

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 84890155.9

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 22 B 4/00**  
**C 22 B 5/12, C 22 B 34/12**

(22) Anmeldetag: 13.08.84

(30) Priorität: 18.08.83 AT 2954/83

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
 20.03.85 Patentblatt 85/12

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
 BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: **VOEST-ALPINE Aktiengesellschaft**  
**Muldenstrasse 5**  
**A-4020 Linz(AT)**

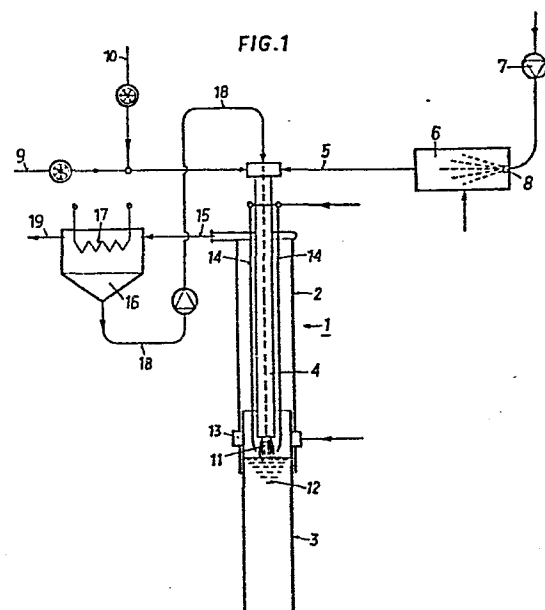
(72) Erfinder:  
**Die Erfinder haben auf ihre Nennung verzichtet**

(74) Vertreter: **Wolfram, Gustav, Dipl.-Ing.**  
**Schwindgasse 7 P.O. Box 205**  
**A-1041 Wien(AT)**

(54) **Verfahren zur Herstellung von Metallen oder Metallegierungen sowie Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.**

(57) Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Metallen oder Metallegierungen beschrieben, wobei aus einem wasserstoffhaltigen Plasmagas und dampfförmigen Metallhalogeniden, insbesondere Titantetrachlorid, eine bewegte Plasmastrahlreaktionszone hoher Temperatur gebildet wird, in der die Metallhalogenide reduziert werden und in flüssiger Form anfallen. Das flüssige Metall wird in eine unterhalb der Reaktionszone angeordnete Kokille geleitet und aus dieser kontinuierlich abgezogen. Zusätzliche Wasserstoffströme, die die Plasmastrahlreaktionszone umgeben, können vorgesehen werden, um das bei der Reaktion entstehende HCl und nicht umgesetzte Metallhalogenide abzuleiten.

Die Vorrichtung für die Durchführung des Verfahrens besteht aus einem Reaktionsgefäß (2), in welches von oben durch eine Plasmalanze (4) ein Gemisch des Plasmagases und der dampfförmigen Metallhalogenide eingeleitet wird. Im unteren Teil des Reaktionsgefäßes befindet sich das reduzierte Metall, der Metallsumpf (12), der die Gegenelektrode bildet.



Verfahren zur Herstellung von Metallen oder Metallegierungen sowie Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Metallen oder Metallegierungen durch Reduktion ihrer Halogenide sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

5

Die Gewinnung von Metallen aus ihren Halogeniden ist vor allem für Titan, Zirkon, Hafnium, Niob und Tantal bekannt, kann aber auch bei anderen Metallen angewendet werden, wie z.B. bei Chrom und Uran. Für die Herstellung von Titan ist 10 das sog. Kroll-Verfahren nach der US-A - 2 205 854 bekannt, wobei als Ausgangsstoffe Titan-tetrachlorid und ein Reduktionsmetall, nämlich Magnesium oder Natrium, verwendet werden und das Titan-tetrachlorid in gasförmiger oder flüssiger Form in einen mit einem flüssigen Reduktionsmetall 15 gefüllten Reaktionstiegel eingebracht wird. Die Temperatur wird auf etwa 1100°K gehalten. Nachteile dieses Verfahrens bestehen darin, daß das Reduktionsmetall teuer ist, die Rückgewinnung des Metalls aus dem Metallhalogenid aufwendig ist und das Titan in Schwammform anfällt, was 20 mehrere Nachbehandlungsstufen erfordert.

Ein ähnliches Verfahren ist in der DE-A - 30 24 697 beschrieben, wobei die Reduktion des Titan-tetrachlorids durch gemeinsame Einwirkung von Natrium und Wasserstoff 25 bei Temperaturen von etwa 3000°K erfolgt. Die erforderliche Wärme zur Aufrechterhaltung dieser Temperatur wird einerseits durch exotherme Reaktion des Titan-tetrachlorids mit dem Reduktionsmetall Natrium gewonnen und andererseits durch Beheizen mit einem elektrischen Lichtbogen, Spiegelofen, Laserstrahlen oder auch auf die Reaktionszone gerichteten Plasmabrennern aufgebracht. Auch bei diesem 30 Verfahren ergeben sich gewisse Nachteile, u.zw. durch den Einsatz des teuren Reduktionsmetalles Natrium und durch hohen Energieaufwand zum Verdampfen dieses Reduktionsme-

talls. Außerdem ergeben sich Probleme beim Anfahren; denn es müssen verfahrenstechnisch schwierig durchzuführende Maßnahmen getroffen werden, um Verstopfungen der Zufuhrleitungen, hervorgerufen durch gegenseitige Diffusion der Reaktionspartner, zu verhindern.

Aus der DE-B - 1 295 194 ist des weiteren ein Verfahren zur Herstellung von Tantal- und/oder Niobmetall bekannt, bei welchem die Metallchloride in fester Form in ein Wasserstoffplasma in Gegenwart eines kondensierten dispergierten Schwermetallcarbids, wie Urancarbid, eingeführt werden, wobei sich das reduzierte Tantal bzw. Niob auf den Schwermetallcarbidteilchen niederschlägt. Für eine technische Durchführung ist dieses Verfahren jedoch nicht geeignet.

Die Erfindung bezweckt die Vermeidung der geschilderten Schwierigkeiten und stellt sich die Aufgabe, Metalle oder Metallegierungen durch Reduktion ihrer Halogenide unter Verwendung von Wasserstoff als Reduktionsmittel, jedoch ohne Verwendung von Reduktionsmetallen, wie Natrium oder Magnesium, in flüssiger Form herstellen zu können, wobei das erschmolzene Metall unmittelbar darauf vergossen werden kann.

Diese Aufgabe der Erfindung wird dadurch gelöst, daß aus gemeinsam mit Wasserstoff dampfförmig im Plasmagas enthaltenen Metallhalogeniden eine Plasmastrahlreaktionszone gebildet wird, aus welcher das entstehende schmelzflüssige Metall in eine unterhalb der Reaktionszone angeordnete Kokille gelangt und gegebenenfalls aus dieser kontinuierlich ausgezogen wird.

Durch die Ausbildung der Reaktionszone als Plasmastrahlreaktionszone wird eine sehr hohe Temperatur gegenüber dem bekannten Verfahren erzielt, nämlich bis zu  $10.000^{\circ}\text{K}$ , wobei ein thermodynamischer Effekt vorteilhaft ausgenutzt

0134780

wird: Die Reduktionskraft des Wasserstoffes für Metallhalogenide nimmt nämlich mit steigender Temperatur zu, so daß die Reduktion der Halogenide ohne Zuhilfenahme von zusätzlichen Reduktionsmetallen erfolgen kann.

5

Als Plasmagas kann Wasserstoff allein, vorzugsweise jedoch ein Gemisch aus Wasserstoff und Edelgas, insbesondere Argon, verwendet werden, wobei durch das Mischungsverhältnis die Temperatur des Plasmastrahles (der Plasmasäule) geregelt werden kann. So kann durch Zusatz von Argon die Temperatur erhöht werden. Das Metallhalogenid kann in festem, flüssigem oder vorzugsweise gasförmigem Zustand in den Plasmastrahl eingebracht werden.

15 Nach einer bevorzugten Ausführungsform werden die Plasmastrahlreaktionszone umgebende zusätzliche Wasserstoffströme eingeleitet, um das entstehende HCl und nicht umgesetzte Metallhalogenide aus dem Reaktionsraum abzuleiten. Das bei der Reaktion entstehende Abgas enthält nicht umgesetzte Metallhalogenide und HCl. Die nicht umgesetzten Metallhalogenide können durch Kühlung abgetrennt und im Kreislauf wieder der Plasmastrahlreaktionszone zugeführt werden.

25 Erfindungsgemäß werden die umzusetzenden Metallhalogenide vor der Einführung in die Plasmastrahlreaktionszone in Dampfform übergeführt; vorzugsweise werden sie vorreduziert. Beispielsweise kann Titan-tetrachlorid in einer vorgeschalteten Reaktionskammer zu Titan-dichlorid vorreduziert werden.

30

Die Erfindung umfaßt weiters eine Vorrichtung zur Durchführung des beschriebenen Verfahrens mit einem gekühlten Reaktionsgefäß, in dessen oberem Teil ein Reaktionsraum gebildet ist, in den das zu reduzierende Metallhalogenid und Wasserstoff eingeleitet werden und Mittel zur Erhitzung des Reaktionsraumes vorgesehen sind, und in dessen

35

unterem Teil das gebildete Metall gesammelt wird.

Die Vorrichtung ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß zentral in dem Reaktionsgefäß eine Plasmalanze  
5 angeordnet ist, durch welche ein Gemisch von Wasserstoff  
enthaltendem Plasmagas und dem zu reduzierenden dampf-  
förmigen Metallhalogenid durchgeleitet wird, wobei zwi-  
schen der Mündung der Plasmalanze und dem im Reaktionsge-  
fäß befindlichen Metallsumpf als Gegenelektrode ein  
10 Plasmastrahl gebildet wird, in welchem die Reaktion zwi-  
schen Wasserstoff und Metallhalogenid stattfindet.

Weitere Merkmale der Vorrichtung bestehen darin, daß das  
Reaktionsgefäß aus einem oberen, die Plasmalanze enthal-  
15 tenden Reaktorteil, und einem gegenüber diesem telesko-  
pisch verschiebbaren unteren, den Metallsumpf aufnehmenden  
Kokillenteil besteht; daß die Plasmalanze konzentrisch von  
Wasserstoffzuführungsrohren umgeben ist; daß der obere  
Teil und der untere Teil des Reaktionsgefäßes doppelwandig  
20 ausgebildet und von Kühlmittel durchflossen sind; daß die  
verschiebbaren Teile des Reaktionsgefäßes gegeneinander  
durch ein Sperrgas, wie Argon, abgedichtet sind; und daß  
der untere Teil des Reaktionsgefäßes als oszillierende  
Durchlaufkokille ausgebildet ist.

25

Das erfindungsgemäße Verfahren und die Vorrichtung zu  
dessen Durchführung sind in der Zeichnung näher erläutert,  
wobei Fig. 1 ein Schema des erfindungsgemäßen Verfahrens  
zeigt, die Fig. 2 und 3 Vertikalschnitte, teilweise Sei-  
30 tenansichten, eines Reaktors mit angeschlossenem Kokillen-  
teil in zwei Arbeitsstellungen zeigen und Fig. 4 eine  
abgeänderte Ausführungsform eines Reaktors mit oszillie-  
render Durchlaufkokille veranschaulicht.

35 Das Reaktionsgefäß ist allgemein mit 1 bezeichnet. Es  
besteht aus einem oberen Reaktorteil 2 und einem unteren  
Kokillenteil 3. Zentral im Reaktorteil 2 ist eine

Plasmalanze 4 angeordnet, der über die Leitung 5 gasförmiges Titan-tetrachlorid zugeleitet wird. Das gasförmige Titan-tetrachlorid wird in einer Vergaserkammer 6 gebildet, welche Kammer von einer Dosierpumpe 7 versorgt wird. Die Vergasung bzw. Verdampfung flüssigen Titan-tetrachlorids erfolgt durch Einspritzen über eine Düse 8 in die Kammer 6 und gleichzeitiges Beheizen von außen. Gleichzeitig wird der Plasmalanze über die Leitungen 9 und 10 das Plasmagas zugeführt, welches aus einem Gemisch von Wasserstoff und Argon besteht. Nach Zündung des Plasmabrenners bildet sich an der Mündung der Plasmalanze die Plasmasäule bzw. der Plasmastrahl 11 aus, der eine hohe Temperatur bis zu 10.000° K erreicht, und in welchem die Reduktion stattfindet. Das geschmolzene Metall wird im Kokillenteil 3 gesammelt. Zwischen dem gebildeten Metallsumpf 12, der die Anode bildet, und der Lanzenmündung brennt der Plasmastrahl. Der Kokillenteil 3 ist gegenüber dem Reaktorteil 2 teleskopisch verschiebbar. Der Spalt wird durch einen Gasvorhang 13, vorzugsweise aus Argon, gedichtet. Um die Plasmalanze herum sind weitere Zuleitungen für Wasserstoffgas angeordnet, die mit 14 bezeichnet sind. Diese leiten zusätzlichen Wasserstoff rund um die heiße gasförmige Reaktionszone und dienen dazu, die entstandenen Abgase, bestehend aus HCl und nicht umgesetzten Metallhalogeniden und eventuell überschüssigem Wasserstoff, aus dem Reaktionsraum zu entfernen und aus der Ableitung 15 in ein Gefäß 16 zu drücken, welches durch eine Kühlschlange 17 gekühlt wird. Durch die Kühlung wird HCl vom nicht umgesetzten Metallhalogenid getrennt, das nicht umgesetzte Metallhalogenid wird durch die Leitung 18 in die Plasmalanze rückgeführt; HCl wird durch die Leitung 19 abgezogen.

35 Das in Fig. 1 dargestellte Verfahrensschema kann nach

einer abgeänderten Ausführungsform dadurch ergänzt werden, daß in die Vergaserkammer 6 durch eine (nicht dargestellte) Leitung Wasserstoff eingeleitet wird, wobei das Titan-tetrachlorid zu Titan-dichlorid vorreduziert wird. In der Leitung 5 zwischen der Vergaserkammer und der Plasmalanze kann in diesem Falle auch eine Kühlkammer vorgesehen sein, aus der das bei der Vorreduzierung entstandene HCl abgeleitet wird.

10 In den Fig. 2 und 3 ist die konstruktive Ausbildung des erfindungsgemäßen Reaktionsgefäßes näher erläutert. Daraus ist zu entnehmen, daß die Plasmalanze 4 gekühlt ist, indem sie einen Kühlmantel 20 aufweist, in dem ein Leitrohr 21 zur Umleitung des Kühlmittels vorgesehen ist.

15 Weiters ist aus Fig. 2 die Ausbildung der die Plasmalanze umgebenden Zuführrohre 14 für zusätzlichen Wasserstoff zu ersehen. Diese sind ebenfalls mit einem Kühlmantel 22 versehen. Weiters ist auch der Kokillenteil 3 des Reaktionsgefäßes mit einem Kühlsystem ausgestattet, welches

20 aus einem Doppelmantel 23, 24 und einem im Mantelzwischenraum angeordneten Kranz von Rohren 25 besteht. Dem Kühlmantel wird durch die Leitung 26 das Kühlmittel zugeführt, durch die kranzförmig angeordneten Rohre 25 abgeführt und durch die Leitung 27 abgeleitet.

25 Der Kokillenteil 3 ist gegenüber dem Reaktorteil 2 teleskopisch verschiebbar, d. h. ein- und ausziehbar, wobei die Fig. 2 die eingeschobene Stellung zu Beginn bzw. kurz nach Beginn des Reduktionsprozesses zeigt und Fig.

30 3 die Stellung nach Füllung des Kokillenteiles mit flüssigem Metall 28 gegen Ende des Prozesses veranschaulicht. Der elektrische Anschluß des die Anode bildenden Kokillenteiles des Reaktionsgefäßes erfolgt über die Leitung 29 an dem positiven Pol einer Stromquelle. Die Plasmalanze selbst ist als Kathode an dem negativen Pol der

35

Stromquelle angeschlossen. Die Verschiebung des Kokillenteiles 3 gegenüber dem Reaktorteil 2 erfolgt mittels eines am Kokillenteil angreifenden Stellgliedes 30. Der Spalt zwischen dem Reaktorteil 2 und dem Kokillenteil 3 wird durch eine Manschette 31, in die durch die Leitung 32 Argon eingeleitet wird, abgedichtet.

Bei der Ausführungsform nach Fig. 4 ist der Reaktorteil durch eine in Richtung des Doppelpfeiles 33 oszillierende Durchlaufkokille 34 gebildet, die einen Kühlmantel 35 aufweist, in den das Kühlwasser bei 36 ein- und bei 37 austritt. Die Plasmalanze 4 und die um diese angeordneten Rohre 14 zur Zuführung von zusätzlichem Wasserstoff sind gleicherweise ausgebildet, wie in Verbindung mit Fig. 2 beschrieben. Die Durchlaufkokille 34 ist gegenüber einem feststehenden mit der Gießbühne 39 verbundenen Stützteil 38 mittels eines Faltenbalges 40 verbunden. Zur Abdichtung wird in ähnlicher Weise, wie früher beschrieben, durch die Leitung 41 Argon in den Spalt zwischen dem Stützteil 38 und dem in der Reduktionszone 11 (Plasmastrahl) gebildeten Strang 42 eingeblasen. Der Strang wird durch die Rollen 43 kontinuierlich ausgezogen.

Zu Beginn des Prozesses wird zunächst die gesamte Vorrichtung mit Edelgasen, insbesondere Argon, gespült. Nachher wird die Plasmalanze gezündet und das Edelgas zum größten Teil durch Wasserstoff ersetzt und sodann das Metallhalogenid zugeschaltet. Bei der Ausführungsform nach den Fig. 2 und 3 wird zweckmäßig auf dem Boden des Kokillenteiles eine Platte aus dem zu erschmelzenden Metall gelegt, auf dem sich im Laufe des Fortschreitens des Reduktionsprozesses das geschmolzene Metall ansetzt und weiter wächst.



Bei der Ausführungsform nach Fig. 4 wird zu Beginn des Reduktionsprozesses ein Anfahrstrang aus dem zu erschmelzenden Metall von unten in die Kokille eingeführt, der bei Fortschreiten des Prozesses nach unten ausgezogen wird. Oben ist die Durchlaufkokille gegenüber der feststehenden Plasmalanze durch einen weiteren Faltenbalg 44 aus elektrisch isolierendem Material gedichtet. Der Anfahrstrang ist mit dem positiven, die Plasmalanze mit dem negativen Pol einer Stromquelle verbunden.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die folgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert:

Beispiel 1:

15

In einen Reaktor des in den Fig. 1 bis 3 beschriebenen Typs wurden stündlich 4,3 kg Titan-tetrachlorid und 8,9 Nm<sup>3</sup> Wasserstoff eingespeist, wobei die Reaktionstemperatur auf 4000° K gehalten wurde. Dabei wurden stündlich 0,9 kg Titan gewonnen. Das dabei angewendete molare Verhältnis betrug 4facher molarer Überschuß an Wasserstoff gegenüber dem sich bildenden HCl-Gas und 16facher molarer Überschuß gegenüber Titan.

20

Der Energieverbrauch betrug 56 kWh, zusammengesetzt aus: 46 kWh für das Erwärmen des Wasserstoffes,

25

7 kWh für das Erwärmen des Titan-tetrachlorids und 3 kWh Reaktionsenergie.

Beispiel 2:

30

In einen Reaktor des in den Fig. 1 bis 3 beschriebenen Typs wurden stündlich 4,3 kg Titan-tetrachlorid und 5 Nm<sup>3</sup> Wasserstoff eingespeist, wobei die Reaktionstemperatur auf 4500° K gehalten wurde. Dabei wurde stündlich 1 kg Titan erhalten. Das dabei angewendete molare Verhältnis betrug 2facher molarer Überschuß an Wasserstoff gegenüber dem sich bildenden HCl-Gas und 8facher molarer

35

Überschuß gegenüber Titan.

Der Energieverbrauch betrug 46,4 kWh, zusammengesetzt aus:

35,8 kWh für das Erwärmen des Wasserstoffes,

7,6 kWh für das Erwärmen des Titan-tetrachlorids und

5 3 kWh Reaktionsenergie.

Beispiel 3:

In einen Reaktor des in den Fig. 1 bis 3 beschriebenen

Typs wurden stündlich 4,2 kg Titan-tetrachlorid und 3

10 Nm<sup>3</sup> Wasserstoff eingespeist und die Reaktionstemperatur

auf 5000° K gehalten. Dabei wurden stündlich 0,9 kg

Titan gewonnen. Das angewendete molare Verhältnis be-

trug 1facher molarer Überschuß an Wasserstoff gegen-

über dem sich bildenden HCl-Gas und 4facher molarer

15 Überschuß gegenüber Titan.

Der Energieverbrauch betrug 35,2 kWh, zusammengesetzt aus:

23 kWh für das Erwärmen des Wasserstoffes,

9 kWh für das Erwärmen des Titan-tetrachlorids und

3,2 kWh Reaktionsenergie.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Metallen oder Metallegierungen durch Reduktion ihrer Halogenide im Wasserstoffplasma, dadurch gekennzeichnet, daß aus gemeinsam mit Wasserstoff dampfförmig im Plasmagas enthaltenen Metallhalogeniden eine Plasmastrahlreaktionszone gebildet wird, aus welcher das entstehende schmelzflüssige Metall in eine unterhalb der Reaktionszone angeordnete Kokille gelangt und gegebenenfalls aus dieser kontinuierlich ausgezogen wird.  
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Plasmastrahlreaktionszone umgebende zusätzliche Wasserstoffströme eingeleitet werden, um das entstehende HCl und nicht umgesetzte Metallhalogenide aus dem Reaktionsraum abzuleiten.  
10  
15
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem abgeleiteten Gasgemisch Metallhalogenide durch Kühlung abgetrennt und wieder der Plasmastrahlreaktionszone zugeführt werden.  
20
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhöhung der Reaktionstemperatur dem Plasmagas Edelgase, wie Argon, beigemischt werden.  
25
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die umzusetzenden Metallhalogenide vor der Einführung in die Plasmastrahlreaktionszone vorreduziert werden.  
30
6. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 5, mit einem gekühlten Reaktionsgefäß, in dessen oberem Teil ein Reaktionsraum gebildet ist, in den das zu reduzierende Metallhalogenid und Wasserstoff eingeleitet werden und Mittel zur Erhitzung des  
35

0134780

- Reaktionsraumes vorgesehen sind, und in dessen unterem Teil das gebildete Metall gesammelt wird, dadurch gekennzeichnet, daß zentral in dem Reaktionsgefäß (2) eine Plasmalanze (4) angeordnet ist, durch welche ein
- 5 Gemisch von Wasserstoff enthaltendem Plasmagas und dem zu reduzierenden dampfförmigen Metallhalogenid durchgeleitet wird, wobei zwischen der Mündung der Plasmalanze (4) und dem im Reaktionsgefäß (3) befindlichen Metallsumpf (12) als Gegenelektrode ein Plasmastrahl (11)
- 10 gebildet wird, in welchem die Reaktion zwischen Wasserstoff und Metallhalogenid stattfindet.
7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgefäß (1) aus einem oberen, die
- 15 Plasmalanze (4) enthaltenden Reaktorteil (2) und einem gegenüber diesem teleskopisch verschiebbaren unteren, den Metallsumpf (12) aufnehmenden, Kokillenteil (3) besteht.
- 20 8. Vorrichtung nach den Ansprüchen 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Plasmalanze (4) konzentrisch von Wasserstoffzuführungsrohren (14) umgeben ist.
9. Vorrichtung nach den Ansprüchen 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der obere Teil und der untere Teil
- 25 des Reaktionsgefäßes (3) doppelwandig ausgebildet und von Kühlmitteln durchflossen sind.
10. Vorrichtung nach den Ansprüchen 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die verschiebbaren Teile (3, 2) des
- 30 Reaktionsgefäßes gegeneinander durch ein Sperrgas, wie Argon, abgedichtet sind.
11. Vorrichtung nach den Ansprüchen 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der untere Teil des Reaktionsgefäßes
- 35 als oszillierende Durchlaufkokille (34) ausgebildet ist.

FIG. 1

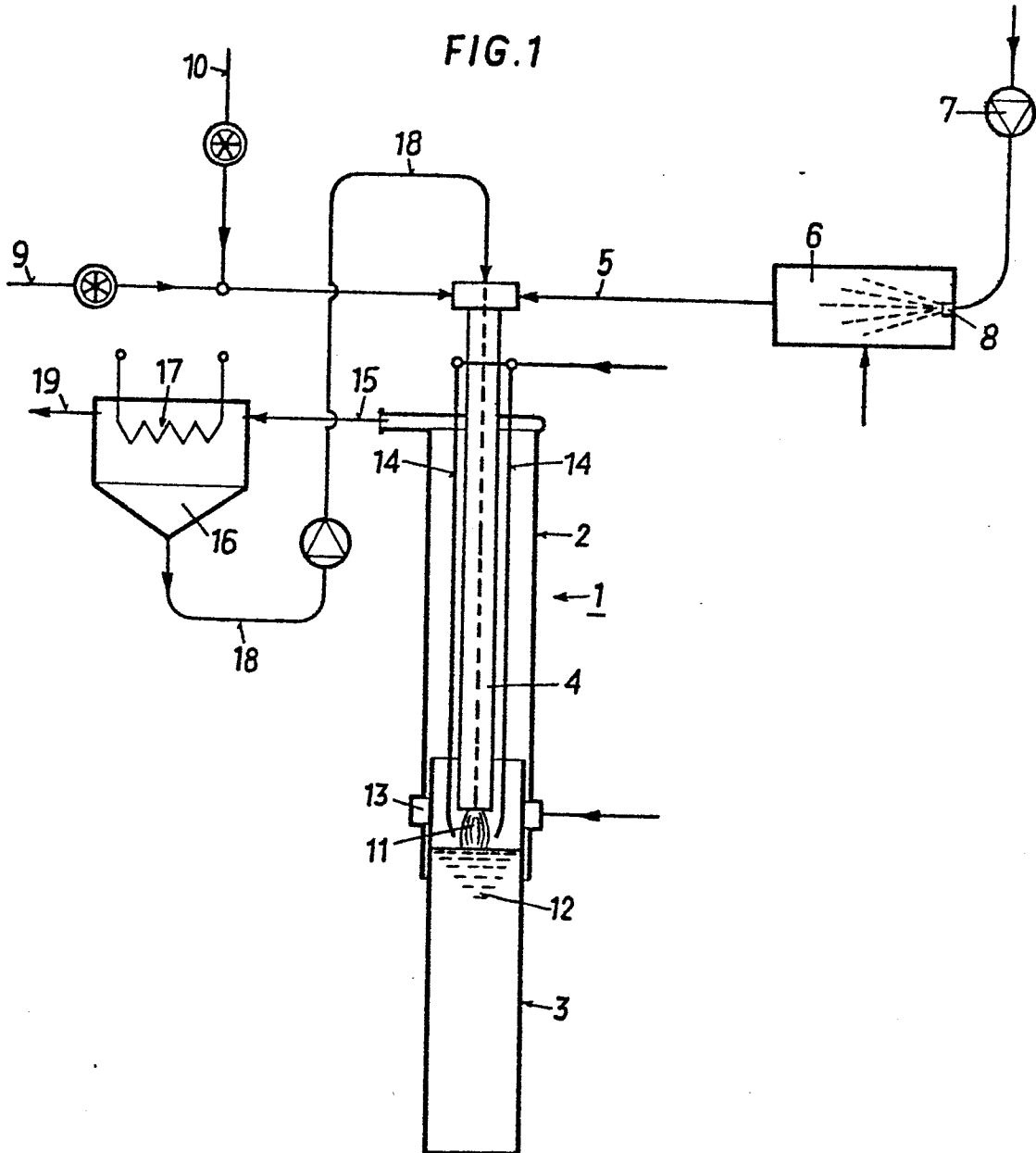


FIG. 2

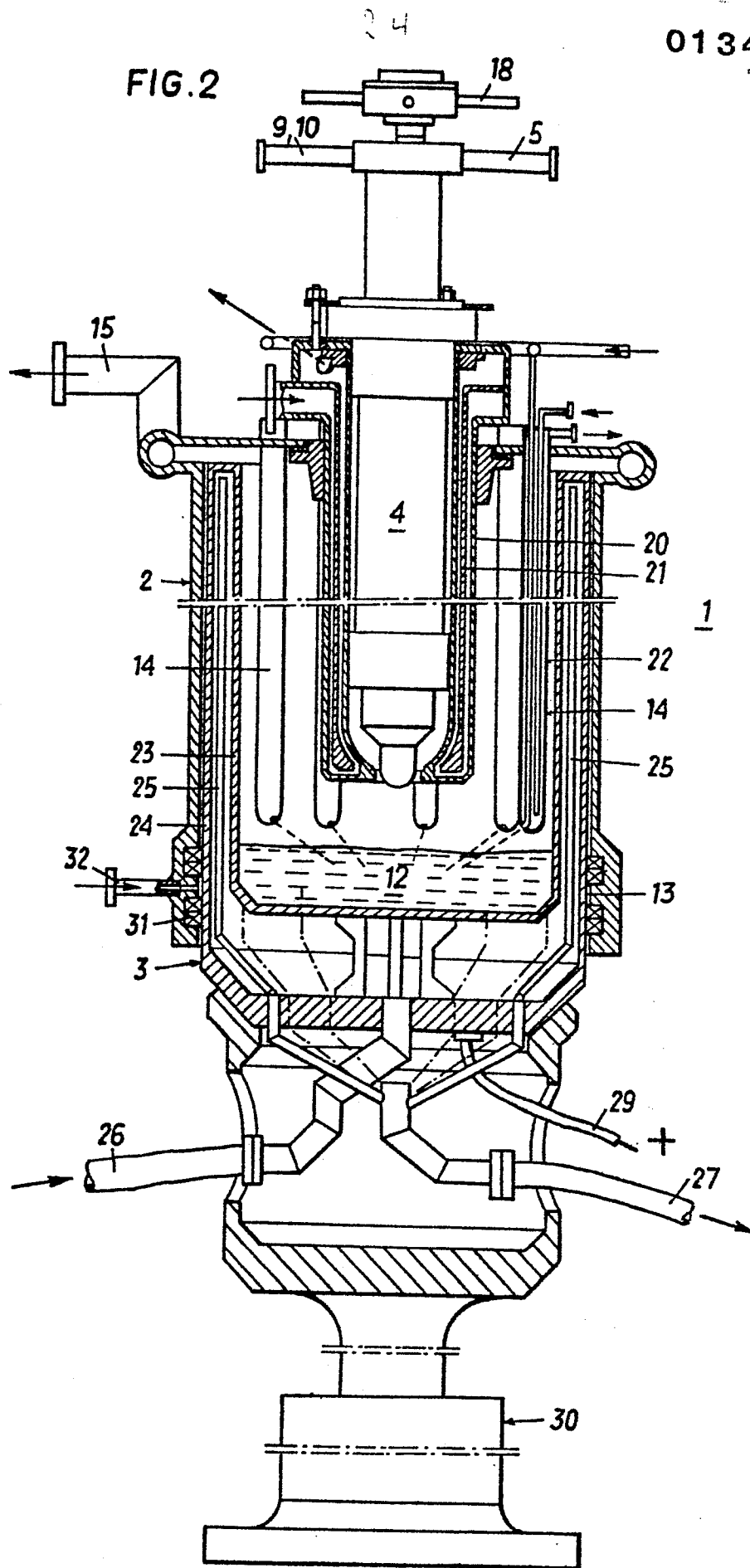


FIG. 3

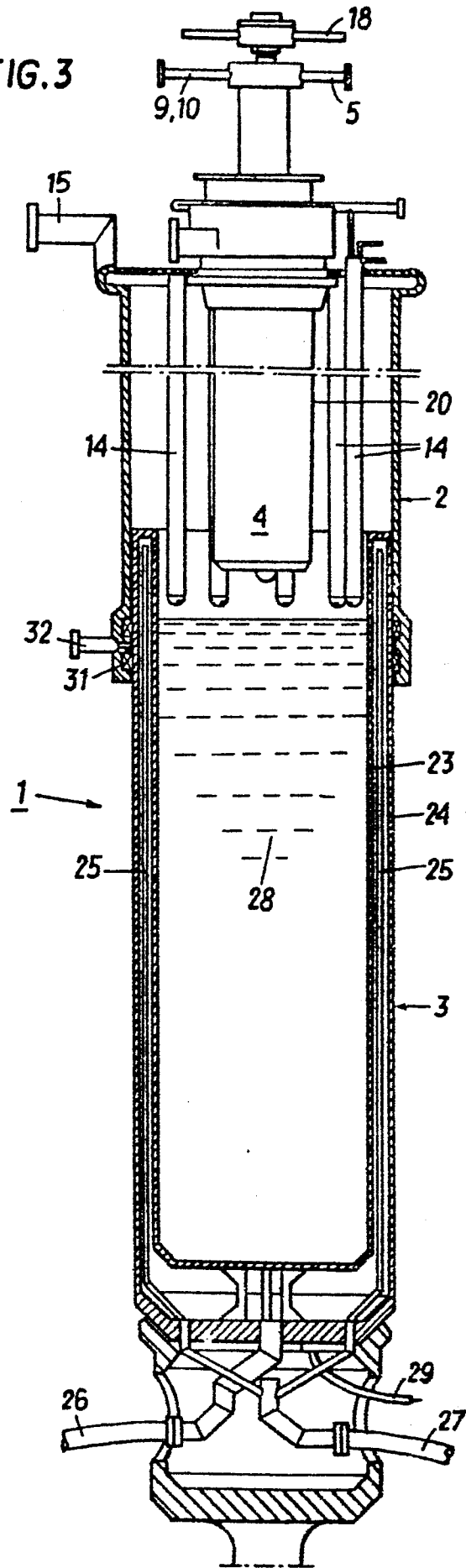


FIG. 4

