



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 342 219**

51 Int. Cl.:
C22B 34/12 (2006.01)
F27B 3/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07747161 .3**
96 Fecha de presentación : **22.05.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2074235**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.07.2009**

54 Título: **Método y aparato para la producción continua de titanio metálico y aleaciones basadas en titanio.**

30 Prioridad: **25.09.2006 LV 060111**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.07.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.07.2010

73 Titular/es: **Ervins Blumbergs,**
Raina Iela 73-60
Jurmala 2011, LV
Baltic Titan Limited

72 Inventor/es: **Blumbergs, Ervins**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 342 219 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método y aparato para la producción continua de titanio metálico y aleaciones basadas en titanio.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a metalurgia no ferrosa y, más particularmente, a los métodos de producción continua de titanio metálico y aleaciones metálicas de titanio mediante la reducción metalotérmica de tetracloruro de titanio, y también a los dispositivos para producir titanio metálico o sus aleaciones.

10

Técnica precedente

Existen métodos conocidos para producir titanio metálico mediante reducción del tetracloruro de titanio por magnesio o por sodio con trituración subsiguiente y fusión de titanio esponjoso en hornos de arco al vacío hasta los lingotes (variaciones del método de Kroll). Con cualquier versión del procedimiento tecnológico de reducción metalotérmica mediante el método de Kroll, un tetracloruro de titanio purificado se está introduciendo en el reactor sellado, que está cargado con argón, y al que el agente reductor se está alimentando preliminarmente o simultáneamente con tetracloruro de titanio. El límite superior de la temperatura del procedimiento está limitado por la durabilidad del equipo de acero, y el límite inferior está determinado por el punto de fusión de los cloruros obtenidos como resultado de la reducción. Después de la terminación del procedimiento de reducción de tetracloruro de titanio mediante el agente reductor y la separación a vacío de los productos de reacción (habitualmente en un procedimiento térmico con magnesio), una esponja de titanio se extrae del reactor taladrando o prensando. A continuación, la esponja de titanio se tritura. Después de eso, la esponja de titanio se funde en lingotes ([Titanium. Properties, Source Of Raw Materials, Physicochemical Fundamentals And Method Of Obtaining Thereof. Moscú: Metallurgy, 1983, p. 339-342]). Tradicionalmente, la fusión de la esponja de titanio se efectúa en hornos de arco al vacío o en atmósfera de gas inerte. Sin embargo, la fusión a vacío tiene una ventaja esencial - durante la fusión a vacío, el baño de metal hierve; por lo tanto la retirada de impurezas volátiles (hidrógeno, humedad, agente reductor, cloruro de agente reductor y otros) del titanio metálico se efectúa de forma considerablemente más rápida que durante la fusión bajo presión de gas inerte. Se obtiene metal de la mejor calidad. Uno de los esquemas tecnológicos conocidos para producir lingotes metálicos de titanio mediante fusión en los hornos de arco al vacío consiste en la fusión primaria sobre el electrodo consumible, que está hecho de la esponja de titanio prensada. El arco eléctrico arde entre el baño de metal líquido y el electrodo consumible, y el metal fundente fluye descendientemente hacia el baño. La segunda fusión se efectúa en el molde de vaciado de mayor diámetro que se usaba bajo la fusión primaria. Los electrodos consumibles para la segunda fusión se producen mediante la soldadura de varios electrodos obtenidos después de la fusión primaria ([Titanium Metallurgy. Moscú: Metallurgy, 1964, p.182-184]; 1985. C. 8-11 [Vacuum arc furnaces. Moscú: Energoatomizdat, 1985, p.8-11]).

40

La principal desventaja de los métodos conocidos es que el procedimiento para producir titanio metálico se divide en varias fases, lo que conduce a una gran duración del procedimiento para producir titanio metálico y una baja productividad de los dispositivos para la puesta en práctica de estos métodos.

45

50

55

También se conoce el método de reducción de metales a partir de sus cloruros con un metal reductor (patente EE. UU. 3.847.596, publ. 12.11.1974, "Process of obtaining metals from metal halides", IPC C22B 5/00), cuya esencia es que el compuesto de metal reductor (p. ej. tetracloruro de titanio en forma gaseosa) y el agente reductor (p. ej. magnesio líquido) se introducen en el reactor sometido a vacío y previamente calentado, en el que se produce una reacción exotérmica. La reacción de reducción se alcanza a una temperatura superior que el punto de fusión del metal que ha de producirse y a una presión no inferior que la presión para evaporar gases de cloruro de agente reductor. Originalmente, el titanio se forma en forma sólida. Como resultado de la reacción de reducción, el cloruro del agente reductor se calienta bajo presión atmosférica hasta una temperatura de vaporización y se forma en estado gaseoso hasta que la presión de los gases (presión de cloruro de agente reductor fundido, presión de titanio fundido y presión de gas inerte introducido en el reactor) alcanza la presión que corresponde a la temperatura de sustitución en la reacción. A partir de este punto, el cloruro de agente reductor aparece sólo en estado líquido. La sustitución subsiguiente se produce a la presión del fundente obtenido y a una temperatura superior al punto de fusión del titanio. En ese procedimiento, el titanio formado se funde y, como resultado, se produce titanio líquido en el reactor. El cloruro de agente reductor líquido forma una capa y flota sobre la superficie de titanio líquido. El titanio líquido se retira continuamente del reactor a través de la lingotera de cobre enfriada bajo una atmósfera de argón o a vacío.

60

La desventaja de este método es una gran saturación del titanio metálico obtenido por cloruro residual, magnesio metálico, cloruro de magnesio y también por hidrógeno y otros gases, que se generan a partir de las mezclas de tetracloruro de titanio y agente reductor. Por otra parte, la aplicación industrial de este método se complica por el problema de seleccionar el material para el reactor, que resistiría una temperatura superior al punto de fusión del titanio.

65

La solicitud de patente GB 1355433 (05.06.1974, "Improvements in or relating to the production of titanium", IPC C22B 53/00) divulga un método para la producción de titanio metálico a partir de tetracloruro de titanio. El método comprende la etapa de combinar tetracloruro de titanio en forma de vapor con un metal o metales alcalinos o alcalinotérreos vaporizados, calentándose los vapores mediante hidrógeno que forma un gas portador que pasa a través de un arco eléctrico para mantener los materiales que reaccionan a una temperatura a la que el titanio elemental es líquido pero por encima del punto de ebullición del cloruro formado combinando el cloruro del tetracloruro de

titanio con el metal reductor alcalino o alcalinotérreo empleado, el cloruro del metal reductor y otros productos no deseados que se retiran en forma de vapor. La reacción se lleva a cabo a temperaturas por encima del punto de fusión del titanio, típicamente dentro del intervalo de temperatura aproximado de 1800° a 2500°C. El gas portador debe ser un gas adecuado para transferir el calor desde la descarga del arco eléctrico hasta los vapores de metal alcalino o alcalinotérreo y tetracloruro de titanio.

También se conoce el método de producción continua de titanio metálico y el aparato para el mismo (patente EP 0 299 791, 21.10.1992, "Method for producing metallic titanium and apparatus therefor", IPC5 C22B 34/12), que proporciona la reducción de tetracloruro de titanio por el agente reductor. Este método se caracteriza por los siguientes rasgos: mantenimiento de la temperatura y la presión en una zona de reacción en un reactor, que supera el punto de fusión del titanio y la presión del agente reductor gaseoso; suministro de tetracloruro de titanio y el agente reductor (p. ej. magnesio) al reactor para reaccionar y producir un titanio metálico y cloruro de agente reductor como subproducto mientras se mantienen el titanio metálico y el subproducto en forma fundida; separación del titanio metálico y el cloruro de agente reductor obtenido como subproducto, usando la diferencia de sus densidades; recogida de titanio metálico en la parte inferior del reactor, y extracción continua de titanio metálico de la parte inferior del reactor. El dispositivo para la realización de este método consiste en el reactor, que tiene la zona de reacción para definir allí la temperatura superior al punto de fusión del titanio y mantener la presión suficiente para la prevención de cualquier ebullición del agente reductor (p. ej. magnesio) y su cloruro; un conducto para suministrar el agente reductor en estado líquido a la zona de reacción a través de la cara lateral o la parte superior del reactor; un conducto para suministrar tetracloruro de titanio a la zona de reacción a través de la parte superior del reactor; un conducto de descarga para descargar el cloruro de agente reductor obtenido como subproducto desde la cara lateral del reactor; elementos de calentamiento, montados sobre la cara externa del reactor al nivel de la zona de reacción; un dispositivo para la extracción continua de titanio metálico de la parte inferior del reactor.

La desventaja de este método es la necesidad de mantener una presión alta (aproximadamente 50 atmósferas) en la zona de reacción para prevenir la ebullición de agente reductor y su cloruro, y también la necesidad de mantener en la zona de reacción la temperatura, que supera el punto de fusión del titanio, lo que se relaciona con problemas de la salida del reactor y el escape de gases, es decir, un nivel de seguridad insuficiente del procedimiento para producir titanio metálico. Por otra parte, la producción de titanio metálico a una presión alta en el reactor conduce a una gran saturación del titanio metálico obtenido por residuos de cloro, magnesio metálico, cloruro de magnesio, hidrógeno y otros gases, generados a partir de mezcla de tetracloruro de titanio y agente reductor, lo que a su vez conduce a producir titanio metálico de calidad insuficiente.

Divulgación de la invención

El resultado técnico se dirige a la eliminación de deficiencias del prototipo y comprende elevar el nivel de seguridad del procedimiento para producir titanio metálico, una mejora de la calidad del titanio metálico obtenido e incrementar la productividad de un dispositivo para la producción continua de titanio metálico y aleación metálica de titanio.

El resultado técnico se alcanza mediante el método para la producción continua de titanio metálico o aleación metálica de titanio, que incluye llevar a cabo la reacción de reducción de tetracloruro de titanio mediante el agente reductor a vacío y la fusión simultánea del titanio esponjoso obtenido en el horno de arco eléctrico de corriente continua (reactor), abastecido con el electrodo consumible de titanio o aleación de titanio y necesariamente cargado con elementos químicos adicionales para obtener aleaciones de titanio. La separación de titanio metálico y cloruro de agente reductor se produce debido a la diferencia en las densidades del titanio metálico o su aleación y el cloruro de agente reductor, y también debido a una evacuación periódica de cloruro de agente reductor hacia el condensador.

La realización de la reacción de reducción del tetracloruro de titanio por el agente reductor a vacío hace posible incrementar el nivel de seguridad del procedimiento para producir titanio metálico, pero la combinación del procedimiento de reducción de tetracloruro de titanio por el agente reductor y el procedimiento de fusión del titanio esponjoso producido en el horno de arco de vacío permite incrementar la calidad del titanio metálico obtenido e incrementar la productividad del dispositivo para la producción continua de titanio metálico y aleación metálica de titanio.

El dispositivo para la producción continua de titanio metálico o aleación metálica de titanio se describe en el dibujo adjunto.

Consiste en:

- un horno 1 de arco eléctrico, cuyas paredes 2 están hechas de un material que puede resistir altas temperaturas (p. ej. niobio o tántalo) y un revestimiento 3 (p. ej. acero inoxidable), que impide la absorción de oxígeno y otros gases, que tiene una zona 4 de reacción para fijar una temperatura superior al punto de ebullición del agente reductor y el mantenimiento de vacío para la retirada de los residuos de agente reductor (p. ej. magnesio) y su cloruro de la zona 4 de reacción; un soporte 5 eléctrico para la instalación de un electrodo consumible de titanio o aleación de titanio 6; una abertura 7 en la pared del horno 1 de arco eléctrico para suministrar un agente reductor líquido a la zona 4 de reacción; una abertura 8 en la pared del horno 1 de arco eléctrico para suministrar tetracloruro de titanio a la zona 4 de reacción; una abertura 9 en la pared del horno 1 eléctrico para la retirada del cloruro de agente reductor en ebullición de la zona 4 de reacción; elementos 10 de calentamiento, montados sobre la cara externa del horno 1 de arco eléctrico al nivel de la zona 4 de reacción; un cristallizador

ES 2 342 219 T3

11 para la instalación de una barra 12 equilibradora y la formación de titanio metálico o aleación metálica de titanio en la parte 1 inferior del horno de arco eléctrico;

- un condensador 13 para la recogida de cloruro de agente reductor en ebullición desde el horno 1 de arco eléctrico, que está conectado con la bomba 14 de vacío y el tubo 15 para la descarga de un cloruro de agente reductor enfriado;
- un sistema 16 de enfriamiento del cristizador 11, instalado en el horno 1 de arco eléctrico y el condensador 13 para la recogida de cloruro de agente reductor del horno 1 de arco eléctrico.

10

El método de producción continua de titanio metálico o aleación metálica de titanio consiste en lo siguiente. En el cristizador 11 enfriado, que es un molde de vaciado, situado en la parte inferior del horno 1 de arco eléctrico (reactor), se pone y se sella herméticamente una barra 12 equilibradora de titanio metálico o aleación metálica de titanio. En el soporte 5 eléctrico, situado sobre la pared del horno 1 de arco eléctrico, póngase un electrodo 6 consumible de titanio o aleación de titanio, que se carga, si es necesario, con elementos químicos adicionales (p. ej. aluminio, silicio, molibdeno, cromo, vanadio, manganeso, hierro, níquel, bismuto, plata, niobio, tántalo, polonio, volframio, circonio, cobalto) y séllese herméticamente. El horno 1 de arco eléctrico se somete a vacío y su cuba se calienta simultáneamente mediante elementos 10 de calentamiento (horno inductor o de resistencia) hasta una temperatura que supera el punto de ebullición del agente reductor. Después de eso, el calentamiento se detiene. No se requiere el calentamiento adicional de la cuba del horno 1 de arco eléctrico, ya que la reacción de reducción de tetracloruro de titanio se produce con emisión de calor. Se suministra voltaje de acuerdo con el diagrama de suministro de energía eléctrica seleccionado del horno 1 de arco al vacío (por ejemplo "+" en la barra 12 equilibradora, "-" en el electrodo 6 consumible). Como resultado, la parte superior de la barra 12 equilibradora se funde y se forma el baño líquido de titanio en el cristizador 11 enfriado. El horno 1 de arco eléctrico se fija con el objeto de mantener el baño líquido de titanio en el cristizador 11 enfriado durante todo el procedimiento de producción de titanio o aleación de titanio. Además, en la zona 4 de reacción del horno 1 de arco eléctrico se introduce el agente reductor (p. ej. magnesio) en estado líquido. Después de un cierto tiempo, suficiente para la evaporación del agente reductor, o simultáneamente, un tetracloruro de titanio líquido y un agente reductor en relación estequiométrica se añaden a la zona 4 de reacción del horno 1 de arco eléctrico. Como resultado, la reacción de reducción de titanio y obtención de subproducto -cloruro de agente reductor- con emisión de calor se produce en el horno 1 de arco eléctrico. El titanio está condensándose parcialmente sobre el electrodo 6 consumible (cátodo). Además, la parte de titanio se está drenando hacia el baño líquido (ánodo) en el cristizador 11 enfriado. El arco eléctrico arde entre el baño de titanio fundido o su aleación y el electrodo 6 consumible, que está hecho de titanio o aleación de titanio. El metal fundido está drenando al baño líquido. El cloruro de agente reductor está hirviendo. La presión y la temperatura fijas del horno 1 de arco eléctrico dan una señal de que la reacción de reducción de titanio ha terminado. Al terminar la reacción de reducción, se activa la bomba 14 de vacío, que está situada sobre la cara del condensador 13, sirviendo para la recogida de un cloruro de agente reductor. El cloruro de agente reductor en ebullición se bombea fuera del horno 1 de arco eléctrico hasta el condensador 13. La expulsión por bombeo del cloruro de agente reductor y la evacuación del horno 1 de arco eléctrico han de mantenerse hasta la creación de vacío. Después de eso, el agente reductor y el tetracloruro de titanio, ambos en estado líquido, se introducen en la zona 4 de reacción del horno 1 de arco eléctrico y el procedimiento se repite. El procedimiento para producir titanio metálico o aleación metálica de titanio es un procedimiento continuo. A continuación, ha de hacerse lo siguiente, según sea necesario: elevación del electrodo 6 consumible, introducción del agente reductor en estado líquido y tetracloruro de titanio en la zona 4 de reacción del horno de arco eléctrico, retirada del cloruro de agente reductor del horno 1 de arco eléctrico, extracción del lingote de titanio metálico o su aleación, que se forma sobre la barra 12 equilibradora en el cristizador 11 enfriado.

Ejemplo

50

La fusión del lingote de titanio se efectuó en el horno 1 de arco eléctrico que tiene paredes de niobio 2. El diámetro interno de las paredes 2 del horno 1 de arco eléctrico es 36 mm, la altura - 450 mm. La barra 12 equilibradora de titanio metálico con un diámetro de 36 mm se insertó en el cristizador 11 enfriado del horno 1 de arco eléctrico. El electrodo 6 de titanio consumible con un diámetro de 10 mm se puso en el soporte 5 eléctrico. Después de la evacuación del horno de arco eléctrico hasta 1×10^{-3} mmHg de mercurio y el calentamiento simultáneo del horno 1 de arco eléctrico mediante los elementos 10 de calentamiento hasta la temperatura de 1200°C, el horno 1 de arco eléctrico se encendió y el baño de titanio líquido se indujo. El electrodo 6 consumible se hizo descender 1 mm cada minuto. Además, 50 g de magnesio líquido se introdujeron en la zona 4 de reacción del horno 1 de arco eléctrico. A continuación, con un retardo de 2 segundos, se añadieron 192 g de tetracloruro de titanio a la zona 4 de reacción del horno 1 de arco eléctrico. La temperatura en la zona de reacción se incrementaba hasta 1500°C. Cuando la presión y la temperatura en el horno 1 de arco eléctrico se estabilizaban, la bomba 14 de vacío se activaba y el cloruro de agente reductor en ebullición se expulsaba por bombeo hacia el condensador 13. La expulsión por bombeo de cloruro de agente reductor y la evacuación del horno 1 de arco eléctrico continuaban hasta el momento en el que el vacío alcanzaba el nivel de 1×10^{-3} mmHg de mercurio. Después de eso, 50 g de magnesio líquido y, con un retardo de 2 segundos, 192 gramos de tetracloruro de titanio se añadieron a la zona 4 de reacción del horno 1 de arco eléctrico repetidamente. El lingote de titanio metálico se formaba sobre la barra 12 equilibradora. Se hizo subir con una velocidad de 1 mm/s. Todo el procedimiento duraba 1 hora 30 minutos. Se obtenía en ese momento el lingote de titanio metálico con un peso de 20 kg.

ES 2 342 219 T3

Así, el método y el dispositivo para producir titanio metálico y aleación metálica de titanio permiten incrementar la calidad del titanio metálico obtenido y también incrementar el nivel de seguridad y la productividad del procedimiento para la producción continua de titanio metálico y aleación metálica de titanio.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Un método para la producción continua de titanio metálico y aleaciones metálicas de titanio mediante la reducción metalotérmica de tetracloruro de titanio, que comprende las etapas de: mantener la temperatura en una zona de
10 reacción en un reactor, que supera el punto de ebullición del agente reductor de titanio; suministrar tetracloruro de titanio y el agente reductor al reactor para que reaccionen para producir un titanio metálico o su aleación metálica y un subproducto -cloruro de agente reductor- mientras se mantiene el titanio metálico o su aleación metálica en forma fundida y el subproducto en ebullición; separar el titanio metálico o su aleación metálica y el cloruro de agente reductor; recoger el titanio metálico o su aleación metálica en la parte inferior del reactor, y extraer continuamente el titanio metálico o su aleación metálica de la parte inferior del reactor; **caracterizado** porque la reacción de reducción de tetracloruro de titanio por el agente reductor y la fusión del titanio esponjoso producido o su aleación por un arco eléctrico se efectúan simultáneamente a vacío.

15 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque la separación del titanio metálico o su aleación metálica y el cloruro de agente reductor producidos se ejecuta expulsando por bombeo el cloruro de agente reductor del horno de arco eléctrico.

20 3. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque la reacción de reducción de tetracloruro de titanio se efectúa a una temperatura que es superior que el punto de ebullición del agente reductor de titanio metálico, pero inferior que el punto de fusión del titanio metálico.

25 4. Un dispositivo para la producción continua de titanio metálico o aleación metálica de titanio, que comprende una bomba (14) de vacío, un electrodo (6) consumible hecho de titanio o una aleación de titanio, un horno (1) de arco eléctrico, en donde el horno (1) de arco eléctrico comprende una zona (4) de reacción, una abertura (9) adaptada para permitir la creación de vacío en el horno (1) de arco eléctrico usando la bomba (14) de vacío, un cristizador (11) adaptado para permitir la instalación y la selladura hermética de una barra (12) equilibradora, la formación de titanio metálico o aleación metálica de titanio en la parte inferior del horno (1) de arco eléctrico y permitir la extracción del lingote de titanio metálico del horno (1) de arco eléctrico, un soporte (5) eléctrico adaptado para instalar y permitir
30 el descenso del electrodo (6) consumible a la zona (1) de reacción, en donde se aporta al electrodo (6) consumible un voltaje tal que se forma un arco eléctrico entre el electrodo (6) consumible y el titanio fundido sobre la barra (12) equilibradora en la parte inferior del horno (1) de arco eléctrico; **caracterizado** porque el horno 1 de arco eléctrico también comprende una abertura (7) en la pared del horno (1) de arco eléctrico adaptada para recibir un agente reductor líquido a la zona (4) de reacción, una abertura (8) en la pared del horno (1) de arco eléctrico adaptada para recibir un tetracloruro de titanio en la zona (4) de reacción; dicha abertura (9) adaptada además para permitir que el cloruro de
35 agente reductor en ebullición se evacue del horno (1) de arco eléctrico usando la bomba (14) de vacío.

40 5. El dispositivo de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado** porque el horno 1 de arco eléctrico también comprende elementos (10) de calentamiento adaptados para calentar el cuerpo del horno (1) de arco eléctrico a nivel de la zona (4) de reacción hasta una temperatura que supera el punto de ebullición del agente reductor de titanio.

6. El dispositivo de acuerdo con la reivindicación 4 ó 5, **caracterizado** porque las paredes (2) del horno (1) de arco eléctrico están hechas de niobio o tantalio.

45 7. El dispositivo de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado** porque las paredes (2) del horno (1) de arco eléctrico están cubiertas por la envuelta (3), p. ej. acero inoxidable, que impide la absorción de oxígeno y otros gases.

50 8. El dispositivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4-7, **caracterizado** porque el electrodo (6) consumible está cargado con uno o más de los siguientes elementos químicos adicionales: aluminio, silicio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, circonio, niobio, molibdeno, rutenio, paladio, plata, hafnio, tantalio, wolframio, plomo, bismuto, polonio.

55 9. El dispositivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4-8, **caracterizado** porque el condensador (13) adaptado para la recogida de cloruro de agente reductor en ebullición del horno (1) de arco eléctrico está conectado al horno (1) de arco eléctrico a través de la abertura (9); estando provisto el condensador (13) de un sistema (16) de enfriamiento y un tubo (15) para la descarga de cloruro de agente reductor enfriado.

60

65

