



УКРАЇНА

(19) UA (11) 17642 (13) U  
(51) МПК (2006)  
C22B 34/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під  
відповідальність  
власника  
патенту

### (54) СПОСІБ ВИТЯГНЕННЯ МЕТАЛУ ВОДНЕМ

1

2

(21) u200602172

(22) 27.02.2006

(24) 16.10.2006

(46) 16.10.2006, Бюл. № 10, 2006 р.

(72) Похилов Віктор Олександрович, Іванцов Володимир Володимирович, Прохоров Ігор Юрійович

(73) Похилов Віктор Олександрович, Іванцов Володимир Володимирович

(57) 1. Спосіб витягнення металу воднем в термічній печі, що включає обробку оксиду атомарно-молекулярним воднем, що діє на відновлювану пластину, пресовану з оксиду металу, який **відрізняється** тим, що в робочій зоні печі принаймні між

двома відновлюваними пластинами, попередньо нагрітими до температури 900-1250°C, розміщують пластину, пресовану з гідриду металу, переважно гідриду титану, створюють в процесі дегазації тиск атомарно-молекулярного водню від 0,05МПа до 0,10МПа, а після дегазації пластину з гідриду металу переміщують до зони, з якої попередньо видаляють воду, гідрують її в атмосфері водню і повертають пластину до процесу.

2. Спосіб за п.1, який **відрізняється** тим, що зазор між відновлювальними пластинами з оксиду металу та пластиною з гідриду металу, що встановлені в робочій зоні ємності, не перевищує 10мм.

Передбачувана корисна модель відноситься до металургії, а саме, до способів витягнення металів з важковідновлюваних з'єднань металів, наприклад оксидів титану або цирконію.

Відомий спосіб відновлення оксидів у водні при температурі 700-800°C та тиску до 100Па [Скороход В.В., Солонін Ю.М., Уваров І.В. Хімічні дифузійні та реологічні процеси в технології порошкових матеріалів, Інститут проблем матеріалознавства, Київ, Наукова думка, 1990, стор.34-36].

Для відновлення таких термодінамічно стійких оксидів, як  $TiO_2$  ці режими не забезпечують відновлення основного елемента в умовах реального часу. Також відомий спосіб відновлення оксидів, в якому оксиди, що містять  $TiO_2$  та  $FeO$ , у нагрітому стані оновлюються в молекулярному водні, в результаті чого  $FeO$  відновлюється до  $Fe$ , а  $TiO_2$  - до  $Ti_4O_7$ , тобто оновлюється не повністю [Аллен К.К. и др. Производство кислорода на Луне. Машиностроение, строительство и заводы в космическом пространстве, том 4, Техас, США, стр.1157-1166].

До недоліків відомого способу відноситься те, що не досягається достатнє відновлення  $TiO_2$ .

Відомий спосіб виробництва титану шляхом відновлення воднем тетрахлориду титану в газовій фазі [Патент W09628577, кл. C22B34/00, опублікований 19.09.96].

Але відомий спосіб потребує додаткових стадій хлорування титанових руд, а отже і додаткових енерговитрат.

Відомий також спосіб відновлення титану в плазмовому реакторі з киплячим шаром, колону якого заповнюють розрідженим воднем, в якому створюють безперервний тліючий розряд, що атомну є частину водню, та багаторазово пропускають крізь розріджений водень порошок оксиду, що відновлюють [R. Currier, J.Blacic and Trkula, Водородно-плазменное восстановление планетарных пород. Материалы технического совещания по локальному использованию ресурсов (ISRU III), Колорадо, США, 1999].

Але через низький тиск водню цей процес відбувається дуже повільно та з порівняно високими витратами.

Найбільш близьким, за технічною суттю до корисної моделі, що заявляється, є спосіб відновлення оксиду титану ( $TiO_2$ ) водневою плазмою, в якому через термічну плазмову піч створюється потік у вигляді воднево-аргонової плазми при низькому тиску та температурою вищою, ніж 2000°C, при цьому основна частина водню у потоці знаходиться в атомарному стані. В реалізації способу узятая пресована пластинка з  $TiO_2$  вагою 10г, яка відновлювалась упродовж години, в результаті чого отримано біля 7г титану (Ti) (від 67 до 73%), вхідна потужність витраченої енергії (плазменного факелу) - 13кВт, причому, та частина водню, яка не бере участь у відновленні оксиду титану вважається втратою енергії [R.A. Palmer, T.M. Doan CSIRO Manufacturing Science and Technology //

(19) UA (11) 17642 (13) U

Plasma Chemistry and Plasma Processing// Reduction of  $\text{TiO}_2$  with Hydrogen Plasma (Восстановление  $\text{TiO}_2$  водородной плазмой) Woodville, SA, Australia, 2002, Vol.22, No.3 – P.335-350].

Недоліками відомого способу є значні втрати водню, як газу, великі витрати електроенергії (на виробництво 1кг титану витрати встановлюють 1857кВт/год., що в багато разів перевищує витрати будь-яких існуючих промислових процесів), значні матеріаломісткість та трудовитрати, велика собівартість.

В основу корисної моделі поставлене завдання удосконалення способу витягнення металів воднем, в якому витягнення металу з попередньо нагрітого оксиду, спресованого у пластини, атомарним воднем, що виділяється при швидкому термічному розкладанні гідриду металу, теж спресованому в пластину, при температурі 900-1250°C і створенні тиску від 0,05 до 0,10МПа в процесі дегазації та, після дегазації, переміщення пластини з гідриду металу до зони, з якої попередньо видалена вода, гідрування в залишковому водні і повернення її до процесу, забезпечують значне зменшення втрат водню, цим забезпечується зменшення витрат електроенергії, трудовитрат, матеріаломісткості, зниження собівартості.

Поставлене завдання вирішується тим, що в способі витягнення металу воднем, що включає термічну піч, яка створює потік атомарно-молекулярного водню, що діє на відновлювану пластину, пресовану з оксиду металу, згідно з корисною моделлю передбачені наступні відміни:

- в робочій зоні термічної печі, принаймні, між двома відновлюваними пластинами, попередньо нагрітими до температури 900-1250°C, розміщують пластину, що пресована з гідриду металу, переважно, гідриду титану;
- створюють в процесі дегазації тиск атомарно-молекулярного водню від 0,05МПа до 0,10МПа;
- після дегазації, пластину з гідриду металу переміщують до зони, насиченої воднем, з якого попередньо видалена вода;
- пластину гідрують в залишковому водні і повертають до процесу.

Крім того, зазор між відновлюваними пластинами з оксиду металу та пластиною з гідриду металу, що встановлені в робочій зоні ємності, не перевищує 10мм.

Суть корисної моделі пояснюється кресленнями, де на Фіг.1 зображений пристрій для реалізації способу; Фіг.2 - графік рентгенівських дифракційних спектрів на поверхнях відновлюваних пластин з оксиду металу.

Спосіб може бути реалізований за допомогою пристрою (Фіг.1), що складається з термічної печі 1, в якій встановлена ємність 2, переважно у вигляді циліндра, з робочою зоною 3, розміщеною в центрі ємності 2, в робочій зоні 3 розташовують горизонтально, принаймні дві, пресовані з оксиду металу, відновлювані пластини 4, між якими вводять пластину 5, яка пресована з гідриду металу, між пластинами 4 та пластиною 5 залишають зазори 6, в ємності 2, з боків робочої зони 3, виконані зони 7 насичення залишковим та свіжим воднем пластин 5, між зонами 3 та 7 встановлені пристрої

8 видалення води з відпрацьованих газів, свіжий водень подають до зон 7 з газгольдера 9 трубопроводами 10, вакуумного насоса 11, з трубопроводами 12, на яких встановлені фільтри 13 видалення води.

Спосіб реалізують наступним чином.

У робочій зоні 3 ємності 2 встановлюють горизонтально, принаймні, дві відновлювальні пластини 4, за допомогою вакуумного насоса 11 створюють вакуум, не нижче  $10^{-2}$  Торр та нагрівають зону 3 до температури 900-1250°C, після досягнення термодинамічної рівноваги між пластинами 4, між ними розміщують із зазорами 6 пластину 5 з гідриду металу, при цьому зазори 6 не повинні перевищувати 10мм. В зазорі 6 утримують тиск на рівні 0,05-0,1МПа. Після встановлення між пластинами 4 пластини 5, в зоні 3 починається процес лавиноподібної дегазації водню, при цьому водень виділяється переважно в атомарному стані. В результаті взаємодії між атомарним воднем та пластиною 5, відбувається відновлення оксиду до субоксиду і далі до металу, із вилученням кисню у вигляді водяної пари. При необхідності, відпрацьована пластина 5 може замінюватися свіжими гідридними пластинами будь-яку кількість разів.

В процесі дегазації гази, що відходять з робочої зони 3 і складаються з молекулярного водню, залишків атомарного водню та води, пропускають крізь пристрій 8, де атомарний водень остаточно рекомбінує, а молекулярний - збезводнюється. Сухий залишковий молекулярний водень проходить у зону 7, де поглинається черговою відпрацьованою пластиною 5. Водень, який не був поглинений пластиною 5 (тобто не приймав участь в процесі відновлення) відсмоктується вакуумним насосом 11 через трубопроводи 12 і повертається до газгольдера 9.

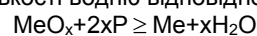
Після закінчення процесу дегазації, що визначається зниженням тиску до граничної величини, відпрацьовану пластину 5 переміщують до зони 7, а у ємність 2 подають, з газгольдера 9, свіжий молекулярний водень для остаточного гідрування пластин 5.

Таким чином, водень, за виключенням тієї його частини, яка відновлює оксид металу, знову повертається в процес.

Використання нижчих окислів титану, наприклад,  $\text{TiO}$  та  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , у відновленні в атомарному водні суттєво підвищує ефективність способу.

Запропонований спосіб може бути використаний для витягнення з оксидів або інших з'єднань цирконію, неодиму та інших важковідновлюваних металів.

При оборотному циклі процесу з водню, прямі витрати зводяться до нагріву початкового оксиду або субоксиду і еквівалентної кількості гідриду металу до 900-1250°C та втрати, у вигляді води, кількості водню відповідної реакції:



Зокрема, для виробництва 1кг  $\text{Ti}$  з  $\text{TiO}_2$  потрібно витратити 80г (або  $0,9\text{м}^3$ ) водню та нагріти 1,7кг оксиду і 2кг гідриду титану, що становить приблизно 216кДж або 0,06кВт/год. (без врахування теплових втрат). Навіть при виході по водню 10% (що відповідає більшій в 10 разів кількості гідриду, який

підлягає нагріву) прямі витрати складають лише 848кДж або 0,235кВт/год.

#### Приклад

З меленого порошку  $\text{TiO}_2$  ізостатичне спресовані дві пластини 4 у вигляді таблеток діаметром 12мм, товщиною 4мм та з меленого порошку  $\text{Ti-Ni}_{0.75}$  ізостатичне спресовані пластини 5 у вигляді циліндричних гранул вагою - 3,9г кожна. Таблетки були розміщені послідовно в ємності 2 та нагріті у вакуумі до  $1100^\circ\text{C}$ , а гранули почергово вводились в робочу зону 3 ємності 2 із забезпеченням зазору між гранулою та передньою поверхнею першої таблетки 1-2мм, дегазувались протягом 5-6 хвилин та виводились з ємності 2, загальний час обробки складав 30 хвилин. Потім знімали рентгенівські

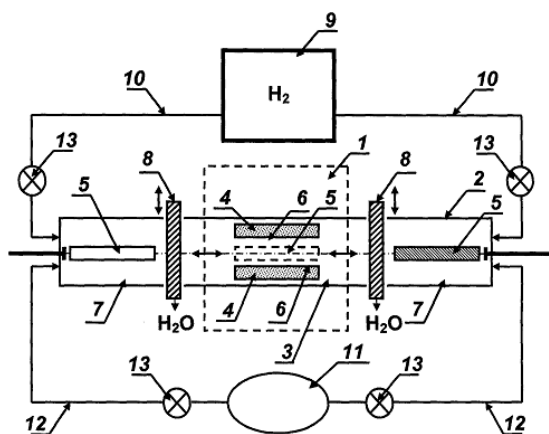
дифракційні спектри ( $\text{Fe K}\alpha$  випромінювання) з

передньої та задньої поверхонь обох таблеток, що представлені на Фіг.2. Аналіз спектрів показав

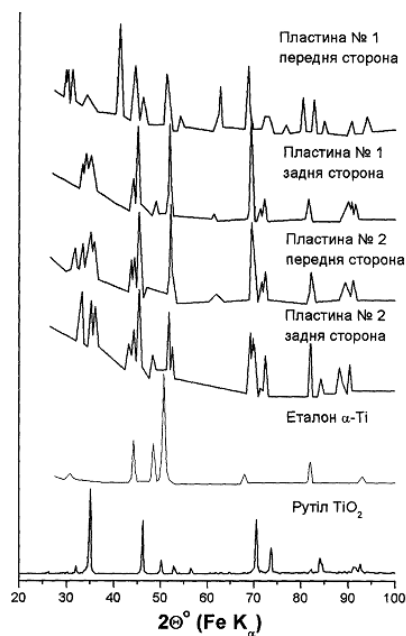
присутність фази  $\alpha$ -Ті на всіх поверхнях таблеток, на передній поверхні першої таблетки є також значний вміст  $\beta$ -Ті (твердий розчин водню в Ті) та сліди недовідновлених субоксидів, на решті поверхонь присутня початкова фаза рутила (R).

Спосіб може бути використаний, наприклад, для виготовлення електродів з високою електропровідністю та стійкістю до корозії.

Використання запропонованого способу забезпечить значне зниження вартості витягнення металів, переважно титану, за допомогою водню, забезпечуючи, при цьому, виключну екологічну чистоту.



Фіг. 1



Фіг. 2