

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: 89107119.3

⑤ Int. Cl. 4: **C22B 5/04** , **C22B 34/12** ,
C22B 34/14 , **C22B 34/32** ,
C22B 59/00

⑱ Anmeldetag: 20.04.89

⑳ Priorität: 24.05.88 DE 3817553

㉑ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.11.89 Patentblatt 89/48

㉒ Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT SE

㉓ Anmelder: **LEYBOLD AKTIENGESELLSCHAFT**
Wilhelm-Rohn-Strasse 25
D-6450 Hanau am Main 1(DE)

㉔ Erfinder: **Choudhury, Alok, Dr.**
Virchowstrasse 2
D-6625 Püttlingen(DE)
Erfinder: **Brückmann, Gerhard, Dr.**
Gleisenbach 4
D-6334 Asslar(DE)
Erfinder: **Scholz, Harald**
Albert-Einstein-Strasse 2
D-6458 Rodenbach(DE)

㉕ Vertreter: **Zapfe, Hans, Dipl.-Ing. et al**
Am Eichwald 7
D-6056 Heusenstamm 2 Rembrücken(DE)

㉖ **Verfahren zum Herstellen von Metallen aus der Gruppe Titan, Zirkonium, Chrom, Samarium und Neodym aus ihren Oxiden.**

㉗ Verfahren zum Herstellen von Metallen aus der Gruppe Titan (Ti), Zirkonium (Zr), Chrom (Cr), Samarium (Sm) und Neodym (Nd) durch Reduktion ihrer Oxide. Bei einer ersten Variante stellt man zunächst eine Schmelze aus dem betreffenden Metalloxid und einem Erdalkalimetallhalogenid her und setzt dann der Schmelze das gleiche Erdalkalimetall zu, das in seiner Verbindung als Erdalkalimetallhalogenid in der Schmelze enthalten ist. Bei einer zweiten Variante stellt man zunächst eine Schmelze aus dem Erdalkalimetall und dem entsprechenden Erdalkalimetallhalogenid her und setzt dann der Schmelze das zu reduzierende Metalloxid zu. In beiden Fällen hält man das Gemisch bis zur Bildung des reduzierten Metalls im geschmolzenen Zustand und trennt schließlich das reduzierte Metall von den übrigen Reaktionsprodukten.

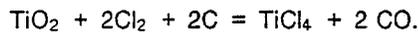
EP 0 343 378 A1

Verfahren zum Herstellen von Metallen aus der Gruppe Titan, Zirkonium, Chrom, Samarium und Neodym aus ihren Oxiden

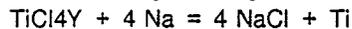
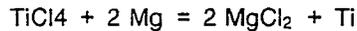
Die Erfindung betrifft ein Verfahren nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 oder 2.

Für die industrielle Herstellung von Titan aus TiO_2 sind beispielsweise nach dem heutigen Stand der Technik fünf Prozessschritte nötig:

- Herstellung von Titanchlorid aus Titanoxid nach der Reaktion



- Reduktion von Titan-tetrachlorid mit Magnesium oder Natrium zu Titanschwamm nach der Reaktion



- Vakuumdestillation des so hergestellten Titanschwamms zur Entfernung von Mg und $MgCl_2$ bzw. von Na und NaCl

- Kompaktieren des Titanschwamms zu Elektroden
- Zweimaliges Umschmelzen von Titanschwamm im Vakuumlichtbogenofen oder im Elektronenstrahl-ofen zu einem Titanblock.

Dieser Herstellungsprozeß ist technisch und wirtschaftlich sehr aufwendig. Es hat daher nicht an Bemühungen gefehlt, Titan durch Direktreduktion von TiO_2 herzustellen. Wegen der hohen Bildungswärme des Titanoxids bis zu 225,8 kcal/mol sowie der hohen Löslichkeit des Sauerstoffs im Titanmischkristall gibt es noch kein industriell brauchbares Verfahren.

Ein Verfahren zur Direktreduktion ist beispielsweise durch die DE-AS 20 34 385 bekannt. Die zu reduzierenden Metalloxide, die Schlackenkomponenten und das als Reduktionsmittel wirkende Metall werden dabei als Pulver gemischt, und das Pulvergemisch wird in einem wassergekühlten Induktionstiegel teilweise aufgeschmolzen. Da die erforderliche induktive Ankopplung nur an die metallische Komponente des Gemisches erfolgen kann, kommt der Prozeß nur langsam zum Anlaufen. Außerdem muß das Reduktionsmittel (Ca) im Überschuß zugegeben werden.

Wegen der langen Prozeßdauer und des Überschusses an Reduktionsmetall geht von diesem ein unverhältnismäßig großer Anteil durch Verdampfung verloren. Das Verfahren leidet außerdem an einem hohen Energiebedarf. Trotzdem hat es sich als nicht möglich erwiesen, die experimentellen Labormengen von 100 g bis 150 g zu überschreiten und das Verfahren auf einen Produktionsmaßstab auszudehnen.

Aufgrund der hohen Affinität der Erdalkalimetalle wie Kalzium, Magnesium, Barium u.a. zum Sauerstoff, ist eine weitgehende Reduktion von Titanoxid mit diesen Metallen grundsätzlich möglich. Wegen der hohen Dampfdrucke dieser Elemente muß die Reduktion bei relativ niedriger Temperatur von

ca. 1000 °C vorgenommen werden.

Im Labormaßstab konnte Titan mit 0,1 % bis 0,2 % Sauerstoff durch Reduktion mit Kalzium hergestellt werden (Ulrich Zwicker: Buch "Titan und Titanlegierungen", Seite 28, Springer Verlag, Berlin, 1974). Das Problem liegt jedoch in der Schwierigkeit bei der Abtrennung des reaktiven Metalls vom gebildeten Erdalkalioxid.

Darüberhinaus liegt das metallische Titan bei dieser Reaktion in der festen Phase in kleinen Teilchen vor, so daß nach der Abtrennung eine Vakuumdestillation zur Entfernung von überschüssigem Erdalkalimetall eine Kompaktierung der Titananteile mit anschließendem, evtl. zweimaligem Umschmelzen notwendig ist. Aus diesem Grunde konnte sich das Verfahren produktionstechnisch nicht durchsetzen.

Titanoxid (TiO_2) schmilzt bei 1825 °C. Eine Reduktion der Titanoxidschmelze bei einer Temperatur von über 1825 °C, z.B. mit Kalzium, ist nicht möglich, da Kalzium bereits bei einer Temperatur von 1484 °C verdampft und für die Reduktion nicht mehr zur Verfügung steht.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs beschriebenen Art anzugeben, bei dem Erdalkalimetalle wirtschaftlich zur Direktreduktion der Oxide eingesetzt werden können, um die betreffenden Metalle und Metalllegierungen im großtechnischen Maßstab erzeugen zu können.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch die im Kennzeichen des Anspruchs 1 oder 2 angegebenen Maßnahmen gelöst.

Die aus den besagten Metalloxiden und dem Erdalkalimetallhalogenid gebildete Schlackenschmelze hat je nach Mischungsverhältnis einen wesentlich niedrigeren Schmelzpunkt als die reinen Metalloxide.

Da Erdalkalimetalle in entsprechender Halogenidschmelze über den gesamten Temperatur- und Konzentrationsbereich unbeschränkt löslich sind, werden die Dampfdrucke der gelösten Erdalkalimetalle entsprechend dem Raoult'schen Gesetz

$P_x = N_x \times P_x^*$ wobei P_x = Dampfdruck des gelösten Stoffes x

N_x = Molendruck des gelösten Stoffes x

P_x^* = Dampfdruck des reinen Stoffes x herabgesetzt.

Überraschenderweise hat sich bei Versuchen gezeigt, daß das Erdalkalimetall in einer Titan/Erdalkalihalogenidschmelze auch bei Temperaturen über 1500 °C nicht dampfförmig entweicht und sehr weitgehend zur Reduktion in Titanoxid erhalten bleibt.

Für den erfindungsgemäßen Zweck können außer Kalzium auch Erdalkalimetalle wie Magnesium oder Barium verwendet werden. Hierbei empfiehlt es sich, den in der Schlacke enthaltenden, für Kalzium besonders gut geeigneten Flußspat (CaF_2) ganz oder teilweise durch das entsprechende Fluorid, wie MgF_2 bzw. BaF_2 zu ersetzen. Enthält die Schlacke kein Magnesiumfluorid bzw. Bariumfluorid, so ist Magnesium oder Barium zusammen mit Kalzium zuzusetzen. Da alle Erdalkalimetalle im flüssigen Kalzium löslich sind, werden daher die Verdampfungsverluste dieser Elemente wesentlich kleiner.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Reduktion beispielsweise zur Herstellung von Titan in einer flüssigen Schlackenphase durch Einstellen einer Schlackentemperatur, die über dem Schmelzpunkt von Titan liegt, d.h. bei 1675°C . Dabei bleibt das Titan flüssig. Aufgrund des Dichteunterschiedes erfolgt die Trennung des flüssigen Titans zwangsläufig von der Schlackenphase. Das flüssige Titan kann dann zu Blöcken abgegossen werden.

Aufgrund der hohen Reaktivität einiger Metalle wie Titan ist es empfehlenswert, das Schmelzen und die Reduktion der Oxid-Halogenid-Schlacke in einem keramikfreien Tiegel, z.B. einem wassergekühlten Kupfertrog, vorzunehmen. Hierfür können folgende Verfahren verwendet werden:

- a) Schmelzen in einem wassergekühlten Kupfertiegel nach dem Elektroschlackeumschmelzverfahren, vorzugsweise mit einer nichtverzehrbaren Elektrode,
- b) Schmelzen in einem wassergekühlten Kupfertiegel mittels Lichtbogen mit einer nichtverzehrbaren Elektrode, und
- c) Schmelzen in einem wassergekühlten Kupfertiegel mit Hilfe von Plasmabrennern.

Die Schlackentemperatur kann bei allen drei oben genannten Öfen durch entsprechende Energiezufuhr beliebig eingestellt werden. Bei sinnvoller Gestaltung des Schmelzofens lassen sich die Reduktion der Oxide in der Schlacke und der Abzug der Metallschmelze kontinuierlich durchführen.

Die Bedingungen im Kennzeichen des Anspruchs 1 oder 2, wonach die Abtrennung bei einer Temperatur über dem Schmelzpunkt des zu gewinnenden Metalls erfolgen soll, kann auf zweierlei Weise erfüllt werden. Bei Metallen, wie z.B. Ti, Zr und Cr, deren Schmelzpunkt über der Reaktionstemperatur liegt, ist eine Aufheizung erforderlich. Bei Metallen, wie z.B. Nd und Sm, deren Schmelzpunkt unter der Reaktionstemperatur liegt, ist eine Aufheizung entbehrlich.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn das Verfahren unter einem erhöhten Schutzgasdruck (über 1 bar) durchgeführt wird. Dies hat die Vorteil, daß die

Zersetzung von z.B. Flußspat (CaF_2) bei hohen Temperaturen unterdrückt wird.

Was vorstehend für die Direktreduktion von Titanoxid beschrieben wurde, gilt analog auch für die Direktreduktion der übrigen Oxide zu den Metallen. Im folgenden wird die Erfindung anhand von vier Beispielen erläutert.

Beispiel 1:

In einem wassergekühlten Kupfertiegel wurden $1000\text{ g TiO}_2/\text{CaF}_2$ -Gemisch mit einer Zusammensetzung von 50% TiO_2 und 50% CaF_2 mit einer nichtverzehrenden Elektrode mittels Lichtbogen aufgeschmolzen. Auf die geschmolzene $\text{TiO}_2/\text{CaF}_2$ -Schlacke wurden 500 g Kalzium aufgegeben. Die Temperatur der Schlackenschmelze betrug 1600°C . Das zugegebene Kalzium ging ohne merkliches Verdampfen sofort in Lösung. Nach zwei Minuten wurde die Anlage abgeschaltet. Nach dem Abkühlen wurde die erstarrte Schlacke zerkleinert. Es konnten zahlreiche metallische Teilchen in der Größe zwischen $0,5\text{ mm}$ und 5 mm festgestellt werden. Anschließende Untersuchungen dieser metallischen Teilchen mit der Mikrosonde ergaben, daß es sich um reines Titan handelt.

Beispiel 2:

In einer ESU-Anlage wurden 50 kg Pulvergemisch mit 50% TiO_2 und 50% CaF_2 mit einer nichtverzehrenden Graphitelektrode unter Argon-Schutzgas aufgeschmolzen und auf 1700°C aufgeheizt. Danach wurden 30 kg Kalziumgranalien in die Schlacke zugegeben. Nach einer Haltedauer von 30 Minuten wurde die Anlage abgeschaltet. Das flüssige Titan (ca. 13 kg) hatte sich auf dem Boden der Kupferkokille gesammelt und konnte nach dem Abkühlen entfernt werden. Der Sauerstoffgehalt des so hergestellten Titan betrug ca. 1100 ppm .

Beispiel 3:

In einem Plasmaofen mit einem wassergekühlten Kupfertiegel wurden $100\text{ kg ZrO}_2/\text{CaF}_2$ -Gemisch mit 50% ZrO_2 bei einem Druck von 1000 mbar aufgeschmolzen. Das Plasmagas war Argon. Bei einer Schlackentemperatur von 1900°C wurde die Schlackenschmelze mit ca. 60 kg Kalzium reduziert. Nach einer Haltedauer von 30 Minuten wurde die Anlage abgeschaltet. Auch hierbei hatte sich das Zirkonium auf dem Boden des Kupfertroges gesammelt und konnte nach dem Abkühlen entnommen werden.

Beispiel 4:

In einem Plasmaofen mit einem wassergekühlten Kupfertiegel werden 100 kg $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CaF}_2$ -Gemisch mit 50 % Cr_2O_3 bei einem Druck von 1000 mbar unter Ar-Atmosphäre aufgeschmolzen. Das Plasmagas war Argon. Bei einer Schlackentemperatur von ca. 1900 °C wurde das Chromoxid in der Schlacke mit 50 kg Kalzium reduziert. Nach einer Haltedauer von 30 Minuten wurde die Anlage abgeschaltet. Das so gebildete metallische Chrom hatte sich auf dem Boden des Kupfertroges gesammelt und konnte nach dem Abkühlen entnommen werden.

Ansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von Metallen und Metalllegierungen, deren Sauerstoffaffinität niedriger ist als die der Erdalkalimetalle, durch Direktreduktion ihrer Oxide in einem Gemisch dieser Oxide mit mindestens einem Erdalkalimetallhalogenid und dem betreffenden Erdalkalimetall und nachfolgende Abtrennung des gebildeten Metalls oder der Metalllegierung, **dadurch gekennzeichnet**, daß man

a) in einem ersten Schritt eine Schmelze aus dem betreffenden Metalloxid und dem Erdalkalimetallhalogenid herstellt,

b) in einem zweiten Schritt der Schmelze das gleiche Erdalkalimetall zusetzt, das in seiner Verbindung als Erdalkalimetallhalogenid in der Schmelze enthalten ist, und das Metall oder die Metall-Legierung im geschmolzenen Zustand hält und schließlich

c) in einem dritten Schritt das so gebildete Metall oder die Metall-Legierung bei einer Temperatur, die über dem Schmelzpunkt des zu gewinnenden Metalls oder der Metall-Legierung liegt, von den übrigen Reaktionsprodukten abtrennt

2. Verfahren zum Herstellen von Metallen und Metall-Legierungen, deren Sauerstoffaffinität niedriger ist als die der Erdalkalimetalle, durch Direktreduktion ihrer Oxide in einem Gemisch dieser Oxide mit mindestens einem Erdalkalimetallhalogenid und dem betreffenden Erdalkalimetall und nachfolgende Abtrennung des gebildeten Metalls oder der Metall-Legierung, **dadurch gekennzeichnet**, daß man

a) in einem ersten Schritt eine Schmelze aus dem betreffenden Erdalkalimetall und dessen Halogenid herstellt,

b) in einem zweiten Schritt das mindestens eine zu reduzierende Metalloxid in die Schmelze eindosiert und die Schmelze bis zur Bildung des entsprechenden Metalls oder Metall-Legierung flüssig hält und schließlich

c) in einem dritten Schritt das so gebildete Metall oder die Metall-Legierung bei einer Temperatur, die über dem Schmelzpunkt des zu gewinnenden Metalls oder der Metall-Legierung liegt, von den übrigen Reaktionsprodukten abtrennt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das Metalloxid und das Erdalkalimetallhalogenid im Gewichtsverhältnis von 30:70 bis 70:30 miteinander mischt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Schmelze aus dem Metalloxid und das Erdalkalimetallhalogenid während der Zugabe des Erdalkalimetalls auf einer Temperatur zwischen 1500 °C und 2000 °C hält.

5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Schmelze auf einer Temperatur zwischen 1675 °C und 1900 °C hält.

6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Erdalkalimetallhalogenid ein Fluorid verwendet.

7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Erdalkalimetallhalogenid Kalziumfluorid verwendet.

8. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Druck über der Schmelze mindestens 1 bar beträgt.

9. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß man es in einer Atmosphäre aus mit den Metallen und Metall-Legierungen nicht reagierenden Gasen durchführt.

10. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 oder 2 auf die Direktreduktion von Metallen aus der Gruppe Ti, Zr, Cr, Sm und Nd.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	US-A-2 537 068 (W.C. LILLIENDAHL) * Insgesamt * ---	1-3,9-10	C 22 B 5/04 C 22 B 34/12
X	EP-A-0 265 413 (TREIBACHER CHEMISCHE WERKE AG) * Insgesamt * ---	1-3,6-7,9-10	C 22 B 34/14 C 22 B 34/32 C 22 B 59/00
X	EP-A-0 170 372 (GENERAL MOTORS CORP.) * Ansprüche * ---	1-3,10	
X	FR-A-2 119 174 (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) * Insgesamt * ---	1-2,4-10	
X	FR-A-1 112 441 (ETHYL CORP.) * Insgesamt * ---	1-2,9-10	
X	US-A-2 904 428 (R.S. DEAN) * Insgesamt * ---	1-2,9-10	
X	US-A-1 738 669 (M.N. RICH) * Insgesamt * ---	1-2,8,10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
X	GB-A- 798 750 (DOMINION MAGNESIUM LTD) * Insgesamt * ---	1-5,9-10	C 22 B C 01 G
X	GB-A- 795 162 (UGINE) * Insgesamt * ---	1-7,9-10	
X	CH-A- 111 823 (WESTINGHOUSE LAMP CO.) * Insgesamt * ---	1-3,6-7,9-10	
A	EP-A-0 170 373 (GENERAL MOTORS CORP.) ---		
A	EP-A-0 238 185 (GENERAL MOTORS CORP.) --- -/-		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 17-08-1989	Prüfer JACOBS J.J.E.G.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A, D	US-A-3 721 549 (J.-J. GALLAY) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 17-08-1989	Prüfer JACOBS J. J. E. G.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patendokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P0403)