

## MOŽNOSTI PRODUKCE ŽELEZA A KYSLÍKU PŘÍMOU ELEKTROCHEMICKOU REDUKCÍ OXIDŮ V IONTOVÝCH TAVENINÁCH

PAVEL RAŠKA, ŠÁRKA LANGOVÁ a JURAJ LEŠKO

Katedra chemie, VŠB TU Ostrava, tř. 17. listopadu 15,  
708 33 Ostrava Poruba  
pavel.raska@vsb.cz

Došlo 11.4.13, přepracováno 22.7.13, přijato 26.9.13.

Klíčová slova: katodická redukce oxidů, inertní anoda, oxidové taveniny, roztavené soli, měsíční regolit

### Obsah

1. Úvod
2. Redukce iontů železa v oxidových taveninách
  - 2.1. Bazicitá oxidových tavenin
  - 2.2. Proces MOE (Molten Oxide Electrolysis)
  - 2.3. Produkce železa a kyslíku *in situ* z měsíčního regolitu
3. Katodická redukce pevného Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
  - 3.1. Chloridové taveniny
  - 3.2. Uhličitanové taveniny
  - 3.3. Hydroxidové taveniny
4. Trendy výzkumu přímé redukce
  - 4.1. Mechanismus katodických reakcí
  - 4.2. Vývoj inertní anody
5. Závěr

### 1. Úvod

V práci<sup>1</sup> byla už před 18 lety diskutována potřeba nových technologií výroby kovů, protože přeměna železné rudy na finální produkt je energeticky i finančně náročná. Úsilí o racionalizaci těchto pochodů se doposud soustředovalo jen na snižování nákladů pomocí zvyšování účinnosti. Nový proces by měl být založen na elektrolyze roztavených solí. Ještě v roce 1995 byl tento proces definován jako elektrolytický rozklad sloučenin rozpuštěných v iontové tavenině. Už za 4 roky bylo zjištěno, že kovy lze redukovat v iontových taveninách i z jejich pevných oxidů<sup>2,3</sup> a postup byl patentován jako FFC (Fray-Farthing-Chen) Cambridge proces. Navíc se snížila provozní teplota, vložené napětí je kolem 2 V a je principiálně možné využít fotovoltaiku, která je však nestabilním zdrojem elektrického proudu. Použití síťové elektrické energie pro elektrolyzu tavenin má však ekologické dopady spojené s její výrobou. O procesu FFC existují dva přehledné člán-

ky<sup>4,5</sup>, které se sice zabývají podrobně přímou elektrolytickou redukcí řady oxidů (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) pouze v tavenině CaCl<sub>2</sub>, avšak bez podrobnější zmínky o redukcí Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Bylo proto vhodné tuto mezeru zaplnit zejména u výroby železa, která má největší vliv na životní prostředí.

V rámci EU vznikla v roce 2004 organizace<sup>6</sup> ULCOS (Ultra Low CO<sub>2</sub> Steelmaking), která sdružuje řadu velkých průmyslových podniků a univerzit z 15 evropských zemí, přičemž je výzkum ze 40 % financován z prostředků Evropské komise. Cílem této organizace je snížení produkce CO<sub>2</sub> o 50 %. Pomocí přímé elektrolytické redukce oxidů železa se zkoumá i varianta ULCOLYSIS, která využívá jako elektrolyty iontové taveniny. Největší rozvoj výzkumu v této oblasti však nastal až v souvislosti se současnou krizí v posledních 5 letech, a to zejména na amerických a čínských pracovištích. Předstírá se sice ušlechtilá ekologická vize o snižování emisí oxidu uhličitého, ale ve skutečnosti jde o snižování energetické náročnosti, o možnost produkce kyslíku *in situ* na Měsíci a hledání náhrady za nedostatek koksovatelného uhlí. Jinými slovy jde o širší technologickou aplikaci „nového“ katodického redukčního činidla, elektronů.

Tento přehledný referát by měl přispět k informacím o trendech ve výzkumu v oblasti elektrolyzy oxidových, chloridových, uhličitanových a hydroxidových tavenin z hlediska: a) bazicity vhodných elektrolytů, b) mechanismu katodických reakcí při redukcí iontů a pevných oxidů železa, c) problematiky inertní anody, na které by se měl uvolňovat pouze kyslík.

### 2. Redukce iontů železa v oxidových taveninách

#### 2.1. Bazicitá oxidových tavenin

Přímá elektrochemická redukce oxidů železa se zkoumá v oxidových, oxoaniontových a halogenidových taveninách. Rozlišují se zde dva zásadně odlišné způsoby redukce rozpuštěného Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v oxidových taveninách a pevného Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v ostatních taveninových soustavách. Oba způsoby mají jednoho společného jmenovatele, a tím jsou ionty O<sup>2-</sup>, a to jak v oxidových, tak i v chloridových, uhličitanových a hydroxidových taveninách. Podle acidobazické teorie kyselin a zásad<sup>7</sup> přijímá ion O<sup>2-</sup> v oxidových a oxoaniontových taveninách roli, která v protických rozpouštědlech přísluší iontu H<sup>+</sup>. Báze je donorem a kyselina akceptorem iontů O<sup>2-</sup> podle vztahu:



Rovnovážná konstanta této reakce vyjadřuje schopnost zásady odštěpovat oxidový anion. Následující rovnice uvádějí příklady některých konjugovaných párů:



V těchto taveninách lze bazicitu definovat pomocí aktivity volného oxidového aniontu:

$$\text{pO}^{2-} = -\log a(\text{O}^{2-}) \quad (6)$$

Aktivita může být často nahrazena molalitou:

$$\text{pO}^{2-} = -\log m(\text{O}^{2-}) \quad (7)$$

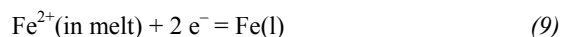
V oxidových taveninách se běžně používá kvantitativní stupnice Lewisovy bazicity, která je známá jako optická bazicita  $\Lambda_{\text{Pb(II)}}$ . Tato veličina je odvozena z posuvu s-p spekter indikačního iontu  $\text{Pb}^{2+}$  způsobeného nefelauxetickým efektem. UV spektra  $d^{10}s^2$  iontu  $\text{Pb}^{2+}$  vykazují v taveninách a ve sklech jedno absorpční maximum. Posuv frekvence UV maxima je způsoben expanzí vnějších elektronových orbitalů indikačního iontu v důsledku donorových vlastností  $\text{O}^{2-}$ . Na základě tohoto posuvu lze měřit interakci indikačního iontu s oxidovými soustavami a vytvořit stupnici bazicity. Optickou bazicitu lze nyní počítat pro libovolné oxidové soustavy<sup>8</sup> ze vztahu:

$$\Lambda_{\text{tot}} = \sum x_i n_i \Lambda_i / \sum x_i n_i \quad (8)$$

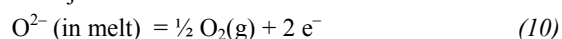
kde  $x_i$  je molární zlomek,  $n_i$  počet kyslíků v molekule oxidu,  $\Lambda_i$  je optická bazicita jednotlivých oxidů  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{SiO}_2$  (1,0; 0,78; 0,60 a 0,48)

## 2.2. Proces MOE (Molten Oxide Electrolysis)

Proces MOE se realizuje přenosem elektrického náboje mezi dvěma elektrodami přes roztok oxidů železa v silikátové tavenině  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Katodu tvoří roztavené železo na dně cely. Schéma MOE elektrolyzáru je uvedeno na obr. 1, který ukazuje, jak lze produkovat železo a kyslík navrženou technologií podle cit.<sup>1</sup>. Jedná se o elektrolyzáru první generace odvozený podle Hallova-Heroultova elektrolyzáru pro výrobu hliníku. Na rozhraní kapalný kov / elektrolyt probíhá elektrochemická redukce podle rovnice:

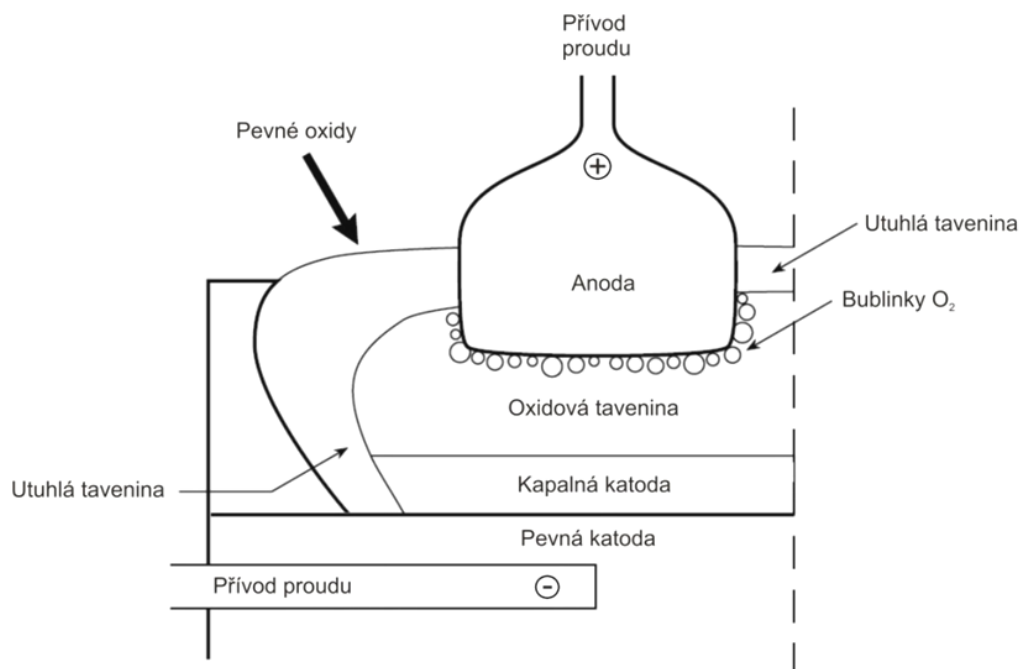


Anoda musí být chemicky inertní, aby na ni probíhala pouze následující reakce:



K problematice MOE existují dvě zásadní práce<sup>9,10</sup>, kde se řeší hlavně problematika inertní anody, aplikace cyklické voltametrie *in situ* a vliv bazicity oxidové taveniny na proces redukce oxidů železa. Úspěšnost této technologie je závislá na existenci inertní anody schopné trvalého uvolňování kyslíku (viz kap. 4), což je možné při splnění těchto podmínek: stabilita při provozní teplotě, odolnost k chemickým reakcím s kyslíkem, dobrá elektrická vodivost a elektrochemická stabilita, odolnost vůči teplotním šokům a dobré smáčení anody taveninou. Tyto podmínky pro inertní anodu<sup>9</sup> nejlépe splňuje iridium.

I přes výhody se MOE nerozšířilo mimo americká výzkumná centra. Pro tento proces se však našlo zcela



Obr. 1. Schéma elektrolyzáru pro vysokoteplotní přímou redukci<sup>1</sup> iontů železa

nové uplatnění, a to na využití surovinových zdrojů na Měsíci<sup>11–16</sup>.

### 2.3. Produkce železa a kyslíku *in situ* z měsíčního regolitu

Měsíční regolit (hornina vzniklá mechanickým zvětráváním primárních minerálů) obsahuje přes 60 % kyslíku, který je však vázán ve formě velmi stabilních sloučenin. MOE je kandidátem na *in situ* produkci kyslíku na dýchání, křemíku na výrobu solárních článků a železa a hliníku jako konstrukčních materiálů. Tato technologie nebude potřebovat žádné speciální reagenty ze země (např. uhlík a fluor). Zdrojem elektrické energie pro oxidaci kyslíku a redukci kovů bude fotovoltaika<sup>11</sup>.

Přítomnost iontů železa v oxidové tavenině může zvyšovat její elektronovou vodivost, což vede ke snížení proudové účinnosti<sup>11,12</sup>. Měsíční regolit obsahuje tyto majoritní složky: FeO – CaO – MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> a navíc menší podíly K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO a TiO<sub>2</sub>. Výhodou elektrolytických procesů je selektivita reakcí. Produkty mohou být extrahovány sekvenčně podle hodnot slučovacích Gibbsových energií oxidů, např. v pořadí Cr, Fe, Si, Ti, Al, Mg a Ca.

Teploty experimentů MOE lze snížit v borosilikátových taveninách Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (36,8:36,8:26,5 mol.%) na 850–1000 °C. V této tavenině je možné realizovat modelové experimenty tvorby Fe a O<sub>2</sub>, a to po přidávku Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nebo regolitu, který obsahuje 10 % FeO. Výsledky elektrolyzy na Mo katodě a Pt anodě ukázaly<sup>12</sup> na možnost produkce železa s 80% proudovou účinností a při celkové spotřebě energie 16 kWh/kg.

Měsíční sekundární minerály neobsahují Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, proto je problémem příprava standardů z pozemských minerálů, které jsou v rovnováze s oxidační atmosférou. NASA dodává takové standardy, které se chemickým složením blíží složení měsíčnímu regolitu, kromě FeO, které se nahrazuje Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Hodnoty optické bazicity vzorků měsíčního regolitu jsou téměř nezávislé na místě odběru<sup>15</sup>: Apollo 11 ( $\Lambda = 0,616$ ), Apollo 12 ( $\Lambda = 0,614$ ), Apollo 14 ( $\Lambda = 0,600$ ). Mírně vyšší bazicitu měly pouze vzorky z hlubokého vrtu u Appolla 16 ( $\Lambda = 0,588$ ). V současné době se pomocí MOE při teplotě 1600 °C řeší projekty ISRU (*In Situ Resource Utilization*) pro získání kyslíku a řady kovů přímo z roztavené měsíční horniny<sup>13,14</sup>. Nejnovější údaje o všech metodách produkce kovů a kyslíku *in situ* z měsíčního regolitu lze nalézt v práci<sup>16</sup>. Problematika anodické produkce kyslíku v roztavených oxidech je z hlediska elektrochemického inženýrství přehledně uvedena v práci<sup>17</sup>. Přesný mechanismus anodické produkce kyslíku podle reakce (10) není v současné době znám.

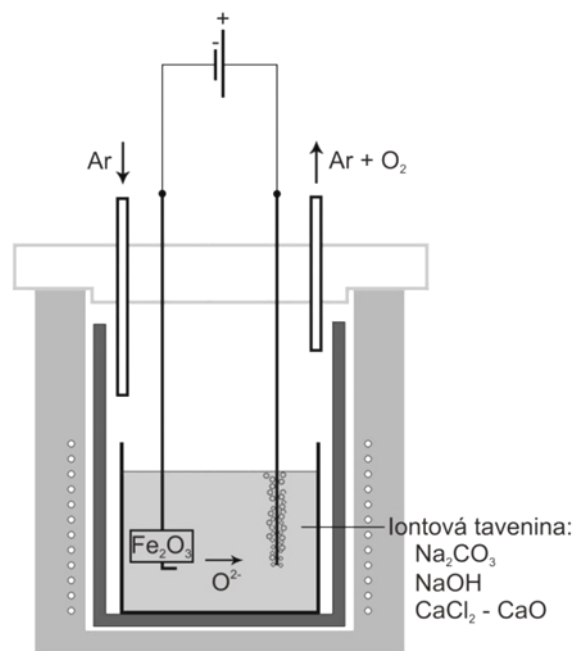
### 3. Katodická redukce pevného Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Lehce sintrovaný porézni oxid tvoří u procesu FFC katodu a při použití inertní anody je produktem kyslík. Výjimečnost procesu FFC je v tom, že redukce oxidů pro-

bíhá uvnitř katody v pevném stavu a nedochází přitom ke spotřebování elektrolytu. Zde je vhodné poznamenat, že i příprava oxidů železa z rudy je spojena i se spotřebou energie. Jednou z možností, jak tento problém obejít, je využití vedlejších produktů při loužení zinku z metalurgických odpadů. V práci<sup>18</sup> je např. popsán způsob hydrotermálního selektivního loužení zinku z kalů tandemových pecí, přičemž jako vedlejší produkt vzniká velmi čistý oxid železitý. Schéma elektrolyzéry s Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katodou a inertní anodou, na níž vzniká pouze kyslík, je uvedeno na obr. 2. Toto schéma lze aplikovat na chloridové, uhličitanové a hydroxidové taveniny. Podrobnosti o mechanismu katodických reakcí a problematice inertní anody jsou uvedeny v kap. 4.

#### 3.1. Chloridové taveniny

V roce 1997 byl patentován elektrolytický postup výroby kovů v iontových taveninách z jejich pevných oxidů<sup>3</sup> tzv. FFC Cambridge Process. Přehledně je proces popsán v literatuře<sup>2,4,5</sup> pro redukci řady oxidů v tavenině CaCl<sub>2</sub>, avšak bez podrobnější zmínky o redukci oxidů železa. Aplikovaný potenciál je dostatečně vysoký pro redukci pevného oxidu, ale ne tak vysoký, aby se rozkládal elektrolyt. Za těchto podmínek se do taveniny uvolňují ionty O<sup>2-</sup>, přičemž nedochází k vylučování vápníku na katodě ani chloru na anodě. Chlorid vápenatý rozpouští ionty O<sup>2-</sup> a tyto jsou transportovány k anodě, kde se oxidují. Celkové reakce konverze kovového oxidu na kov probíhá následovně: Na inertní anodě se vyvíjí kyslík podle



Obr. 2. Schéma elektrolyzéry pro produkci železa na Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katodě

reakce (10) a na katodě se redukuje kov podle rovnice:



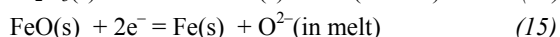
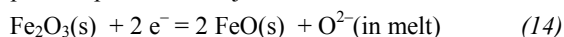
Aktivita oxidu  $a(\text{MO}_x)$  a kovu  $a(\text{M})$  jsou jednotkové. Za předpokladu, že  $a(\text{O}^{2-}) = 1$ , lze pomocí vztahu:

$$E^0 = -\Delta G^0/nF \quad (12)$$

vypočítat minimální potenciál pro ionizaci kyslíku z různých oxidů. Aktivita oxidových iontů se v chloridové tavenině mění v závislosti na obsahu oxidu vápenatého. Tato skutečnost vedla k definici standardního stavu iontů  $\text{O}^{2-}$ , a to volbou  $a(\text{O}^{2-}) = 1$  v systému  $\text{CaCl}_2 - \text{CaO}$  nasyceném  $\text{CaO}$ . Potom platí<sup>5</sup>:

$$E_{\text{O}^{2-}} = E_{\text{O}^{2-}}^0 + (2,3RT/2F) p\text{O}^{2-} + (2,3RT/4F) \log p\text{O}_2 \quad (13)$$

kde  $p\text{O}^{2-}$  vyjadřuje bazicitu taveniny  $\text{CaCl}_2 - \text{CaO}$  a  $p\text{O}_2$  představuje parciální tlak kyslíku. Přímá elektrochemická redukce  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  v tavenině  $\text{CaCl}_2$  při teplotách 800–900 °C byla provedena v práci<sup>19</sup>. Katodu tvořily pelety oxidu železitého, které byly slisovány při 6 MPa. Mechanismus elektrochemické redukce byl sledován cyklickou voltametří, která indikovala dva redukční píky. Redukce oxidu železitého probíhá podle následujících reakcí:



Proudová účinnost výrazně závisí na vloženém napětí. Při napětí < 2 V byla proudová účinnost > 80 % a celková spotřeba energie 3 kWh/kg Fe. Vyšší energetická spotřeba při napětí > 2,4 V je dána vylučováním Ca a zvýšenou elektronovou vodivostí taveniny.

V práci<sup>20</sup> byla sledována přímá elektrochemická redukce přírodního ilmenitu na ferotitan v tavenině  $\text{CaCl}_2$  při teplotě 1000 °C. Sintrované pelety  $\text{FeTiO}_3$  sloužily jako katoda, anodu tvořila membrána z pevného elektrolytu  $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ . Dezoxidace ilmenitu probíhá v následujících krocích:  $\text{FeTiO}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{TiO}_4 \rightarrow \text{Fe-Ti}$ . Vložené napětí bylo 3,8 V, poměrně nízká proudová účinnost 40,5 % a spotřeba energie 16 kWh/kg FeTi. Pro srovnání, energetická spotřeba v současných průmyslových technologiích pro produkci titanu je 50 kWh/kg a ocelí 5 kWh/kg.

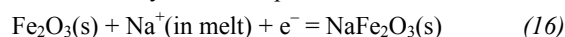
Autoři<sup>20</sup> se zmiňují o možnosti použití ilmenitu jako zdroje pro produkci kyslíku na Měsíci. Tato technologie by však, na rozdíl od *in situ* materiálů lunárního regolitu uvedených v kapitole MOE, vyžadovala nákladný dovoz  $\text{CaCl}_2$ , což komplikuje její použití (doprava 1 kg materiálu stojí cca 200 000 \$, cit.<sup>12</sup>).

Při použití  $\text{CaCl}_2$  jako elektrolytu je třeba vzít v úvahu i možnost vypařování chloridových tavenin. Elektrolyza probíhá v inertní atmosféře bez přístupu vodních par, které mohou reagovat s chloridem vápenatým za vzniku chlorovodíku<sup>21</sup>.

### 3.2. Uhlíčitanové taveniny

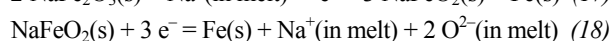
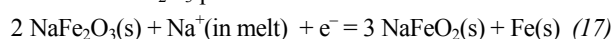
V práci<sup>22</sup> byl ověřen FFC-Cambridge proces elektrolytické extrakce železa z pevných oxidů, v eutektické tavenině  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$  (59:41 mol.%) při teplotě 750 °C. Jako katoda sloužila  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  elektroda, jako referenční Ag a

inertní anodou byla slitina Ni10Cu11Fe. Potenciálové okno je v katodické oblasti při potenciálech zápornějších než –1,5 V omezeno vylučováním alkalických kovů nebo uhlíku. Cyklickou voltametří lze na  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  elektrodě identifikovat vznik neobvyklého meziprojektu:

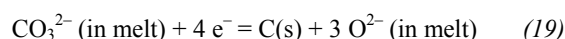


Meziprojekt  $\text{NaFe}_2\text{O}_3$ , vznikající elektro-interkalací Na do oxidu železitého, byl získán při –1,5 V. Elektrolyzou  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  při 1,9 V vzniká železo s proudovou účinností 95 % a se spotřebou energie 2,87 kWh/kg Fe.

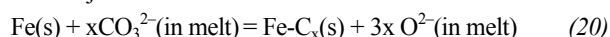
V práci<sup>23</sup> zkoumali tito autoři podrobněji mechanismus potenciostatické redukce oxidu železitého, vznik meziprojektů a vliv podmínek elektrolyzy na obsah uhlíku v produktu a reakce na inertní anodě. Bylo zjištěno, že redukce  $\text{NaFe}_2\text{O}_3$  probíhá ve dvou krocích:



Při elektrolyze bylo dále zjištěno, že produktem je slitina Fe-C, kde obsah uhlíku závisí na vloženém svorkovém napětí. V uhlíčitanové tavenině může probíhat redukce aniontu:



V přítomnosti železa je termodynamicky pravděpodobná následující reakce:

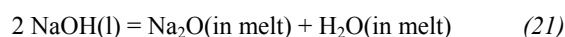


V práci<sup>23</sup> bylo dále zjištěno, že s rostoucím obsahem uhlíku v produktu Fe-C výrazně roste spotřeba energie. Při 0,035 % C byla spotřeba energie 2,87 kWh/kg Fe a při 0,199 % C vzrostla tato hodnota na 4,77 kWh/kg Fe.

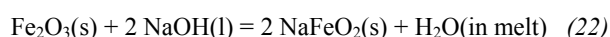
### 3.3. Hydroxidové taveniny

Elektrochemickou redukcí oxidu železitého v tavenině hydroxidu sodného při teplotách 400–530 °C se zabývají práce<sup>24–27</sup>. Redukce  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  je rovněž závislá na bazicitě. V průběhu elektrolyzy se kyslík v oxidu ionizuje, rozpouští se v elektrolytu a difunduje k anodě, kde se vylučuje jako  $\text{O}_2$ . Jako anoda se používá nikl, v práci<sup>27</sup> byla pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie zkoumána jako inertní anoda slitina NiSiAl.

Hydroxid sodný podléhá autoprotolýze na zásaditý oxid sodný a vodu, která v této tavenině má kyselý charakter:

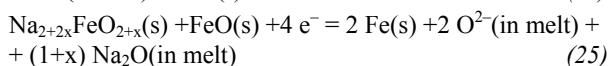
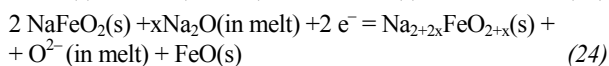
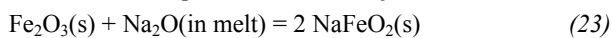


Každá z těchto složek se může elektrochemicky rozkládat v závislosti na jejich aktivitách a na potenciálu katody. Hydroxid sodný reaguje s oxidem železitém za vzniku železitanu, který je stabilní v tomto prostředí, podle reakce:

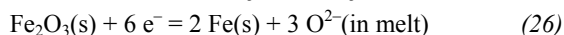


Podle<sup>26</sup> při jednotkových aktivitách se budou rozkládat v kyselém, neutrálním resp. zásaditém tavenině složky v pořadí:  $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{NaFeO}_2$ ;  $\text{NaFeO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O}$  resp.  $\text{NaFeO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ . Železo je možné vylučovat

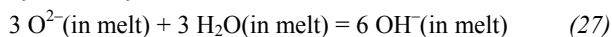
pouze částečně v neutrální a s větší účinností v zásadité hydroxidové tavenině. Proces produkce železa z pevného oxidu železitého probíhá<sup>27</sup> v následujících krocích:



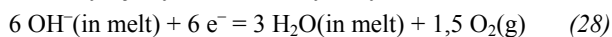
Sumární katodická reakce je následující:



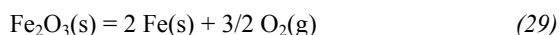
V tavenině však reagují oxidové ionty s vodou za vzniku hydroxidových aniontů:



kteří jsou následně oxidováni na anodě za vzniku vody, která zvyšuje kyselost taveniny, a kyslíku:



Takže celkovou chemickou reakci je možné vyjádřit rovnicí:



Proudová účinnost se významně mění v rozmezí od 19 % v kyselé tavenině až po 90 % v tavenině zásadité. Spotřeba elektrické energie je cca 15 kWh/kg Fe v kyselém prostředí a 2,8 kWh/kg Fe v zásaditém prostředí. Proces se poněkud komplikuje bočními reakcemi v tableti Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, kde byly identifikovány produkty (NaO<sub>2</sub> a Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), které v objemu taveniny mají velmi nízkou koncentraci. Díky tomu byly zjištěny<sup>25,26</sup> ještě sloučeniny Na<sub>4</sub>FeO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>, NaO<sub>2</sub>, Fe<sub>0,95</sub>O, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Na<sub>2,4</sub>Fe<sub>10,99</sub>O<sub>16,03</sub> a Na<sub>2</sub>FeO<sub>3</sub>. V zásadité tavenině však po elektrolýze zůstaly pouze NaFeO<sub>2</sub> a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

## 4. Trendy výzkumu přímé redukce

### 4.1. Mechanismus katodických reakcí

Mechanismus katodických reakcí se v oxidových taveninách a roztavených solích zkoumá především cyklickou voltametrií. Voltametrické křivky získané za vysokých teplot u procesů MOE jsou obtížně vyhodnotitelné, protože jsou značně protáhlé<sup>10</sup> s ohledem na platnost vztahu:

$$|E_p - E_{p/2}| = 2,2 RT/nF \quad (30)$$

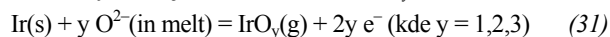
kde  $E_p$  je potenciál proudového maxima,  $E_{p/2}$  je potenciál poloviny výšky proudového maxima,  $n$  počet vyměňovaných elektronů,  $F$  Faradayův náboj. Při středních teplotách v roztavených solích mají CV křivky na železné pracovní elektrodě dobrou reprodukovatelnost a lze na nich odlišit procesy oxidace železa a redukce Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Modelováním elektrochemické redukce v roztavených chloridech z hlediska optimální struktury katody se zabývá práce<sup>28</sup> a obecně katodickou redukcí oxidů kovů v roztavených solích se zabývají práce<sup>29,30</sup>. V práci<sup>28</sup> byl vytvořen difuzní model O<sup>2-</sup>, kde se koreluje porozita katody, poměr molárních objemů kovu k jeho oxidu a úbytek katodového obje-

mu (model PRS: Porosity, Ratio, Shrinkage). Pomocí tohoto modelu může být přesně předpovězena nejvyšší rychlost dezoxidace na základě porozity katody. V práci<sup>29</sup> byl navržen model redukce oxidů v roztaveném CaCl<sub>2</sub> u FFC procesu. Model se používá v laboratorních a poloprovozních podmínkách a může pomoci k přenesení tohoto procesu do průmyslových aplikací. Původně byl vyvinut pro redukci TiO<sub>2</sub> a může být použit pro výzkum redukci řady dalších oxidů. V práci<sup>30</sup> byl použit numerický model řešící úlohu porozity a výchozího obsahu kovu na kinetiku elektroredukčního procesu.

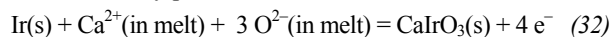
Jsou zde řešeny rovnice přenosu elektrického náboje, povrchových reakcí a difuze kyslíku ke katodě pro různé úrovně porozity katody. Celková reakční kinetika je výsledkem interakce mezi difuzí kyslíku a přenosem náboje. Zvýšení porozity až do určité úrovně urychluje redukční proces, což se projeví snížením doby redukce, zatímco další zvýšení porozity může vést k nedokonalé redukci daného oxidu. Numerické výsledky ukázaly na existenci optimální porozity pro reálné systémy. Analýza směsi kovo-oxid naznačila, že přídavek kovových částic ke katodě má pozitivní efekt pouze na počáteční rychlost redukce.

### 4.2. Vývoj inertní anody

Cyklická voltametrie na molybdenových a iridiových elektrodách umožňuje orientačně zjistit u procesu MOE elektrochemickou stabilitu Ir anody a průběh dílčích anodických a katodických reakcí na použité pracovní elektrodě při teplotách kolem 1600 °C. Iridiová anoda se elektrochemicky oxiduje za vzniku oxidů IrO<sub>y</sub>:



Ukázalo se, že v zásaditých struskách dochází k výrazné korozi Ir anody podle reakce:



Výsledkem je tedy zjištění, že Ir se hodí jako anodový materiál pro proces MOE pouze v kyselých taveninách. Je však nutné zvýšit napětí na elektrolýzěru ze 2 V v zásaditých taveninách ( $\Lambda_{\text{tot}} = 0,753$ ) na 4 V v taveninách kyselých ( $\Lambda_{\text{tot}} = 0,606$ ). Pro zajímavost: běžná struska z vysokých pecí Arcelor Mittal má optickou bazicitu  $\Lambda_{\text{tot}} = 0,657$ . Z toho plyne, že postačí přídavek SiO<sub>2</sub> pro snížení bazicity a přídavek Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pro výzkum procesů MOE a to buď z hlediska pozemské produkce železa nebo simulace elektrolýzy měsíčního regolitu pro produkci O<sub>2</sub> a Fe. V práci<sup>31</sup> se konstatuje, že proces MOE nebyl dosud realizován ve větším než v laboratorním měřítku, mimo jiné i z důvodu potíží při nalezení vhodných anodových materiálů. Proto se vyvíjejí alternativní keramické elektrody z materiálů spinelového typu Fe<sub>3-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>4</sub>, kde 0,4 > x > 0,1.

Pokud se jedná o inertní anodu u FFC procesu, tak se zkouší dopovaný oxid cínitý, což je materiál komerčně dostupný. Jeho životnost je však v tavenině CaCl<sub>2</sub>-CaO pouze několik hodin v důsledku tvorby povrchové izolační vrstvy CaSnO<sub>3</sub>. Jako perspektivní se v těchto taveninách jeví směsné oxidy CaTi<sub>x</sub>Ru<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>, které spolehlivě fungují jako inertní anoda i více než 100 h, bez známek eroze nebo

pasivace<sup>16</sup>. Grafitová anoda je v této tavenině nevhodná<sup>5</sup>, protože se vznikající CO<sub>2</sub> rozpouští za vzniku CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Uhlíčanový anion se redukuje podle reakce (19), což výrazně snižuje proudovou účinnost např. ve srovnání s anodou z SnO<sub>2</sub>.

## 5. Závěr

Tento přehledný referát poskytuje informace o trendech ve výzkumu v oblasti elektrolyzy oxidových, chloridových, uhlíčanových a hydroxidových tavenin pro přímou redukci oxidů železa. Rozlišují se zde dva zásadně odlišné způsoby: redukce rozpuštěného Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v oxidových taveninách a redukce pevného Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v chloridových, uhlíčanových a hydroxidových taveninách. Oba způsoby mají jednoho společného jmenovatele a tím je bazicita, vyjádřená jako aktivita iontů O<sup>2-</sup>. Oxidací těchto iontů vzniká na inertní anodě kyslík. Elektrolyza v oxidových taveninách nepřekročila zatím práh laboratoří. Pro tento proces se však našlo zcela nové uplatnění ve využití surovinových zdrojů na Měsíci, a to *in situ* přípravou kovů (Fe, Si, Ti) a kyslíku. Podstatně více je rozšířena katodická redukce pevných oxidů v roztavených solích, která probíhá uvnitř katody v pevném stavu a nedochází přitom ke spotřebovávání elektrolytu. Technologie se orientuje na produkci řady kovů, např.: Ti, Nb, Ta, Cr, Zr, W, Al a zcela okrajově i na železo. Přitom výroba oceli v klasické metalurgii má energetickou spotřebu cca 5 kWh/kg Fe, kdežto v uhlíčanových a hydroxidových taveninách klesne tento parametr na 2,8 kWh/kg (bez přihlídnutí ke spotřebě energie spojené s přípravou vstupní suroviny). Referát ukazuje na trendy výzkumu v oblasti přímé elektrochemické redukce oxidů železa. Dále se zabývá problematikou vývoje inertní anody, na níž by se uvolňoval pouze kyslík, což by mohlo vést ke snížení produkce skleníkových plynů u stávajících technologií.

## LITERATURA

- Sadoway D. R.: *J. Mater. Res.* 10, 487 (1995).
- Chen G. Z., Fray D. J., Farthing T. W.: *Nature* 407, 361 (2000).
- Fray D. J., Farthing T. W., Chen Z.: *PCT Int. Appl. WO 99 64638*.
- Mohandas K. S., Fray D. J.: *Trans. Indian Inst. Met.* 57, 579 (2004).
- Abdelkader A. M., Kilby K. T., Cox A., Fray D. J.: *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* Jan. 2013, <http://dx.doi.org/10.1021/cr200305x>, staženo 12. 02. 2013.
- [www.ulcos.org](http://www.ulcos.org), staženo 12. 02. 2013.
- Leško J., Tržil J.: *Silikáty* 30, 257 (1986).
- Duffy J. A.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 3961 (1993).
- Kim H., Paramore J., Allanore A., Sadoway D. R.: *J. Electrochem. Soc.* 158, E101 (2011).
- Wang D., Gmitter A. J., Sadoway D. R.: *J. Electrochem. Soc.* 158, E51 (2011).
- Ducet A., Khetpal D., Sadoway D. R.: *Proc. 13<sup>th</sup> International Symposium on molten salts, Philadelphia, 12. – 17. května 2002* (Delong H. C., ed.), str. 347.
- Curreri P. A., Ethridge E. C., Hudson S. B., Miller T. Y., Grugel R. N., Sen S., Sadoway D. R.: *MSFC Independent Research and Development Project No. 5-81, NASA/TM*, 2006.
- Vai A. T., Yurko J. A., Wang D. H., Sadoway D. R.: *Jim Evans Honorary Symposium - TMS Annual Meeting, Seattle, 14. – 18. února 2010* (Li B. Q., Thomas B. G., Zhang L., Doyle F. M., Campbell A. P., ed.), str. 301.
- Sirk A. H. C., Sadoway D. R., Sibille L.: *ECS Trans.* 28, 367 (2010).
- Sibille L., Sadoway D. R.: předneseno na *Space propulsion and energy sciences international forum, Huntsville, 26. února 2009*.
- Schwandt C., Hamilton J. A., Fray D. J., Crawford I. A.: *Planet. Space Sci.* 74, 49 (2012).
- Allanore A.: *Electrochim. Acta* 2013, <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.095>, staženo 28. 06. 2013.
- Langova S., Lesko J., Matysek D.: *Hydrometallurgy* 95, 179 (2009).
- Li G., Wang D., Chen Z.: *J. Mater. Sci. Technol. (Shenyang, China)* 25, 767 (2009).
- Lu X., Zou X., Li CH., Zhong Q., Ding W., Zhou Z.: *Metall. Mater. Trans. B* 43B, 503 (2012).
- Chen G. Z., Fray D. J.: *J. Electrochem. Soc.* 149, E 455 (2002).
- Yin H., Tang D., Zhu H., Zhang Y., Wang D.: *Electrochem. Commun.* 13, 1521 (2011).
- Tang D., Yin H., Xiao W., Zhu H., Mao X., Wang D.: *J. Electroanal. Chem.* 689, 109 (2013).
- Cox A., Fray D. J.: *Energy Technology Perspectives - TMS 2009 Annual Meeting and Exhibition, San Francisco, 15. – 19. 02. 2009* (Reddy D., Belt C. K., ed.), str. 77.
- Cox A., Fray D. J.: *Ironmaking Steelmaking* 35, 561 (2008).
- Cox A., Fray D. J.: *J. Appl. Electrochem.* 38, 1401 (2008).
- Wang S., Ge J., Hu Y., Zhu H., Jiao S.: *Electrochim. Acta* 87, 148 (2013).
- Chen H., Zeng Y., Li W., Peng J., Jin X., Chen G. Z.: *Electrochem. Commun.* 26, 33 (2013).
- Kar P., Evans J. W.: *Electrochim. Acta* 54, 835 (2008).
- Ojaghi-Ilkhchi M., Assadi H.: *Comput. Mater. Sci.* 53, 1 (2012).
- Kovalevsky A. V., Naumovich E. N., Yaremchenko A. A., Frade J. R.: *J. Eur. Ceram. Soc.* 32, 3255 (2012).

**P. Raška, Š. Langová, and J. Leško** (*Department of Chemistry, Faculty of Metallurgy and Material Engineering, VSB – Technical University, Ostrava*): **Potentials of Iron and Oxygen Production by Direct Electrochemical Reduction of Oxides in Ionic Melts**

This review collects the information on the trends in the investigation of electrolysis of oxide, chloride, carbonate, and hydroxide melts for the direct reduction of iron oxides. The melt electrolysis has many advantages compared with the conventional production of high-purity

O- and S-free metals as it generates  $O_2$  at the inert anode. In spite of these indisputable advantages, the melt electrolysis is currently used only in laboratory. Nevertheless, this process could find use in exploitation of raw materials of the Moon. The cathodic reduction of solid oxides, without electrolyte consumption, is more wide-spread. The technology is focused on the production of a number of metals, such as Ti, Nb, Ta, Cr, Zr, W, and  $O_2$ . The current processes excessively load the environment both directly by emissions and indirectly by high energy and water consumption.