3 mm. Um estoque de alimentação particularmente preferido pode ter um diâmetro de partícula médio entre 60 microns e 2 mm, preferivelmente entre 100 microns e 1,75 mm, por exemplo, entre 250 microns e 1,5 mm.

[00024] É preferível que o diâmetro de partícula médio seja determinado por difração a laser. Por exemplo, o tamanho de partícula médio poderia ser determinado por um analisador tal como o Malvern Mastersizer Hydro 2000MU.

[00025] Pode ser desejável especificar a faixa de tamanho de partícula em um estoque de alimentação. Um estoque de alimentação contendo partículas que variam em diâmetro através de uma ampla faixa pode empacotar mais densamente do que um estoque de alimentação no qual a maioria das partículas é de tamanho de partícula substancialmente o mesmo. Isto pode ser devido a partículas menores enchendo os interstícios entre partículas maiores adjacentes. Pode se desejável que um volume de um estoque de alimentação tenha espaço aberto ou vazios suficientes para um sal fundido escoar livremente através de um leito formado pelo estoque de alimentação. Se o estoque de alimentação empacotar densamente demais, então, o

caminho de fluxo do sal fundido através do estoque de alimentação pode ser inibido.

[00026] A faixa de tamanho de partícula pode ser determinada por difração a laser. Por exemplo, a faixa de tamanho de partícula poderia ser determinada por um analisador tal como o Malvern Mastersizer Hydro 2000MU.

[00027] Pode ser conveniente selecionar um tamanho de estoque de alimentação por um processo de peneiramento. A seleção de faixas de tamanho ou frações de tamanho de partículas por peneiramento é bem conhecida. É preferido que o estoque de alimentação compreenda partículas de fluxo livre dentro de uma faixa de tamanho de 63 microns a 1 mm como determinado por peneiramento. Pode ser particularmente preferido que o estoque de alimentação compreenda partículas de fluxo livre dentro de uma faixa de tamanho de 150 microns a 212 microns como determinado por peneiramento.

[00028] A densidade de partículas ou a densidade verdadeira de um sólido particulado ou pó é uma propriedade física intrínseca de um material. Ela é a densidade (massa por volume unitário) das partículas individuais que constituem o pó. Em contraste, a densidade bruta é uma medida da densidade média de um volume grande do pó em um meio específico (geralmente ar).

[00029] A medição de densidade de partícula pode ser feita de inúmeras maneiras padrão - mais comumente com base no princípio de Arquimedes. O método mais amplamente usado envolve o pó ser colocado dentro de um recipiente (um picnômetro) de volume e peso conhecidos. O picnômetro é, então, preenchido com um fluido de densidade conhecida no qual o pó não é solúvel. O volume do pó é determinado pela diferença entre o volume como mostrado pelo picnômetro e o volume de líquido adicionado (isto é, o volume de ar deslocado).

[00030] Densidade bruta não é uma propriedade intrínseca de um material em pó ou particulado; ela é uma propriedade que pode mudar dependendo de como o material é manipulado.

[00031] Ela é definida como a massa de muitas partículas do material dividida pelo volume total que elas ocupam. O volume total inclui volume de partícula, volume de vazios entre partículas e volume de poro interno.

[00032] Densidade bruta seca = massa de pó / volume como um todo

$$\rho_b = \frac{M_s}{V_t}$$

[00033] A densidade bruta de uma areia mineral ou de concentrado de minério depende grandemente do mineral que constitui a areia e do grau de compactação. A densidade bruta tem valores diferentes dependendo se ela é medida na condição como derramada, livremente sedimentada ou em um estado compactado (conhecido como uma condição sedimentada ou derivada).

[00034] Por exemplo, um pó derramado em um recipiente terá uma densidade bruta particular; se o recipiente for perturbado, as partículas de pó se moverão e geralmente sedimentarão juntas mais próximas, resultando em uma densidade bruta mais alta. Por esta razão, a densidade bruta de pós é geralmente relatada tanto como "livremente sedimentada" (ou densidade "como derramada") quanto densidade "derivada" (onde a densidade derivada se refere à densidade bruta do pó após um processo de compactação especificado, geralmente envolvendo vibração do recipiente.)

[00035] Como usado aqui, um volume de estoque de alimentação bruto se refere a um volume de estoque de alimentação particulado na condição como derramado. Por exemplo, um volume de estoque de alimentação pode ser um volume de um estoque de alimentação de areia que está na condição como derramado e não foi comprimido ou

deliberadamente agitado. O volume de um estoque de alimentação inclui os volumes de cada partícula individual constituindo o estoque de alimentação e os vazios ou interstícios entre essas partículas.

[00036] Como usada neste documento, a densidade bruta de um estoque de alimentação se refere à densidade calculada dividindo a massa total do estoque de alimentação pelo seu volume. Densidade bruta pode ser determinada, por exemplo, derramando o estoque de alimentação em um receptáculo de volume conhecido até esse receptáculo estar preenchido, determinando a massa das partículas dentro do volume e calculando a densidade.

[00037] Como usado neste documento, um estoque de alimentação derivado é um volume de estoque de alimentação particulado que foi derramado e, então, comprimido, agitado ou derivado para induzir sedimentação do estoque de alimentação. Um volume de um estoque de alimentação derivado seria denominado como um volume derivado. Uma densidade derivada seria calculada usando a massa de um pó e um volume derivado.

[00038] Como usado neste documento, os vazios de um estoque de alimentação (como derramado ou derivado) se referem à proporção do estoque de alimentação que é espaço livre entre partículas constituindo o estoque de alimentação e são expressos como uma percentagem do volume bruto. Os vazios podem ser determinados comparando a densidade do estoque de alimentação com a densidade teórica de partículas do material de estoque de alimentação. Aqueles versados na técnica estarão cientes de métodos para determinar vazios de diferentes estoques de alimentação.

[00039] Os inventores observaram que os vazios de um estoque de alimentação podem contribuir para a capacidade do estoque de alimentação reduzir como partículas individuais. Por exemplo, uma redução experimental foi conduzida envolvendo um estoque de

alimentação de rutilo tendo uma distribuição de tamanho de partícula entre 150 microns e 212 microns (determinada por peneiramento) e uma densidade bruta de $2,22 \text{ gcm}^{-3}$ (a densidade do rutilo foi assumida ser de $4,23 \text{ gcm}^{-3}$, a qual é a densidade teórica de dióxido de titânio). Portanto, na condição como derramado, este estoque de alimentação tinha vazios de 47%. Uma porção deste estoque de alimentação, quando disposta em um aparelho de eletrólise adequado em uma condição como derramado, reduziu a partículas individuais de metal à base de Ti. Em contraste, o mesmo estoque de alimentação de rutilo, quando sedimentado por derivação, tinha uma densidade derivada de $2,44 \text{ gcm}^{-3}$ e vazios derivados de 42%. Uma porção deste estoque de alimentação, quando disposta no aparelho de eletrólise, sedimentada e reduzida nas mesmas condições que o estoque de alimentação como derramado, formou uma massa sinterizada de metal à base de Ti.

[00040] Assim, para uso em qualquer aspecto da presente invenção, é preferido que o estoque de alimentação seja um volume de estoque de alimentação bruto (isto é, na condição como derramado ou livremente sedimentado) e não um estoque de alimentação derivado. É preferido que o volume de estoque de alimentação bruto tenha vazios maiores que 43% para facilitar fluxo de sal fundido através do estoque de alimentação. Pode ser preferível que um volume de estoque de alimentação bruto tenha vazios entre 44% e 54%. Preferivelmente, os vazios estão entre 45% e 50%, por exemplo, entre 46% e 49% ou entre 47% e 48%.

[00041] Uma maneira padrão de definir a distribuição de tamanho de partícula em uma amostra de partículas é se referir a valores D10, D50 e D90. D10 é o valor de tamanho de partícula que 10% da população de partículas se situam abaixo. D50 é o valor de tamanho de partícula que 50% da população se situam abaixo e 50 % da

população se situam acima. D50 também é conhecido como o valor mediano. D90 é o valor de tamanho de partícula que 90% da população se situam abaixo. Uma amostra de estoque de alimentação que tem uma distribuição de tamanho de partícula ampla terá uma grande diferença entre valores de D10 e D90. Da mesma maneira, uma amostra de estoque de alimentação que tem uma distribuição de tamanho de partícula estreita terá uma pequena diferença entre D10 e D90.

[00042] A distribuição de tamanho de partícula pode ser determinada por difração a laser. Por exemplo, a distribuição de tamanho de partícula incluindo valores de D10, D50 e D90, poderia ser determinada por um analisador tal como o Malvern Mastersizer Hydro 2000MU.

[00043] Pode ser preferível que D10 para qualquer estoque de alimentação seja maior que 60 microns e D90 seja menor que 3 mm. Pode ser preferível que D90 seja não mais do que 100% maior que D10, preferivelmente não mais que 150% maior que D10 ou não mais que 100% maior que D10. Pode ser benéfico se o estoque de alimentação tiver uma distribuição de tamanho na qual D90 é não mais que 75% maior que D10 ou não mais que 50% maior que D10.

[00044] D10 está preferivelmente entre 0,25 e 1 mm. D90 está preferivelmente entre 0,5 mm e 3 mm.

[00045] Uma modalidade de um estoque de alimentação pode ter uma população de partículas na qual D10 é de 1 mm e D90 é de 3 mm. Outra modalidade de um estoque de alimentação pode ter uma população de partículas na qual D10 é de 1,5 mm e D90 é de 2,5 mm. Outra modalidade de um estoque de alimentação pode ter uma população na qual D10 é de 250 microns e D90 é de 400 microns. Outra modalidade pode ter uma população na qual D10 é de 0,5 mm e D90 é de 0,75 mm.

[00046] Além disso, para permitir que um leito mais aberto de estoque de alimentação se forme, as partículas em um estoque de alimentação o qual tem uma distribuição de tamanho de partícula estreita podem também reduzir todas a aproximadamente a mesma taxa. Isso vantajosamente pode ajudar a evitar sinterização de partículas individuais se a redução para as partículas no estoque de alimentação acabar aproximadamente ao mesmo tempo.

[00047] Como o fluxo de sal derretido através do leito pode ser importante, pode ser desejável especificar vazios para um leito formado de um volume do estoque de alimentação. Por exemplo, pode ser desejável especificar que o leito tenha mais de 40% de vazios ou mais de 45% de vazios.

[00048] Preferivelmente, o volume do estoque de alimentação está localizado em uma malha a qual está preferivelmente posicionada substancialmente horizontalmente através da qual sal fundido pode fluir. Por exemplo, a superfície superior de um catodo que retém o volume de estoque de alimentação pode ser na forma de, ou compreender, uma malha. Preferivelmente, o estoque de alimentação é retido por essa malha tendo um tamanho de malha menor que um tamanho de partícula médio do estoque de alimentação. Particularmente preferivelmente, a malha tem um tamanho de malha igual ou menor que o valor D10 para a população de estoque de alimentação. O tamanho de malha pode ser menor que D5. O estoque de alimentação particulado pode ser suportado na superfície da malha e sal fundido pode, então, ser capaz de fluir através da malha e do leito de estoque de alimentação. O movimento de sal através de uma malha pode, vantajosamente, agitar gentilmente as partículas e ajudar a evitar que partículas individuais sinterizem juntas. No entanto, não é desejável para o movimento de o sal fazer o estoque de alimentação se tornar fluidificado ou carregar partículas individuais para longe da

malha.

[00049] Preferivelmente, o volume de estoque de alimentação é retido em suas bordas por uma barreira de retenção adequada. Por exemplo, um catodo usado para suportar um estoque de alimentação pode compreender uma barreira de retenção permitindo ao estoque de alimentação ser suportado em sua superfície superior. É preferível que o estoque de alimentação seja carregado no catodo até uma profundidade maior que 5 mm, preferivelmente maior que 1 cm ou maior que 2 cm. A profundidade do estoque de alimentação pode depender até um grande grau do tamanho das partículas a serem reduzidas. Entretanto, em um processo de batelada no qual estoque de alimentação carregado em um catodo é reduzido, quanto mais baixa a profundidade do estoque de alimentação mais baixo o rendimento de metal em qualquer passagem ou batelada particular.

[00050] Exemplos de minerais capazes de render metais de alto valor que podem ser encontrados em areias e minérios de óxido ocorrendo naturalmente incluem, rutilo, ilmenita, anatase e leucoxeno (para titânio), scheelita (tungstênio), cassiterita (estanho), monazita (cério, lantânio, tório), zirconita (zircônio, háfnio e silício), cobaltita (cobalto), cromita (cromo), bertrandita e berilo (berílio, alumínio, silício), uranita e pechblenda (urânio), quartzo (silício), molibdenita (molibdênio e rênio) e estibinita (antimônio). Um ou mais destes minerais podem ser adequados como um componente de um estoque de alimentação para uso na presente invenção. Esta lista de minerais não é exclusiva. A invenção pode ser usada para reduzir partículas de material, por exemplo, areias ou minérios esmagados, que contêm um ou mais minerais não listados acima.

[00051] Vantajosamente, as partículas constituindo o estoque de alimentação podem ser substancialmente livres de porosidade. Os métodos de eletrodecomposição do estado da técnica usam estoques

de alimentação porosos. Substancialmente todos os grãos ou partículas constituindo muitos estoques de alimentação em pó podem ser completamente densos, por exemplo, estoques de alimentação em pó derivados da maioria de areias ocorrendo naturalmente ou de minério esmagado. Como usado neste documento, o termo completamente denso significa substancialmente livre de porosidade.

[00052] As partículas constituindo o estoque de alimentação podem ter uma densidade absoluta entre 3,5 g/cm³ e 7,5 g/cm³, preferivelmente entre 3,75 g/cm³ e 7,0 g/cm³, por exemplo, entre 4,0 g/cm³ e 6,5 g/cm³, ou entre 4,2 g/cm³ e 6,0 g/cm³. Muitos minerais e óxidos de metais, particularmente os metais pesados, têm uma alta densidade. Muitos minerais ocorrendo naturalmente contendo titânio, zircônio e ferro caem nesta categoria.

[00053] Minerais contendo alguns dos elementos pesados, por exemplo, U, Th, ou Ta, podem ter uma densidade que é maior que 7,5 g/cm³. Por exemplo, pechblenda e uranita podem ter densidades de até 11 g/cm³. Modalidades da presente invenção podem ser usadas para reduzir partículas contendo esses minerais de alta densidade. Da mesma maneira, minerais contendo elementos mais leves, por exemplo, Si, podem ter uma densidade que é mais baixa que 3,5 g/cm³. Por exemplo, sílica pode ter uma densidade que é de cerca de 2,6 g/cm³. Modalidades da presente invenção podem ser usadas para reduzir partículas contendo esses minerais de baixa densidade.

[00054] O estoque de alimentação pode compreender um mineral sintético ou um mineral tratado. Por exemplo, a fim de produzir um pó de titânio o estoque de alimentação pode ser formado inteiramente ou em parte de um material de rutilo sintético. Um método para formar um rutilo sintético pode ser por tratamento de ilmenita.

[00055] Ilmenita é um mineral tendo uma composição nominal de FeTiO₃. Redução de partículas de ilmenita naturais pode render um pó

de liga ferro-titânio. Entretanto, é conhecido que ilmenita pode ser tratada para formar um rutilo sintético de composição nominal TiO_2 removendo o constituinte de ferro. Esses rutilos sintéticos são produzidos para uso na indústria de pigmento. Métodos para tratar ilmenita para produzir rutilo sintético geralmente envolvem lixiviar um ácido ou álcali para remover impurezas e elementos indesejados, tal como ferro. Esses métodos para produzir rutilo sintético são bem conhecidos na técnica. Na prática, os processos comerciais mais comuns para tratar ilmenita para produzir rutilo sintético são o processo Becher, processo Benilite, processo Austpac e processo Ishihara.

[00056] Rutilo sintético é uma partícula porosa produzida por lixiviação química. Este pode ser particularmente vantajoso na facilitação do controle sobre a porosidade da partícula metálica reduzida. Rutilo sintético é usado para formar titânio. Outros materiais sinteticamente produzidos podem ser usados para formar outros pós metálicos.

[00057] O estoque de alimentação pode compreender partículas porosas. Algumas areias e minérios naturais são porosos, como são alguns minerais sintéticos. O grau de porosidade nas partículas reduzidas pode ser influenciado pelo grau de porosidade no estoque de alimentação. Pode ser vantajoso formar um pó compreendendo ou consistindo em partículas metálicas porosas.

[00058] Cristais individuais que formam parte de um sólido policristalino são frequentemente denominados cristalitos ou grãos. Dentro de cada cristalito átomos são dispostos em um padrão ordenado regular. Os limites entre cristalitos adjacentes (limites de cristalito ou limites de grãos) são desordenados. Preferivelmente, as partículas constituindo um estoque de alimentação são cristalinas e têm um tamanho de cristalito médio maior que 10 micrômetros, e mais

preferivelmente maior que 25 micrômetros. Muitos compostos químicos, tal como óxidos "sintéticos" quimicamente purificados, são formados por processos tais como precipitação ou condensação química. Embora partículas formadas possam ser de muitas centenas de micrômetros em diâmetro, o tamanho de cristalito desses materiais sintéticos é tipicamente da ordem de algumas dezenas de nanômetros. Pode ser vantajoso, no entanto, para o tamanho de cristalito ser significativamente mais alto, por exemplo, da ordem de dezenas ou centenas de micrômetros.

[00059] Como os limites entre cristalitos têm uma estrutura altamente defeituosa, a difusão ocorre mais prontamente nestes limites. Se uma partícula de estoque de alimentação tiver uma estrutura de cristalito fina, então, o volume de limites de cristalito dentro dessa partícula será maior do que se a partícula tivesse uma estrutura de cristalito mais grossa. A difusão é um dos fatores que controlam o grau de sinterização entre partículas adjacentes em um estoque de alimentação, por exemplo, durante eletrorredução. Uma reação de eletrorredução envolvendo material em pó com um tamanho de cristalito grande, portanto, pode ser mais controlável do que se o estoque de alimentação tiver um tamanho de cristalito fino. Partículas Individuais de um estoque de alimentação podem ser menos propensas a sinterizar juntas (de modo a produzir um produto de pó de metal de fluxo livre) se o tamanho de cristalito for de ou tender em direção a uma magnitude similar ao tamanho de partícula, tal como sendo na média maior que um décimo, um quarto ou metade do tamanho de partícula.

[00060] Vantajosamente, o estoque de alimentação pode compreender um primeiro conjunto de partículas tendo uma composição na qual um primeiro elemento metálico forma a proporção maior em massa e um segundo conjunto de partículas no qual um

segundo elemento metálico forma a maior proporção em massa. Preferivelmente, o estoque de alimentação é reduzido usando um método configurando a invenção, de modo que não haja nenhuma liga entre o primeiro conjunto de partículas e o segundo conjunto de partículas. Parâmetros tais como temperatura do sal fundido e tempo de redução podem ser controlados a fim de reduzir o estoque de alimentação, de modo que grãos individuais do material reduzido não se liguem juntos irreversivelmente.

[00061] Métodos de eletrodecomposição do estado da técnica ensinam o uso de pré-formas moldadas e sinterizadas de estoque de alimentação particulado e individualmente acopladas a um catodo. Quando um estoque de alimentação em pó é usado em sua forma não processada, não seria prático assegurar que cada partícula de pó poderia contatar uma porção de um catodo. Em modalidades da presente invenção, é preferido que as partículas de estoque de alimentação as quais têm um diâmetro médio sejam carregadas em uma superfície ou em uma cesta de malha fina até uma profundidade entre 10 e 500 vezes o diâmetro médio das partículas do estoque de alimentação. Por exemplo, o estoque de alimentação pode ser carregado na superfície superior de um catodo até uma profundidade entre 10 e 500 vezes o diâmetro médio da partícula de estoque de alimentação.

[00062] O tempo de redução é vantajosamente tão baixo quanto possível, para limitar ou prevenir sinterização de partículas individuais do produto de metal. Vantajosamente, o tempo de redução pode ser inferior a 100 horas, preferivelmente inferior a 60 horas ou inferior a 50 horas. Particularmente preferivelmente o tempo de redução é inferior a 40 horas.

[00063] A temperatura do sal é vantajosamente tão baixa quanto possível, para limitar ou prevenir sinterização de partículas individuais

do produto de metal. Preferivelmente, a temperatura do sal fundido durante a redução é mantida para ser inferior a 1100°C, por exemplo, inferior a 1000°C, ou inferior a 950°C, ou inferior a 900°C.

[00064] Vantajosamente, o estoque de alimentação pode ser reduzido sem substancialmente nenhuma sinterização entre partículas individuais, de modo que um pó metálico possa ser recuperado tendo um diâmetro médio ligeiramente inferior a um diâmetro médio das partículas constituindo o estoque de alimentação. A razão para que as partículas metálicas sejam tipicamente ligeiramente menores que as partículas de estoque de alimentação é que as partículas de estoque de alimentação tendem a ter uma estrutura cerâmica que inclui um elemento não metálico, tal como oxigênio ou enxofre, ao passo que as partículas reduzidas têm uma estrutura metálica da qual muito deste elemento não metálico foi removido.

[00065] O estoque de alimentação reduzido pode formar uma massa friável de partículas metálicas individuais. Vantajosamente, essa massa friável pode ser facilmente quebrada para formar um pó metálico de fluxo livre. Preferivelmente, substancialmente toda partícula formando o pó metálico corresponde a uma partícula não metálica do estoque de alimentação.

[00066] Os métodos de acordo com várias modalidades da invenção descritas acima podem ser particularmente adequados para a produção de pó de metal pela redução de um estoque de alimentação sólido compreendendo partículas de óxido de metal ou óxidos de metal. Pós de metal puros podem ser formados reduzindo óxidos de metais puros e pós de liga e intermetálicos podem ser formados reduzindo estoques de alimentação compreendendo partículas de óxidos de metais misturados. Preferivelmente, pós de metais formados por processo configurando a invenção têm um teor de oxigênio inferior a 5.000 ppm, preferivelmente inferior a 4.000 ppm,

ou inferior a 3.500 ppm.

[00067] Alguns processos de redução apenas podem operar quando o sal fundido ou eletrólito usado no processo compreender uma espécie metálica (um metal reativo) que forma um óxido mais estável que o óxido ou composto metálico sendo reduzido. Essa informação está prontamente disponível na forma de dados termodinâmicos, especificamente dados de energia livre de Gibbs, e pode ser convenientemente determinada de um diagrama de Ellingham padrão ou diagrama de predominância ou diagrama de energia livre de Gibbs. Dados termodinâmicos sobre estabilidade de óxido e diagramas de Ellingham estão disponíveis para, e são entendidos por, eletroquímicos e metalurgistas extrativistas (aqueles versados na técnica neste caso estariam bem cientes desses dados e dessas informações).

[00068] Assim, um eletrólito preferido para um processo de redução eletrolítico pode compreender um sal de cálcio. Cálcio forma um óxido mais estável que a maioria de outros metais e pode, portanto, agir para facilitar redução de qualquer óxido de metal que seja menos estável que o óxido de cálcio. Em outros casos, sais contendo outros metais reativos podem ser usados. Por exemplo, um processo de redução de acordo com qualquer aspecto da invenção descrito neste documento pode ser realizado usando um sal compreendendo lítio, sódio, potássio, rubídio, célio, magnésio, cálcio, estrôncio, bário, ou ítrio. Cloretos ou outros sais podem ser usados, incluindo mistura de cloretos ou outros sais.

[00069] Selecionando um eletrólito apropriado, quase quaisquer partículas de óxido de metal podem ser capazes de redução usando os métodos e aparelhos descritos neste documento. Minerais ocorrendo naturalmente contendo um ou mais desses óxidos também podem ser reduzidos. Em particular, 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, incluindo lantânio, cério, praseodímio, neodímio, samário, podem ser reduzidos, preferivelmente usando um sal fundido compreendendo cloreto de cálcio.

[00070] Aqueles versados na técnica seriam capazes de selecionar um eletrólito apropriado no qual reduzir um óxido de metal particular e na maioria dos casos um eletrólito compreendendo cloreto de cálcio será adequado.

[00071] Preferivelmente, a redução ocorre por um processo de eletrodecomposição ou eletrodesoxidação, tal como o processo FFC Cambridge ou o processo BHP Polar e o processo descrito em WO03/048399.

Modalidade específica da invenção

[00072] Uma modalidade específica da invenção será agora descrita com referência aos desenhos em anexo, nos quais;

Figura 1 é um diagrama esquemático ilustrando um aparelho de eletrólise disposto para realizar um método de acordo com uma modalidade da invenção,

Figura 2A é uma vista em seção transversal esquemática ilustrando detalhes adicionais da estrutura de catodo do aparelho de eletrólise da figura 1,

Figura 2B é uma vista plana do catodo ilustrado na figura 2A,

Figuras 3 e 4 são micrografias SEM (micrografia eletrônica de varredura) ilustrando partículas de um estoque de alimentação de areia de rutilo,

Figuras 5 e 6 são micrografias SEM ilustrando partículas em pó metálicas resultando da redução de um estoque de alimentação

de areia de rutilo usando um método de acordo com uma modalidade da invenção,

Figura 7 é uma micrografia SEM ilustrando partículas de um estoque de alimentação de rutilo sintético, e

Figura 8 é uma micrografia SEM ilustrando partículas de titânio resultando da redução de um estoque de alimentação de rutilo sintético.

[00073] Figura 1 ilustra um aparelho de eletrólise 10 configurado para uso na realização de um método de redução configurando a invenção. O aparelho compreende um catodo de aço inoxidável 20 e um anodo de carbono 30 situado dentro de um alojamento 40 de uma célula de eletrólise. O anodo 30 é disposto acima e espacialmente separado do catodo 20. O alojamento 40 contém 500 kg de um eletrólito de sal fundido à base de cloreto de cálcio 50, o eletrólito compreendendo CaCl_2 e 0,4% em peso de CaO , e tanto o anodo 30 quanto o catodo 20 são dispostos em contato com o sal fundido 50. Tanto o anodo 30 quanto o catodo 40 são acoplados a uma alimentação de energia 60, de modo que um potencial possa ser aplicado entre o catodo e o anodo.

[00074] O catodo 20 e o anodo 30 são ambos substancialmente horizontalmente orientados, com uma superfície superior do catodo 20 voltada em direção a uma superfície inferior do anodo 30.

[00075] O catodo 20 incorpora um aro 70 que se estende para cima de um perímetro do catodo e age como uma barreira de retenção para um estoque de alimentação 90 suportado em uma superfície superior do catodo. O aro 70 é integral e formado do mesmo material que o catodo. Em outras modalidades, o aro pode ser formado de um material diferente do catodo, por exemplo, de um material eletricamente isolante.

[00076] A estrutura do catodo pode ser vista em mais detalhes na

Figura 2A e Figura 2B. O aro 70 está na forma de um arco tendo um diâmetro de 30 cm. Um primeiro elemento transversal de suporte 75 se estende através de um diâmetro do aro. O catodo também compreende um elemento de suporte de malha 71 o qual é na forma de um arco tendo o mesmo diâmetro que o aro 70. O elemento de suporte de malha tem um segundo elemento transversal de suporte 76 das mesmas dimensões que o elemento transversal de suporte 75 no aro 70. Uma malha 80 é suportada por ser ensanduichada entre o aro 70 e o elemento de suporte de malha 71 (a malha 80 é mostrada como a linha tracejada na Figura 2A). A malha 80 compreende um tecido de aço inoxidável de tamanho de malha 100 que é mantido em tensão pelo aro 70 e pelo elemento de suporte de malha. O elemento transversal 75 é disposto contra uma superfície inferior da malha 80 e age para suportar a malha. Uma superfície externa da malha 80 age como a superfície superior do catodo.

[00077] O tecido de aço inoxidável formando a malha 80 é fabricado de fios de 30 micrômetros de espessura de aço inoxidável grau 304 que foram tecidos para formar um tecido tendo furos quadrados com uma abertura de 150 micrômetros. A malha 80, o elemento transversal 75 e o aro 70 que formam o catodo são todos eletricamente condutivos. Em outras modalidades, a malha pode ser o único componente eletricamente condutivo do catodo.

Exemplo 1

[00078] Um método configurando a invenção será ilustrado com um exemplo no qual o estoque de alimentação a ser reduzido é uma areia de rutilo natural convencionalmente beneficiada. Rutilo é um mineral ocorrendo naturalmente contendo uma alta proporção (talvez 94 a 96% em peso) de TiO_2 . Areia de rutilo contém muitos outros elementos e partículas ou grãos de outros minerais não rutilo. Aqueles versados na técnica estarão cientes das composições de areias de rutilo típicas.

[00079] A areia de rutilo usada neste exemplo específico compreende grãos de material tendo um diâmetro de partícula médio como medido por difração de laser (usando um Malvern Mastersizer Hydro 2000MU) de cerca de 200 micrômetros e uma densidade bruta de cerca de $2,3 \text{ g/cm}^3$. A densidade de grãos individuais formando a areia pode estar na faixa de cerca de 4 g/cm^3 a cerca de 7 g/cm^3 , dependendo da composição e da estrutura de cristal de cada grão individual. Figura 3 é uma micrografia SEM ilustrando as partículas individuais no estoque de alimentação. As partículas são principalmente angulares e predominantemente TiO_2 .

[00080] A micrografia SEM da Figura 4 ilustra uma seção polida de alguns dos grãos individuais. A maioria das partículas são imageadas tendo um cor cinza claro 400 e são grãos que são substancialmente TiO_2 (embora hajam muitos elementos de impureza e cada grão terá uma composição ligeiramente diferente). Um dos grãos é imageado como cinza mais claro 410. Este é uma partícula de zirconita. Outro grão tem uma coloração cinza mais escuro 420 e este é um grão com uma alta concentração de silício indicando que ele é provavelmente quartzo.

[00081] Cerca de 3 kg do estoque de alimentação 90, consistindo em areia de rutilo natural, foram dispostos na superfície superior do catodo 20 e em contato com o sal fundido 50 (o qual consistiu em CaCl_2 e 0,4% em peso de CaO). Assim, a areia de rutilo 90 foi suportada pela malha 80 do catodo e retida a uma profundidade de aproximadamente 2 cm pelo aro de catodo 70. A profundidade de leito do rutilo é de aproximadamente 100 vezes o diâmetro de partícula médio das partículas de areia de rutilo.

[00082] A areia fundida foi mantida a uma temperatura de cerca de 1000°C e um potencial foi aplicado entre o anodo e o catodo. O efeito de correntes térmicas e elevação de gás gerado pela flutuação dos

gases (os quais são predominantemente CO e CO₂) gerado no anodo faz o sal fundido circular dentro da célula e gerar fluxo através do leito de rutilo suportado no catodo. A célula foi operada em modo de corrente constante a uma corrente de 400 A, por 52 horas. Após este tempo, a célula foi resfriada e o catodo removido e lavado para livrar sal do estoque de alimentação reduzido.

[00083] O estoque de alimentação reduzido foi removido do catodo como um pedaço friável ou bolo de partículas de pó metálico que poderiam ser separadas usando leve pressão manual. Os pedaços de material foram tamboreados em um tamboreador cilíndrico contendo esferas de alumina, e o material separado em partículas de pó individuais. Estas partículas de pó foram, então, secadas.

[00084] Figuras 5 e 6 são micrografias SEM ilustrando grãos de pó individuais de areia reduzida. Pode-se ver que as partículas metálicas do pó correspondem em tamanho e forma aos grãos que formaram a areia (o tamanho de partícula médio do material reduzido é ligeiramente inferior ao tamanho de partícula médio do estoque de alimentação). Análise revelou que as diferenças composicionais entre grãos individuais formando o estoque de alimentação foram mantidas nos grãos individuais formando o pó reduzido. Isto sugere que cada grão individual foi reduzido individualmente a metal dentro do leito e que a liga entre grãos de composição diferente não ocorreu.

Exemplo 2

[00085] Figura 7 é uma imagem SEM mostrando partículas de rutilo sintéticas formadas tratando ilmenita (por lixiviação como descrito acima) para remover elementos indesejados. As partículas são ligeiramente porosas quando comparadas com rutilo natural. Um estoque de alimentação foi preparado por peneiramento de partículas de rutilo sintético e seleção da fração caindo entre malhas de 63 microns e 212 microns.

[00086] 1129 gramas do estoque de alimentação de rutilo sintético foram carregados na superfície superior de um catodo e reduzidos como descrito acima em relação ao Exemplo 1, exceto que a temperatura do sal foi mantida a 980 graus centígrados e a redução prosseguiu por 50 horas. Após redução um pó foi extraído e lavado como descrito acima.

[00087] Figura 8 ilustra uma partícula de pó de titânio do pó resultante. Pode-se ver que o tamanho e a forma geral da partícula metálica são da mesma ordem que as partículas de estoque de alimentação, mas a partícula metálica é mais porosa e tem uma forma ligeiramente nodular.

Exemplo 3

[00088] Os seguintes experimentos foram conduzidos para investigar o efeito de faixas de tamanho de partícula diferentes no progresso da redução. Um material de areia de rutilo foi obtido de ABSCO Materials que compreendia mais 95% de TiO_2 e tinha uma faixa de tamanho de partícula definida como um máximo de 4% de material retido em uma peneira de 180 microns. Este material foi tomado pelo requerente e peneirado (usando peneiras da marca Retch) em três frações. As frações foram (1) partículas tendo diâmetro menor que 150 microns (isto é, partículas que passaram através de uma peneira tendo um tamanho de malha de 150 microns), (2) partículas tendo um diâmetro entre 150 microns e 212 microns (isto é, partículas que passaram através de uma peneira de malha de 212 microns, mas são retidas por uma peneira tendo tamanho de malha de 150 microns), e (3) partículas tendo um diâmetro maior que 212 microns (isto é, partículas que são retidas por uma peneira tendo um tamanho de malha de 212 microns). Cada uma destas três frações de tamanho foi usada como um estoque de alimentação de particulado de fluxo livre para redução a metal. Distribuição de tamanho de partícula

foi medida para cada fração usando difração a laser (Malvern Mastersizer Hydro 4000MU). Estes resultados estão mostrados na tabela 1 abaixo.

[00089] A redução de cada estoque de alimentação foi conduzida substancialmente como descrito acima no Exemplo 1. A redução foi realizada em um sal fundido consistindo em CaCl_2 com 0,6% em peso de CaO mantido a uma temperatura de 950°C . A redução foi realizada a uma corrente constante de 400 A por um período de 68 horas. A distância entre o catodo e o anodo foi ajustada como 5 cm.

[00090] A densidade bruta e a porosidade do leito para estoque de alimentação foram calculadas e os resultados são dados na tabela 1 abaixo. Para este cálculos foi suposto que os grãos tinham a mesma densidade que TiO_2 .

Tabela 1: Parâmetros de três estoques de alimentação de rutilo tendo tamanhos de partícula diferentes.

Estoque de alimentação	Fração de peneira (μm)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	Densidade bruta (g/cm^3)	Porosidade do leito (%)
(1)	<150	108	156	225	2,30	45,6
(2)	150-212	121	180	267	2,38	43,7
(3)	>212	205	280	382	2,44	42,3

[00091] Após redução por 68 horas, o estoque de alimentação número 2 (fração de tamanho 150-212 microns) e o estoque de alimentação número 3 (fração de tamanho >212 microns) tinham reduzido a partículas discretas de titânio. Análise de oxigênio no produto de pó de titânio destas reduções (usando Eltra ON-900) mostrou que o oxigênio tinha sido reduzido a níveis entre 3000 e 4500 ppm.

[00092] O estoque de alimentação número 1 (fração de tamanho

<150 microns), no entanto, não reduziu totalmente e não formou partículas discretas de titânio. Uma crosta metálica tinha se formado na parte superior e na parte inferior do leito de estoque de alimentação e o centro do leito tinha se convertido em titanatos de cálcio. Isto sugere que houve fluxo de sal insuficiente através do leito de estoque de alimentação 1. Isto pode ser atribuível ao pequeno tamanho dos interstícios entre partículas no estoque de alimentação 1 em comparação com interstícios relativamente maiores entre partículas no estoque de alimentação número 2 e número 3.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para produzir pó metálico, **caracterizado pelo fato de que** compreende as etapas de,

dispor um catodo (20) e um anodo (30) em contato com um sal fundido dentro de uma célula de eletrólise,

dispor um volume de estoque de alimentação compreendendo uma pluralidade de partículas não metálicas dentro da célula de eletrólise,

fazer um sal fundido fluir através do volume de estoque de alimentação, e

aplicar um potencial entre o catodo (20) e o anodo (30), de modo que o estoque de alimentação seja reduzido a metal, em que o estoque de alimentação tem uma distribuição de tamanho de partícula definida por um tamanho de partícula D10 e um tamanho de partícula D90, em que o tamanho de partícula D90 é não mais que 100% maior que o tamanho de partícula D10.

2. Método para produzir pó metálico, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato que** o volume de estoque de alimentação é disposto em uma superfície superior do catodo e uma superfície inferior do anodo é verticalmente afastada do estoque de alimentação e da superfície superior do catodo.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado pelo fato de que** as partículas constituindo o estoque de alimentação têm um diâmetro de partícula médio de menos de 5 mm, preferivelmente no qual o diâmetro de partícula médio está entre 60 microns e 3 mm, mais preferivelmente entre 250 microns e 2,5 mm, ou entre 500 microns e 2 mm.

4. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado pelo fato de que** o tamanho de partícula D10 para o estoque de alimentação é maior que 60 microns e o

tamanho de partícula D90 para o estoque de alimentação é menor que 3 mm.

5. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado pelo fato de que** o estoque de alimentação é um estoque de alimentação bruto que não sedimentou ou compactou.

6. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado pelo fato de que** o estoque de alimentação tem vazios maiores que 43%, preferivelmente no qual o estoque de alimentação tem vazios entre 44% e 54%.

7. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado pelo fato de que** as partículas constituindo o estoque de alimentação são livres de porosidade, por exemplo, no qual as partículas são maiores do que 90% densas ou maiores do que 95% densas.

8. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **caracterizado pelo fato de que** as partículas constituindo o estoque de alimentação são porosas, por exemplo, no qual as partículas constituindo o estoque de alimentação têm uma porosidade entre 10% e 50%.

9. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado pelo fato de que** as partículas constituindo o estoque de alimentação têm uma densidade entre 3,5 g/cm³ e 7,5 g/cm³, preferivelmente entre 3,75 g/cm³ e 7,0 g/cm³, por exemplo, entre 4,0 g/cm³ e 6,5 g/cm³, ou entre 4,2 g/cm³ e 6,0 g/cm³.

10. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado pelo fato de que** as partículas constituindo o estoque de alimentação são cristalinas e têm um tamanho de cristalito médio maior que 10 micrômetros, preferivelmente maior que 50 micrômetros, e mais preferivelmente

maior que 100 micrômetros.

11. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado pelo fato de que** o estoque de alimentação tem um tamanho de cristalito médio que é maior que 10% do tamanho de partícula médio, preferivelmente maior que 20% ou mais preferivelmente maior que 30% ou 50% do tamanho de partícula médio.

12. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado pelo fato de que** o estoque de alimentação compreende um primeiro conjunto de partículas tendo uma composição na qual um primeiro elemento metálico forma a proporção maior em massa e um segundo conjunto de partículas no qual um segundo elemento metálico forma a maior proporção em massa, o estoque de alimentação sendo reduzido em condições tais que não há nenhuma liga entre o primeiro conjunto de partículas e o segundo conjunto de partículas.

13. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado pelo fato de que** o estoque de alimentação compreende um ou mais minerais ocorrendo naturalmente, por exemplo, no qual o estoque de alimentação compreende um ou mais minerais selecionados da lista consistindo em rutilo, ilmenita, anatase, leucoxeno, scheelita, cassiterita, monazita, lantânio, zircônio, cobaltita, cromita, bertrandita, berilo, uranita, pechblenda, quartzo, molibdenita e estibinita.

14. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado pelo fato de que** o estoque de alimentação compreende um mineral sintético, por exemplo, no qual o estoque de alimentação compreende rutilo sintético.

15. Método, de acordo com qualquer uma das

reivindicações precedentes, **caracterizado pelo fato de que** o estoque de alimentação compreende uma primeira partícula não metálica tendo uma primeira composição e uma segunda partícula não metálica tendo uma segunda composição, em que o estoque de alimentação é reduzido em condições tais que a primeira partícula não metálica é reduzida a uma primeira partícula metálica tendo uma primeira composição metálica e a segunda partícula não metálica é reduzida a uma segunda partícula metálica tendo uma segunda composição metálica.

16. Método, de acordo com a reivindicação 17, **caracterizado pelo fato de que** compreende uma n-ésima partícula não metálica tendo uma n-ésima composição, a n-ésima partícula não metálica sendo reduzida a uma n-ésima partícula metálica tendo uma n-ésima composição, em que n é qualquer número inteiro maior que 2.

17. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado pelo fato de que** o estoque de alimentação compreende uma alta proporção de titânio e o metal reduzido resultante compreende uma alta proporção de titânio.

18. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado pelo fato de que** as partículas de estoque de alimentação têm um diâmetro médio e o estoque de alimentação é carregado na superfície superior do catodo (20) até uma profundidade de estoque de alimentação entre 10 e 500 vezes o diâmetro médio das partículas de estoque de alimentação.

19. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado pelo fato de que** as partículas de estoque de alimentação compreendem cristalitos tendo um diâmetro de cristalito médio e o estoque de alimentação é carregado na superfície superior do catodo (20) até uma profundidade de estoque de alimentação entre 10 e 500 vezes o diâmetro médio dos

cristalitos de estoque de alimentação.

20. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado pelo fato de que** a superfície superior do catodo (20) compreende uma malha (80) tendo um tamanho de malha menor do que o tamanho de partícula D10 do estoque de alimentação.

21. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado pelo fato de que** o catodo (20) compreende uma barreira de retenção, tal como uma barreira periférica, permitindo ao estoque de alimentação ser suportado em sua superfície superior até uma profundidade maior que 5 mm, preferivelmente maior que 1 cm ou maior que 2 cm.

22. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado pelo fato de que** a temperatura do sal fundido durante a redução é mantida a menos que 1100°C.

23. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado pelo fato de que** a redução é uma redução eletrolítica, por exemplo, em que a redução ocorre por uma eletrodecomposição de acordo com o processo FFC Cambridge ou o processo BHP Polar.

24. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado pelo fato de que** o estoque de alimentação é reduzido sem nenhuma sinterização entre partículas, de modo que um pó possa ser recuperado tendo um diâmetro médio ligeiramente inferior a um diâmetro médio das partículas constituindo do estoque de alimentação.

25. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado pelo fato de que** o estoque de alimentação reduzido forma uma massa friável de

partículas metálicas que pode ser quebrada para formar o pó metálico, cada uma das partículas formando o pó metálico correspondendo a uma partícula não metálica no estoque de alimentação.

26. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado pelo fato de que** o estoque de alimentação consiste em partículas discretas de fluxo livre de material não metálico, preferivelmente tendo um tamanho de partícula médio (D50) entre 100 e 250 microns como medido por difração a laser.

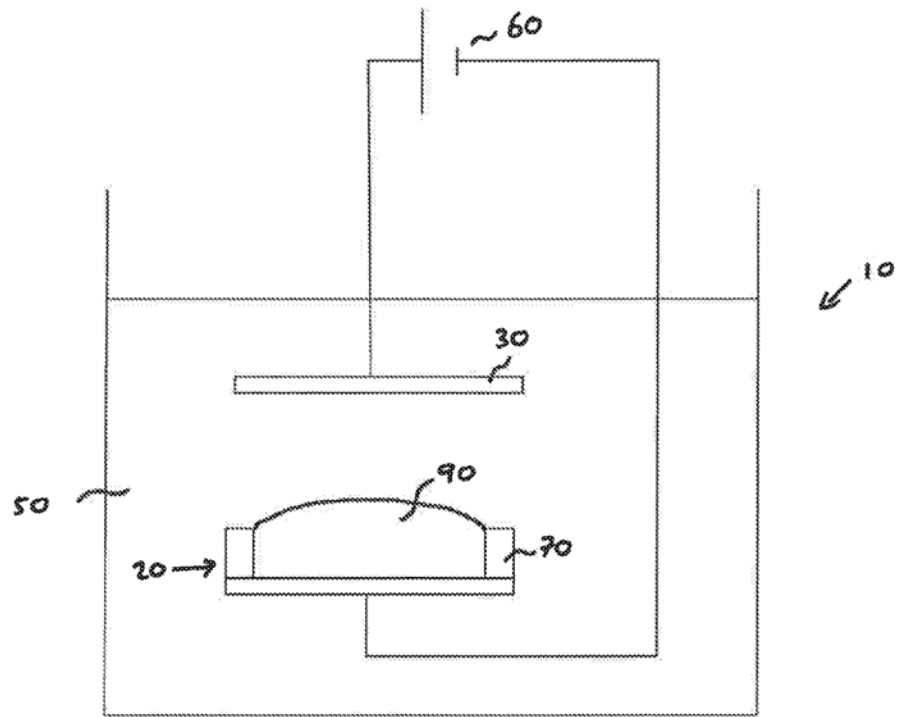


FIG. 1

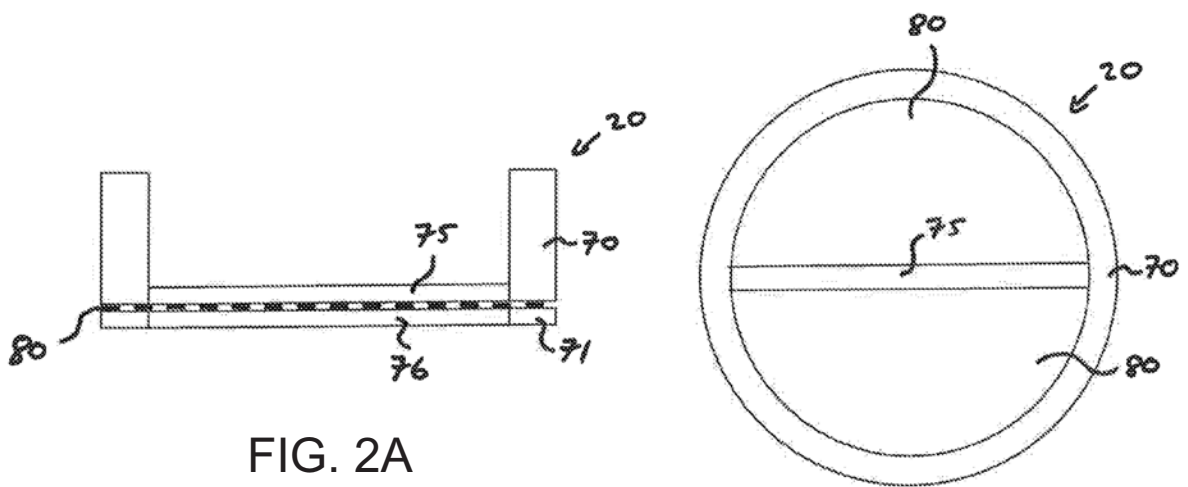


FIG. 2A

FIG. 2B

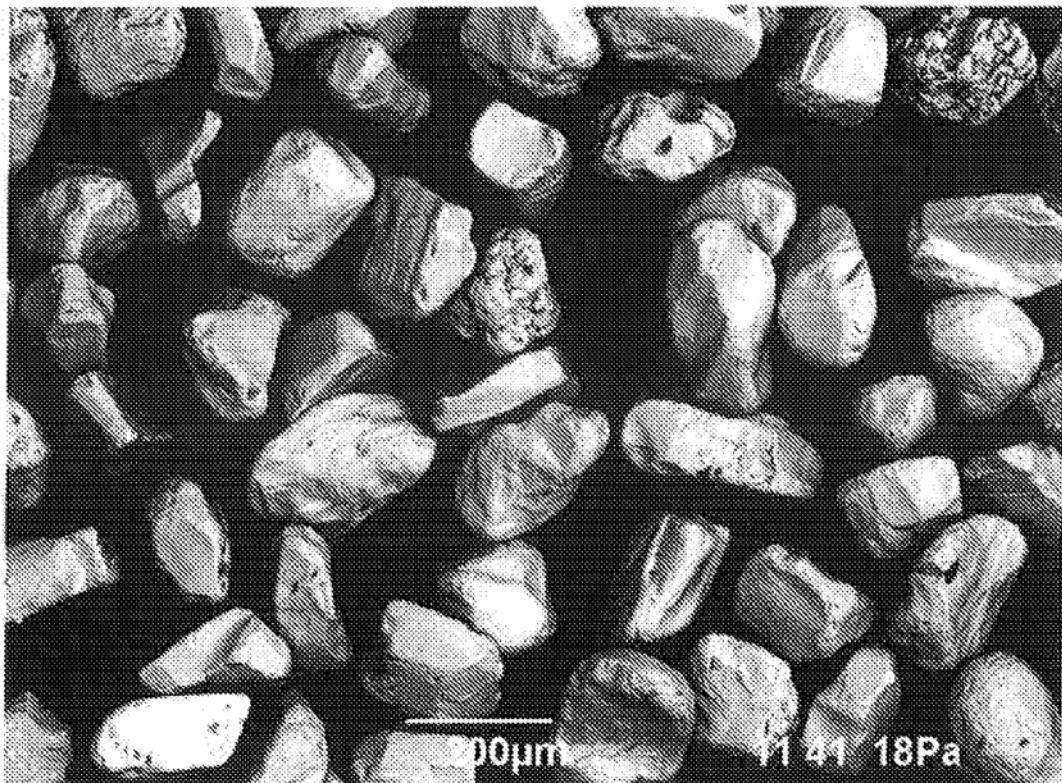


FIG. 3

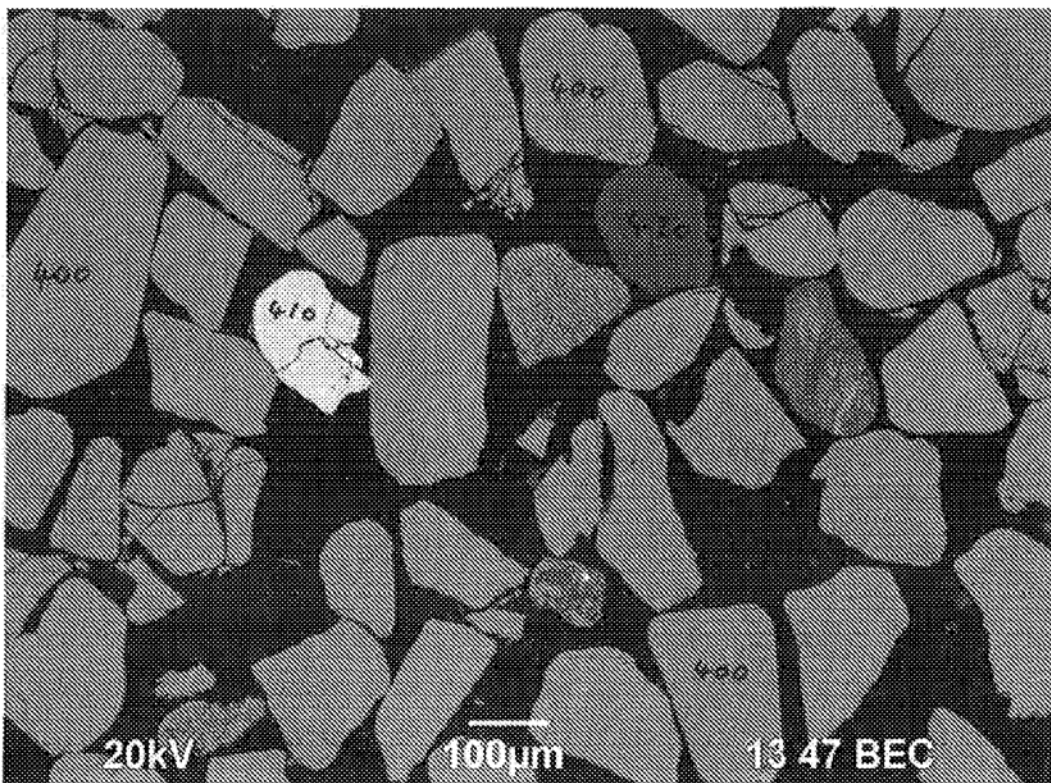


FIG. 4

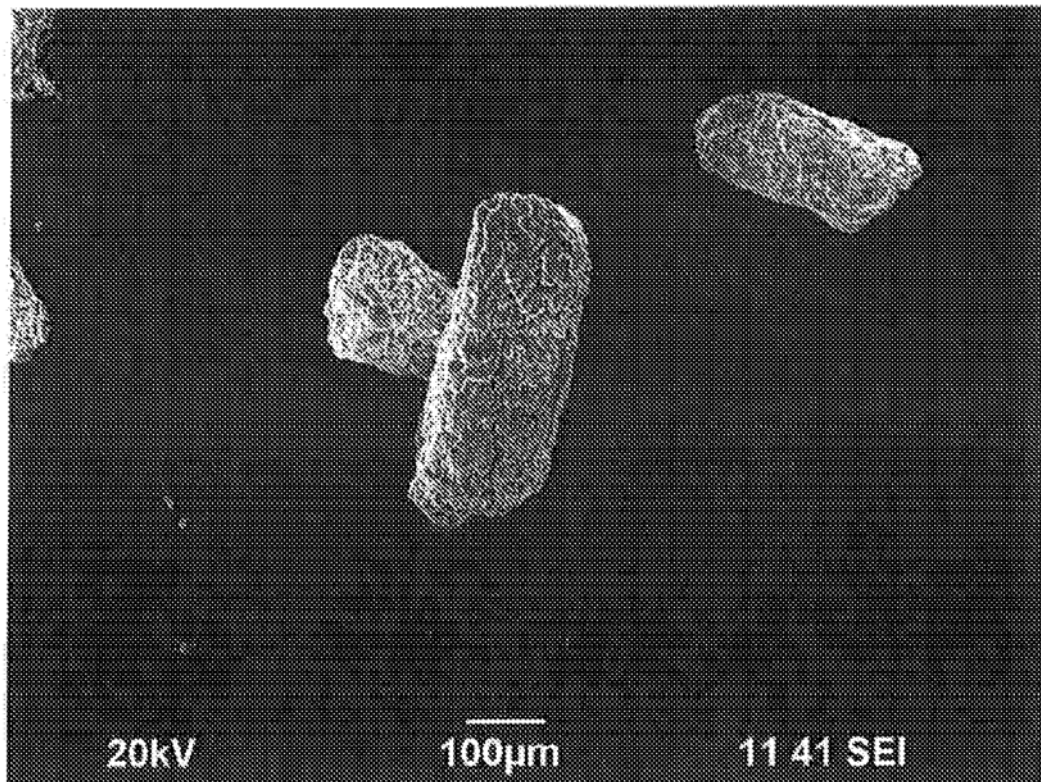


FIG. 5

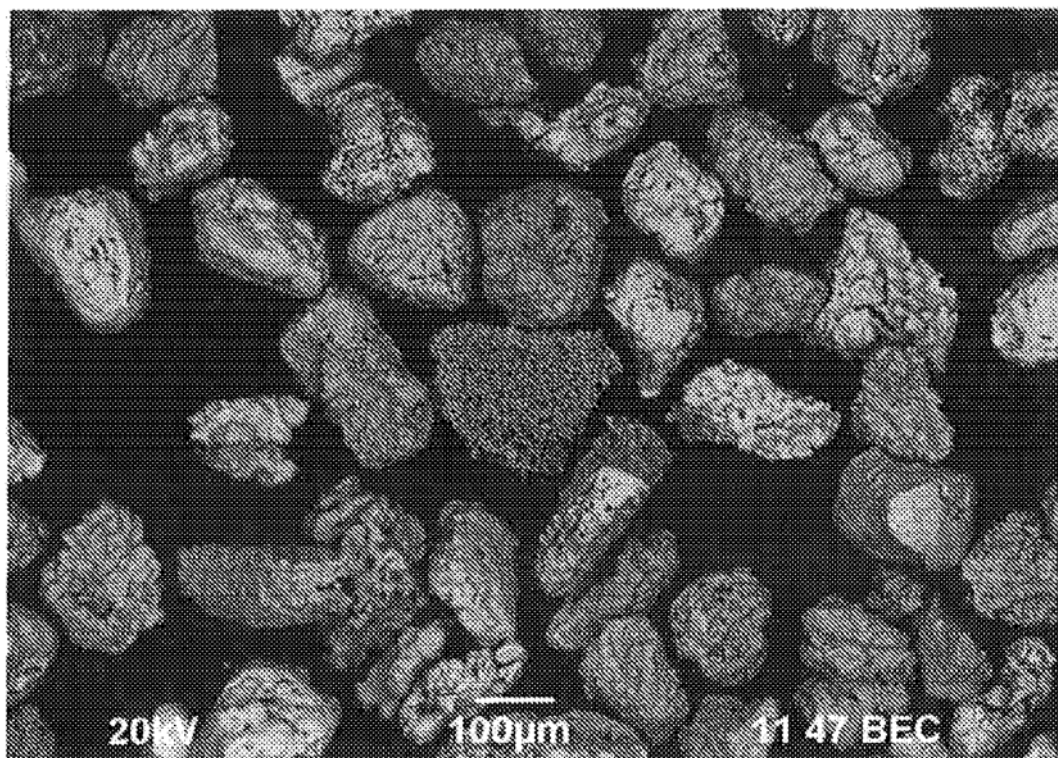


FIG. 6

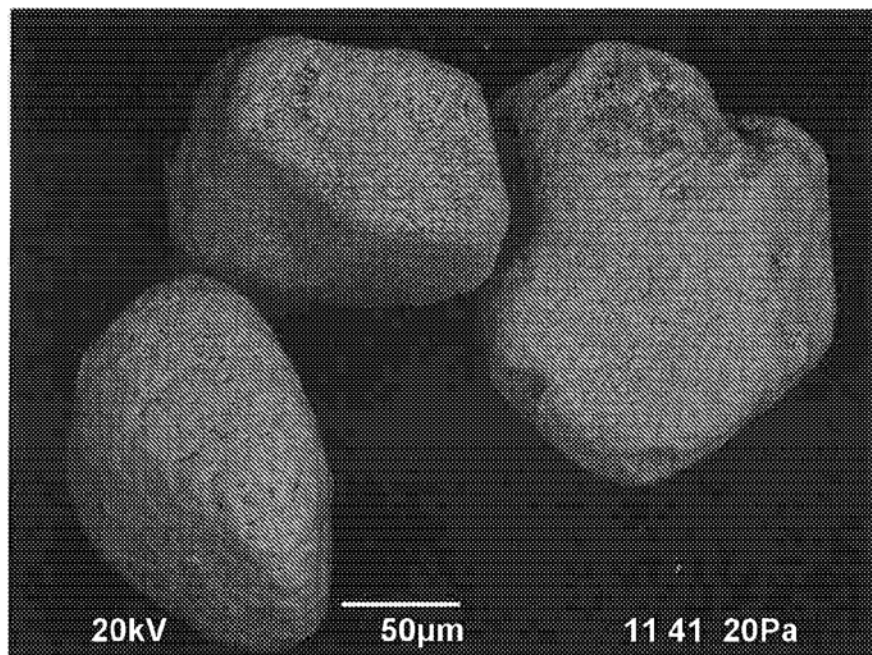


FIG. 7

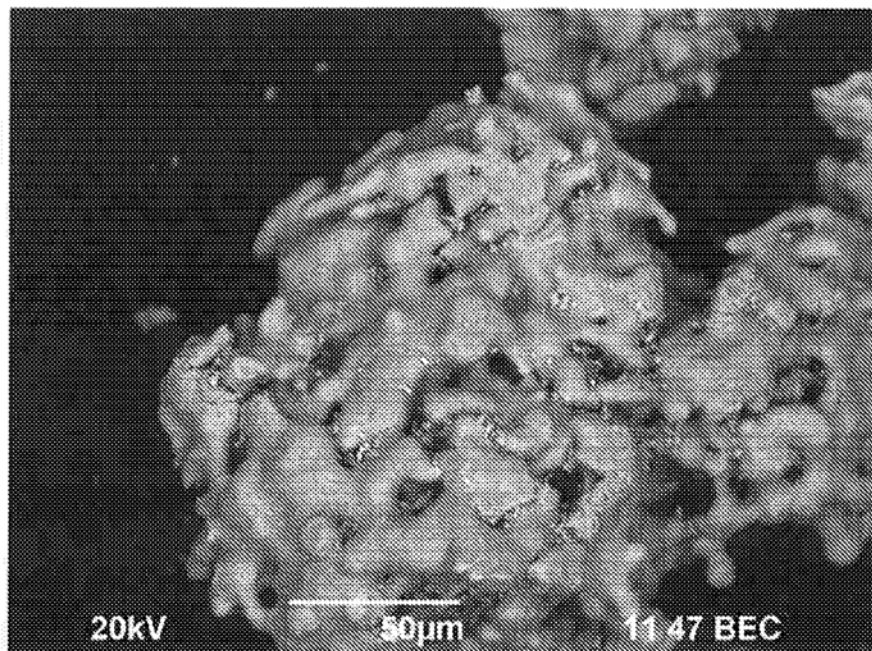


FIG. 8