

(12) **Patentschrift**

(21) Anmeldenummer: A 302/2010  
(22) Anmeldetag: 26.02.2010  
(45) Veröffentlicht am: 15.01.2012

(51) Int. Cl. : **C22B 4/00** (2006.01)  
**F27B 7/02** (2006.01)  
**F27B 7/12** (2006.01)

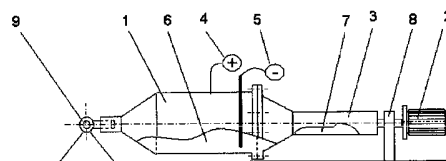
(56) Entgegenhaltungen:  
WO 2005/038092A1  
WO 2006/000025A1  
WO 2005/090640A1

(73) Patentinhaber:  
TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN  
A-1040 WIEN (AT)

(72) Erfinder:  
GRUBER KARL DIPL.ING. DR.  
WIEN (AT)

(54) **VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR HERSTELLUNG VON METALLEN AUS IHREN OXIDEN**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Metallen aus ihren Oxiden durch Reduktion der Metalle in einer  $\text{CaCl}_2$  (6)-Schmelze mit darin gelöstem metallischem Calcium als Reduktionsmittel, das in situ durch Elektrolyse des  $\text{CaCl}_2$  (6) gebildet wird, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte: Vorlegen von  $\text{CaCl}_2$  (6) und zumindest eines zu reduzierenden Metalloxids (7) unter Luftausschluss in räumlich voneinander getrennten Bereichen desselben Behälters; Erhitzen und Schmelzen des  $\text{CaCl}_2$  (6), Elektrolyse des  $\text{CaCl}_2$  (6) zur Bildung einer mittels Messung des Elektrolysestroms bestimmten, bezogen auf die Menge an zu reduzierendem Metalloxid (7) stöchiometrischen Menge an metallischem Calcium; Lösen des metallischen Calciums durch Erhitzen des Gemischs auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunkts von Calcium; Verlagern des Metalloxids in die calciumhaltige  $\text{CaCl}_2$  (6)-Schmelze und Reduktion eines oder mehrerer der im Metalloxid enthaltenen Metalle; und Entfernung von überschüssigem  $\text{CaCl}_2$  (6) und bei der Reduktion gebildetem  $\text{CaO}$  durch Auflösung in Wasser bzw. wässriger Säure. Weiters betrifft sie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.



**Figur 1**

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von Metallen aus ihren Oxiden.

**[0002]** Titan wird nach dem Stand der Technik aus thermodynamischen Gründen nicht mit herkömmlichen Reduktionsmitteln wie Kohle oder Wasserstoff aus seinem Oxid reduziert, sondern über aufwändigere Prozessierung gewonnen. So wird Titandioxid vorzugsweise in  $\text{TiCl}_4$  übergeführt, mittels Destillation gereinigt und mit Magnesium zum Metall reduziert.

**[0003]** Im Falle der Gewinnung von Titan ist der so genannte "Kroll-Prozess" Stand der Technik. Dieser wurde Mitte der 1950er-Jahre entwickelt und ist noch immer die beste Methode zum Erhalt von Titanmetall, da hier absolut reines, sauerstofffreies Titan gewonnen werden kann. Schon geringe Spuren von Sauerstoff führen zu einer drastischen Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften des metallischen Titans. Obwohl es schon seit über 100 Jahren Bestrebungen gibt, Titan und auch Silicium über einen einfacheren und kostengünstigeren Elektrolyseprozess darzustellen und auch Kroll selbst im Jahre 1953 für die nächsten 15 Jahre einen erfolgreichen Elektrolyseprozess für die Titanherstellung prophezeite, konnte sich noch kein solcher Prozess etablieren. Siehe beispielsweise P.C. Turner, A. Hartman, J.S. Hansen und S.J. Gerdemann, "Low Cost Titanium-Myth or Reality", Technical Report, DOE/ARC-2001-086.

**[0004]** Wissenschaftliche Publikationen in jüngerer Zeit wie etwa G. Chen, D. Fray und T. Farthing, Nature 407, 362 (2000), haben zu einer erneuten Untersuchung der Elektrolyseprozesse angeregt. In Folge bürgerte sich, in Anlehnung an die Initialen der Autoren und der Herkunft der Arbeit, der Name "FFC-Cambridge-Prozess" ein, wie dies beispielsweise von M. Ma, D. Wang, W. Wang, X. Hu, X. Jin und G. Chen, Journal of Alloys and Compounds 420, 37-45 (2006), erwähnt wird.

**[0005]** In den meisten Publikationen zur elektrolytischen Herstellung von Titan werden die möglichen wirtschaftlichen Vorteile beschrieben. Ebenso interessant ist die prinzipielle Anwendung des Prozesses auf die Reduktion anderer Oxide. So wird in der Literatur etwa die Herstellung von Si aus  $\text{SiO}_2$  beschrieben (siehe z.B. K. Yasuda, T. Nohi-ra, R. Hagiwara und Y.H. Ogata, Electrochimica Acta 53, 106-110 (2007)). Die Versuchsanordnung bei der Gewinnung von Si aus  $\text{SiO}_2$  unterscheidet sich von der Ti-Gewinnung dadurch, dass im letzteren Falle poröse  $\text{TiO}_2$ -Tabletten über die Kathode (z.B. einen Kanthal-Draht) kontaktiert wurden, im Falle der Si-Gewinnung jedoch kompakte  $\text{SiO}_2$ -Plättchen.

**[0006]** Im Falle von Titan gewinnt man nach erfolgreicher Elektrolyse einen porösen Titanschwamm, der mit CaO und teilreduzierten  $\text{TiO}_2$ -Phasen, so genannten Magneli-Phasen der Zusammensetzung  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  ( $4 \leq n \leq 10$ ), verunreinigt ist. Magneli-Phasen sind elektrisch leitend und waren Gegenstand von elektrochemischen Forschungsarbeiten, da sie sich als alternatives Elektrodenmaterial für diverse elektrochemische Prozesse anbieten (M. Zweynert, H. Döring, J. Garche, K. Enghardt und K. Wiesener, Chemie Ingenieur Technik 70(7/98), 827-841 (1998)). Das beim FFC-Cambridge-Prozess entstehende Titan muss also in nachfolgenden Reinigungsschritten sowohl von  $\text{CaCl}_2$  und CaO als auch von teilreduzierten Titanoxiden befreit werden.

**[0007]** Nach eingehender Literaturrecherche stellte sich heraus, dass das Prinzip der Herstellung von Titan aus einer  $\text{CaCl}_2$ -Schmelze schon seit dem Jahr 1903 bekannt ist (DE 150.557). Wilhelm Borchers und Wilhelm Huppertz aus Aachen beschreiben darin die Herstellung von metallischem Titan aus  $\text{TiO}_2$  in einer  $\text{CaCl}_2$ -Schmelze. Sie vermuteten den Reaktionsmechanismus bereits in der primären kathodischen Abscheidung von metallischem Calcium, das seinerseits das  $\text{TiO}_2$  reduziert. So wird in diesem Patent Folgendes ausgeführt: "Die Elektrolyse wird nun so lange fortgesetzt, bis man nach der aufgewendeten Strommenge annehmen kann, dass alles eingetragene Titanoxyd durch das mutmaßlich primär elektrolytisch abgeschiedene Erdalkalimetall zu Titan reduziert worden ist und bis die Menge des aus dem eingetragenen Oxide reduzierten Titans so groß geworden ist, dass mit Rücksicht auf Verhinderung von

Stromverlusten durch Wiederauflösung etwa mit der Anode in Berührung kommenden Titans eine Unterbrechung des Betriebes geboten erscheint."

**[0008]** Die Vermutung, dass das elektrolytisch gebildete Calcium das eigentliche Reduktionsmittel darstellt, wird in der Patentschrift DE 150.557 nicht eingehender diskutiert, hat aber ihre Begründung wohl in zwei äußerst aufschlussreichen Arbeiten von Wilhelm Borchers und Lorenz Stockem, die sie ein Jahr zuvor in der "Zeitschrift für Elektrochemie" veröffentlichten (W. Borchers und L. Stockem, "Verfahren zur Gewinnung metallischen Calciums", Zeitschrift für Elektrochemie 8, 757 (1902); W. Borchers, L. Stockem, "Die elektrolytische Abscheidung reinen Strontiums", Zeitschrift für Elektrochemie 8, 757 (1902)). Diese Arbeiten beschreiben die elektrolytische Herstellung von reinem Calcium bzw. Strontium aus den Chloriden. Die Autoren betonen bei der Calciumherstellung die Wichtigkeit der Temperaturführung, da sich metallisches Calcium knapp oberhalb der Schmelztemperatur des Calciumchlorids bildet, allerdings bei weiterem Erhitzen wieder in Lösung geht und so nicht aus der Schmelze (mittels Tiegelzange) entfernt werden kann. Die Temperatur durfte also zur Calciumgewinnung nicht zu hoch eingestellt werden.

**[0009]** In der Patentschrift DE 150.557 zur Herstellung von Titan erwähnen die Autoren die Verwendung derselben (bzw. einer ähnlichen) Apparatur, wie sie bereits in den Publikationen aus dem Jahr 1902 beschrieben wurden: "Calciumchlorid oder andere Halogensalze, selbstverständlich auch Gemische solcher, werden unter ähnlichen Bedingungen und in ähnlichen Apparaten, wie sie von Borchers und Stockem zur elektrolytischen Abscheidung von Calcium und Strontium angegeben worden sind, der Elektrolyse unterworfen, und es wird während der Elektrolyse das zu reduzierende Titanoxyd in die Schmelze so eingetragen, dass es möglichst unmittelbar mit der Kathode in Berührung kommt. Statt dieses Oxyd erst während der Elektrolyse einzutragen, kann man es schon beim Zusammenstellen der erwähnten Apparate in die Umgebung der Kathode einstampfen, um dann die Elektrolyse der geschmolzenen Erdalkalihalogensalze in bekannter Weise zu beginnen."

**[0010]** Nun ergibt sich aus diesen Befunden sowie aus der Beschreibung des FFC-Cambridge-Prozesses folgendes Bild: Da die Versuche unter Luftabschluss stattfinden müssen, liegt die Vermutung nahe, dass neben dem heute bekannten FFC-Cambridge-Prozess auch alle früher durchgeführten Experimente folgendermaßen konzipiert waren:

- [0011]** 1) Aufbau des Ofens
- [0012]** 2) Einführen der Elektroden
- [0013]** 3) Einbringen des  $\text{TiO}_2$  um die Kathode herum
- [0014]** 4) Auffüllen mit  $\text{CaCl}_2$
- [0015]** 5) Luftabschluss
- [0016]** 6) Aufschmelzen des  $\text{CaCl}_2$
- [0017]** 7) Elektrolyse
- [0018]** 8) Ende der Elektrolyse/Kühlung
- [0019]** 9) Austrag der Produkte und Aufarbeitung.

**[0020]** Diese Art der Versuchsführung ist die prinzipiell bequemste, da ein Luftkontakt durch geeignete Kapselung des Ofens in einfacher Weise vermieden werden kann. Jedenfalls erwähnen Borchers und Huppertz in DE 150.557 die prinzipielle Möglichkeit, das  $\text{TiO}_2$  während der Elektrolyse einzubringen. Allerdings weisen sie darauf hin, dass das  $\text{TiO}_2$  in die Nähe der Kathode eingebracht werden muss. Wahrscheinlich haben jedoch auch sie das  $\text{TiO}_2$  schon zu Beginn in der Versuchsanordnung um die Kathode miteingestampft, da ansonsten eine weitaus aufwändigere Apparatur beschrieben worden wäre, bei der unter Luftabschluss Titanoxid in die Schmelze einbringbar gewesen wäre. Beim FFC-Cambridge-Prozess werden "cathodic pre-forms" aus Gemischen aus  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{TiO}_2$  vorgefertigt und als Presslinge eingesetzt.

**[0021]** Für den Reaktionsmechanismus kristallisiert sich daher folgendes Bild heraus: Sollte das  $\text{TiO}_2$  in der Nähe der Kathode eingebracht werden, wie bei Borchers und beim FFC-Cambridge-Prozess beschrieben, so wird im Laufe des Elektrolyseprozesses an der Oberfläche der Kathode zuerst Calcium gebildet, das seinerseits angrenzendes Titandioxid über Zwischenstufen zu Titan reduziert. Allerdings bildet das neu entstehende metallische Titan ebenfalls einen elektrischen Leiter, der als neue Kathode fungiert. Ebenso können die teilreduzierten Titanoxyde (Magneli-Phasen) als elektrisch leitende Elektrode dienen. Dies bedeutet aber, dass sich sowohl die Art der Kathode als auch die Größe der Kathodenfläche während des Elektrolyseprozesses ändert. Die Oberfläche der neuen Kathode ist um ein Vielfaches größer, da ja ein poröser Körper aus Titanoxid reduziert wird. Es bildet sich also um die ursprüngliche metallische Kathode kleiner Oberfläche ein poröser Körper aus reduziertem und teilreduziertem Titanoxid großer Oberfläche aus. Jedenfalls verlagert sich die Produktion des elektrolytisch neu gebildeten Calciums an die Oberfläche dieses neu gebildeten porösen Körpers. Ein Rücktransport des an der Oberfläche gebildeten Calciums in den porösen Körper hinein scheint eher unwahrscheinlich.

**[0022]** Weiters ist die Vergrößerung der Kathodenoberfläche zu beachten, da Borchers und Stockem schon 1902 betonten, dass eine kleine Kathodenfläche und eine große Anodenfläche wichtig seien. Dies bedeutet, dass die Stromdichte an der Kathode entscheidend für die Calciumproduktion in diesem Prozess ist. Dies wäre auch im Einklang mit der Lehre der allgemeinen Elektrochemie.

**[0023]** Eine weitere Schwierigkeit aller bekannten Verfahren ist, dass das Ende der Elektrolyse schwer bestimmbar ist. Es laufen nämlich mehrere Prozesse gleichzeitig ab: Die kathodische Calciumproduktion an der Kanthal-Kathode, die calciothermische Reduktion des Metalloxids ( $\text{TiO}_2$ ) zum Metall (Titan), die calciothermische Reduktion des Metalloxids ( $\text{TiO}_2$ ) zu Zwischenstufen (Magneli Phasen), die Calciumentwicklung an neu gebildetem Metall (Titan bzw. an Magneli-Phasen), die anodische Chlorentwicklung sowie mögliche anodische Rückoxidationen von Titan und Calcium (v.a. zu den Oxiden). Das Ende der Elektrolyse wird jedoch durch die aufgenommene Strommenge und auf Grund von Erfahrungswerten abgeschätzt, und ist somit kaum exakt zu bestimmen.

**[0024]** Die BHP Billiton Innovation PTY Ltd. offenbart in mehreren Patentanmeldungen verschiedene Verfahren zur Elektrolyse von Metalloxiden unter Verbrauch eines Elektrolyten wie  $\text{CaCl}_2$ . In WO 2005/38092 A1 wird ein Verfahren beschrieben, in dem Pellets des Metalloxids kontinuierlich oder semikontinuierlich durch ein ( $\text{CaO}$ -haltiges) Calciumchlorid-Bad geführt werden, während sie darin reduziert werden. Der dabei verbrauchte Elektrolyt, d.h.  $\text{CaCl}_2$ , wird laufend ergänzt, über ein Überlaufwehr abgezogen, außerhalb des Bades gereinigt und recycelt. Zu diesem Zweck sind bevorzugte Mengenströme des Elektrolyts ("70 bis 100 % der Menge an Metalloxid") angegeben. Aufgrund des (semi)kontinuierlichen Charakters des Verfahrens findet sich in dieser Offenbarung aber weder ein Hinweis auf das Elektrolyseende noch auf die Stöchiometrie. In WO 2006/00025 A1 wird im Wesentlichen dasselbe Verfahren beschrieben, bei dem jedoch Fertig- oder halbfertige Fabrikate anfallen. Darüber hinaus wurde von den dortigen Erfindern festgestellt, dass der Chloridgehalt weniger störend ist, als bis dahin angenommen wurde. Erneut fehlen jegliche Hinweise auf die Stöchiometrie der Elektrolysereaktion. Und die WO 2005/90640 A1 beschreibt ein Verfahren, bei dem das zu reduzierende Metalloxid im flüssigen Elektrolyt suspendiert ist und das auf solche Weise gerührt oder mit einem Inertgas durchperlt wird, dass ein intermittierender Kontakt mit der Kathode zustande kommt, wodurch das Metalloxid allmählich reduziert wird. Die Stöchiometrie wird auch hier nicht angesprochen.

**[0025]** Ziel der Erfindung war daher die Entwicklung eines Verfahrens, durch das die obigen Nachteile bei der Darstellung von Metallen durch Reduktion ihrer Oxide vermieden werden können.

**[0026]** Dieses Ziel wird in einem ersten Aspekt der Erfindung durch Bereitstellung eines Verfahrens und in einem zweiten Aspekt einer Vorrichtung zur Durchführung desselben erreicht, wobei das Verfahren ein Verfahren zur Herstellung von Metallen aus ihren Oxiden durch Reduktion

der Metalle in einer  $\text{CaCl}_2$ -Schmelze mit darin gelöstem metallischem Calcium als Reduktionsmittel, das in situ durch Elektrolyse des  $\text{CaCl}_2$  gebildet wird, ist und durch folgende Verfahrensschritte gekennzeichnet ist:

- [0027] a) Vorlegen von  $\text{CaCl}_2$  und zumindest eines zu reduzierenden Metalloxids unter Luftausschluss in räumlich voneinander getrennten Bereichen desselben Behälters,
- [0028] b) Erhitzen und Schmelzen des  $\text{CaCl}_2$ ,
- [0029] c) Elektrolyse des  $\text{CaCl}_2$  zur Bildung einer mittels Messung des Elektrolysestroms bestimmten, bezogen auf die Menge an zu reduzierendem Metalloxid stöchiometrischen Menge an metallischem Calcium und anschließende Unterbrechung der Stromzufuhr,
- [0030] d) Lösen des metallischen Calciums durch Erhitzen des Gemischs aus  $\text{CaCl}_2$  und Calcium auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunkts von Calcium,
- [0031] e) Verlagern des zumindest einen Metalloxids in die calciumhaltige  $\text{CaCl}_2$ -Schmelze und Reduktion eines oder mehrerer der im zumindest einen Metalloxid enthaltenen Metalle,
- [0032] f) Entfernung von überschüssigem  $\text{CaCl}_2$  und bei der Reduktion gebildetem  $\text{CaO}$  durch Auflösung in Wasser bzw. wässriger Säure.

[0033] Im erfindungsgemäßen Verfahren wird somit das metallische Calcium bei einer Temperatur, die nur knapp, d.h. nur wenige, z.B. 1 oder 2, Grad, oberhalb des Schmelzpunkts von  $\text{CaCl}_2$  liegt, rund um die Kathode gebildet, während das zu reduzierende Metalloxid noch räumlich davon getrennt aufbewahrt wird. Anschließend wird die Stromzufuhr unterbrochen, das Calcium durch weiteres Erhitzen aufgeschmolzen und so in der  $\text{CaCl}_2$ -Schmelze gelöst. Erst jetzt wird das zumindest eine zu reduzierende Metalloxid zur Schmelze zugesetzt und vorzugsweise gründlich mit der Schmelze vermischt, während die Redoxreaktion mit dem Calciummetall abläuft und sich das gewünschte zumindest eine Metall bildet.

[0034] Auf diese Weise sind im Optimalfall im Produktgemisch ausschließlich  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaO}$  und das zumindest eine gewünschte Metall enthalten. In der Praxis wird freilich vorzugsweise ein geringfügiger Überschuss gegenüber der stöchiometrischen Menge an Calcium gebildet werden, um das zumindest eine gewünschte Metall quantitativ aus seinem Oxid zu reduzieren, da das überschüssige metallische Calcium in den meisten Fällen leicht, z.B. durch Auswaschen mit Wasser oder verdünnter Mineralsäure, von dem erhaltenen zumindest einen Metall abgetrennt werden kann. Somit bildet sich auch während der Elektrolyse keine neue Kathode aus dem oder den kathodisch erzeugten Metall(en) aus, da der Elektrolyseprozess bei der Metalloxid-Zugabe schon beendet ist. Daraus resultieren die folgenden weiteren Vorteile:

- [0035] → optimale kathodische Stromdichten bei der primären Ca-Produktion;
- [0036] → keine nichtreduzierten Bereiche in einem sonst entstehenden porösen Schwamm;
- [0037] → keine Rückreaktion des zumindest einen gebildeten Metalls an der Anode;
- [0038] → das zumindest eine Metall fällt pulverförmig an, da keine Akkumulation um die Kathode stattfindet.

[0039] Die bevorzugte gründliche Durchmischung des zumindest einen Metalloxids und der  $\text{CaCl}_2$ -Schmelze in Schritt e) kann auf beliebige Weise erfolgen, z.B. durch Rühren oder Umwälzen des Reaktionsgemischs, beispielsweise bei der erfindungsgemäßen Verwendung eines Drehrohrofens als Reaktionsbehälter gemäß dem später beschriebenen zweiten Aspekt der Erfindung.

[0040] Das erfindungsgemäße Verfahren ist prinzipiell geeignet, Oxide folgender Elemente zu reduzieren: Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Cu, Cd, Al, In, Si, Ge, Sn, Ce, Nd und Th, wobei aufgrund einer vereinfachten Handhabung vorzugsweise Oxide von Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, In, Si, Ge, Sn, Ce, Nd und Th, noch bevorzugter Oxide von Ti, Si, Th, V, Zr und Y, ausgewählt werden. Das Verfahren eignet sich

speziell zur Darstellung von Ti und Si, vor allem aufgrund der leichten Entfernbarkeit von Ca, CaO und  $\text{CaCl}_2$  aus den Produkten durch einfaches Auswaschen mit Wasser bzw. verdünnten Säuren, zumal manche der obigen Metalle von wässriger Säure ebenfalls angegriffen werden können.

**[0041]** Allgemein ist festzustellen, dass das Verfahren auch zum gleichzeitigen Erhalt von mehr als einem Metall, etwa von Metalllegierungen, wie z.B. Siliciden, oder von Oxiden mit unterschiedlicher Zusammensetzung als die Ausgangsprodukte, wie z.B. von Magneli-Phasen, geeignet ist. Weiters können anstelle von oder zusätzlich zu Metalloxiden auch Metallate, Sulfide oder Phosphate als Ausgangsprodukte eingesetzt werden. Aufgrund der erschwerten Steuerbarkeit der Redoxreaktionen, unter anderem aufgrund der schwieriger feststellbaren Stöchiometrie und mitunter stark erschwerten Isolierung der gewünschten Metalle aus dem Produktgemisch, wird jedoch das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise zur Darstellung einzelner Metalle aus ihren Oxiden eingesetzt.

**[0042]** Das bei der Elektrolyse des Calciums gebildete Chlor wird vorzugsweise, innerhalb oder außerhalb des Behälters, eingefangen, wobei das eingefangene Chlor noch bevorzugter zur Herstellung von frischem  $\text{CaCl}_2$  und/oder von HCl eingesetzt wird und daher nicht aufwändig entsorgt zu werden braucht.

**[0043]** In einem zweiten Aspekt stellt die Erfindung, wie bereits erwähnt, auch eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens bereit, wobei die erfindungsgemäße Vorrichtung Folgendes umfasst: einen Drehrohrofen, der mittels eines Motors rotierbar ist und eine Reaktionszone sowie eine von der Reaktionszone räumlich getrennte Lagerzone umfasst und dessen Innenwand zumindest in einem Teilbereich mit einer ersten Elektrode versehen oder als solche ausgebildet ist, eine in die Reaktionszone ragende zweite Elektrode, sowie zumindest ein Mittel zum Verlagern von in der Lagerzone enthaltenem Material in die Reaktionszone. Die Reaktionszone wird dabei vorzugsweise durch eine "Vertiefung" in der Wand des Drehrohrs gebildet, worunter auch eine entsprechende Geometrie, z.B. konische Ausführung oder dergleichen, des Drehrohrs zu verstehen ist.

**[0044]** Bei Durchführung des Verfahrens in einer solchen Vorrichtung wird, wie später noch ausführlicher beschrieben werden wird,  $\text{CaCl}_2$  im Drehrohr vorgelegt. Dabei kann das  $\text{CaCl}_2$  entweder gleich in der Reaktionszone vorgelegt oder durch Drehen des Drehrohrs in diese bewegt werden. Durch die in die Reaktionszone ragende Kathode wird Calcium reduziert, wobei zumindest ein Teil der Drehrohrwand als Anode dient oder mit einer solchen versehen ist. Danach wird die Stromzufuhr unterbrochen und das zumindest eine Metalloxid aus der Lagerzone ebenfalls in die Reaktionszone transferiert, um das zumindest eine gewünschte Metall darzustellen.

**[0045]** Sowohl die Lagerzone als auch das Mittel zum Verlagern von Material daraus in die Reaktionszone können beliebig ausgeführt sein. In bevorzugten Ausführungsformen ist die Lagerzone eine röhrenförmige Verlängerung des Drehrohrs, die entweder symmetrisch um die Rotationsachse des Drehrohrs oder schräg zur Rotationsachse des Drehrohrs verlaufen kann, oder eine oberhalb der Reaktionszone innerhalb des Drehrohrs angeordnete Plattform. Alternativ dazu kommen auch verschiedene andere Einbauten im Drehrohrofen als Lagerzonen in Frage, wie z.B. Kammern, Körbe, Teller, Schalen, entfernbare oder auch zerstörbare Zwischenwände usw., solange eine räumliche Trennung von der Reaktionszone bis zum Abschluss der Calciuelektrolyse gewährleistet ist.

**[0046]** Das zumindest eine Mittel zum Verlagern von in der Lagerzone enthaltenem Material in die Reaktionszone, das nachstehend kurz als Verlagerungsmittel bezeichnet wird, ist ebenfalls nicht speziell eingeschränkt und kann beispielsweise ein einzelner Bauteil oder eine einzige Maßnahme, wie z.B. In-Bewegung-Setzen des Drehrohrs oder von Teilen davon, oder auch eine Kombination mehrerer Bauteile und/oder Maßnahmen sein. Die Art des Verlagerungsmittels hängt dabei unter anderem auch von der Art und Bauweise der Lagerzone ab.

**[0047]** Im oben beschriebenen bevorzugten Fall einer Plattform als Lagerzone kann das Verla-

gerungsmittel beispielsweise ein Antrieb zum Rotieren der Plattform, unabhängig vom Drehrohr, um eine vertikale Achse sein, wodurch das auf der Plattform getragene Material aufgrund der Fliehkraft von der Plattform entfernt wird und in die darunter liegende Reaktionszone fällt. Zusätzlich oder alternativ dazu kann die Plattform einen Schwenk- oder Kippmechanismus zum Verschwenken oder Kippen der Plattform um eine horizontale Achse aufweisen, wodurch erneut das auf der Plattform gelagerte Material in die Reaktionszone fällt. Bei Vorsehen beider Merkmale, als Rotationsantrieb und Schwenk- oder Kippmechanismus bilden somit beide jeweils ein Verlagerungsmittel.

**[0048]** Im anderen oben beschriebenen bevorzugten Fall der röhrenförmigen Verlängerung des Drehrohrs als Lagerzone hängt die Art des Verlagerungsmittels von der axialen Stellung dieser Verlängerung ab. Verläuft sie symmetrisch um die Rotationsachse, so kann der Drehrohrofen, vorzugsweise an einem seiner Enden, eine Schwenkeinrichtung zum Verschwenken des Drehrohrofens um eine horizontale Achse aufweisen. Bei ausreichender Neigung des Drehrohrs rutscht das darin gelagerte Material, das üblicherweise das zumindest eine Metalloxid ist, aus der Verlängerung in die Reaktionszone. Steht hingegen die röhrenförmigen Verlängerung schräg zur Rotationsachse des Drehrohrs, reicht es - bei ausreichend schrägem Winkel, z.B. von 30° oder mehr oder von etwa 45°, aus, den Drehrohrofen durch den Motor um 180° um seine Längsachse zu drehen, wodurch das Material wiederum aus der Lagerzone in die Reaktionszone fällt. In ersterem Fall stellt somit die Schwenkeinrichtung und in zweiterem Fall der Motor des Drehrohrofens das Verlagerungsmittel dar.

**[0049]** Zusätzlich zu den eben beschriebenen Ausführungsformen, aber auch alternativ dazu, kann das zumindest eine Verlagerungsmittel auch ein Schieber, Wischer, Kolben oder ähnlicher Bauteil sein und das Material durch Betätigung dieses Schiebers oder dergleichen aus der Lagerzone entfernt werden. Beispielsweise kann ein Schieber oder Kolben am Ende einer als Lagerzone dienenden rotationssymmetrischen röhrenförmigen Verlängerung vorgesehen sein, z.B. ein den Querschnitt der Lagerzone im Wesentlichen abdeckender Kolben, der entweder die oben beschriebene Schwenkeinrichtung als Verlagerungsmittel ersetzt, oder aber deren Wirkung als weiteres Verlagerungsmittel verstärkt.

**[0050]** Erfindungsgemäß bevorzugt ist auch das Vorsehen eines Überdruckventils am Drehrohrofen, um während der Hydrolyse gebildetes Chlorgas aus dem Drehrohr ablassen zu können. Etwaige weitere Bauteile im oder am Drehrohrofen sind natürlich ebenfalls möglich, z.B. eine im Drehrohr oder außerhalb davon liegende weitere Reaktionszone zur Herstellung von frischem  $\text{CaCl}_2$  aus dem gebildeten Chlorgas und Calcium, das darin z.B. als  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$  oder  $\text{CaCO}_3$  vorliegt, oder auch von  $\text{HCl}$ , die zur Entfernung von bei der Reaktion gebildetem  $\text{CaO}$  eingesetzt werden kann. Eine solche Reaktion zur Gewinnung von  $\text{HCl}$  kann gegebenenfalls in einer  $\text{H}_2/\text{Cl}_2$ -Brennstoffzelle erfolgen, mittels derer neben der Bildung von Salzsäure auch gleichzeitig Strom erzeugt wird, der für den Antrieb und/oder zur Beheizung des Drehrohrreaktors nutzbar ist.

#### KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

**[0051]** Fig. 1 ist eine schematische Darstellung einer bevorzugten Ausführungsform der Vorrichtung der Erfindung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

**[0052]** Fig. 2 zeigt dieselbe Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung aus Fig. 1 in nach oben verschwenkter Position.

**[0053]** Fig. 3 ist eine schematische Darstellung einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung.

**[0054]** Fig. 4 zeigt dieselbe Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung aus Fig. 3 in um 180° um die Längsachse gedrehter Position.

**[0055]** Fig. 5 ist eine schematische Darstellung einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung.

## DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

**[0056]** Nachstehend werden das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Durchführung desselben unter Bezugnahme auf die in den Zeichnungen dargestellten Ausführungsformen näher beschrieben.

**[0057]** In einem ersten Schritt des Verfahrens der Erfindung wird in einem Ofen unter Luftabschluss eine definierte Menge  $\text{CaCl}_2$  der Elektrolyse unterworfen. Durch Messung des Elektrolysestroms, nach dem vorab der Wirkungsgrad der Calciumproduktion bestimmt wurde, kann hier eine definierte Konzentration von metallischem Calcium in der Schmelze erzeugt werden. Durch Erhitzen über die Schmelztemperatur von Calcium geht dieses in der  $\text{CaCl}_2$ -Schmelze vollständig in Lösung. Die Elektrolyse wird nun unterbrochen, und eine stöchiometrische Menge an  $\text{TiO}_2$  wird in die Schmelze eingebracht. Das pulverförmig eingebrachte Metalloxid wird durch das in der Schmelze gelöste Calcium reduziert. Dass nur das in der Schmelze gelöste Calcium als Reduktionsmittel wirkt und nicht etwa der Elektrolysestrom, wird beispielsweise durch die Untersuchungen von M. Baba et. al bekräftigt. So beschreiben M. Baba, Y. Ono und R.O. Suzuki, Journal of Physics and Chemistry of Solids 66, 466-470 (2005), die erfolgreiche calciothermische Reduktion von Tantal- und Nioboxiden in  $\text{CaCl}_2$ -Schmelzen. Eine Schwierigkeit bei der beschriebenen Prozessführung ist die Zugabe und das homogene Einmischen des zu reduzierenden Metalloxids in die Schmelze bei vollkommenem Luftausschluss. Ebenso muss das zuzugebende Metalloxid auf ein gewisses Temperaturniveau gebracht werden, bevor es in die Schmelze eingebracht wird.

**[0058]** Diese Schwierigkeiten werden durch das erfindungsgemäße Verfahren gelöst, indem die Elektrolyse in einem speziellen Reaktor unter Luftausschluss durchgeführt wird. In den Fig. 1 bis 5 sind verschiedene Ausführungsformen eines solchen Drehrohrreaktors als so genannter "Drehrohrelektrolyseur" dargestellt, der zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens dient.

**[0059]** Die Fig. 1 und 2 zeigen dieselbe Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung, bei der ein beheizbares Drehrohr 1 über eine Kreuzgelenklagerung 9 und einen Wellenzapfen um zwei Achsen, nämlich eine horizontale und eine vertikale Achse, drehbar gelagert ist. Als Drehrohrantrieb dient ein Motor 2, vorzugsweise ein Elektromotor, der während der Elektrolyse ausgeschaltet ist. Im Drehrohr 1 wird Calciumchlorid 6 in einem zunächst als Reaktionszone dienenden Bereich vorgelegt. Das Drehrohr 1 ist so ausgeführt, dass es zumindest in diesem Bereich als Anode 4 dient, was entweder durch Nutzung von elektrisch leitenden Komponenten des Reaktorwandmaterials, wofür z.B. diverse (Spezial-)Stähle zum Einsatz kommen können, oder durch eine Beschichtung der Wand mit leitendem Material, wie z.B. Elektrokohle, erfolgen kann. Durch die Ausführung des Drehrohrs als sich zu den Enden hin konisch zulaufender Zylinder wird ermöglicht, nur die Innenwand bis zum Beginn der Verjüngung oder auch nur Teilbereiche davon als Anode zu nutzen, indem nur ausgewählte Bereiche z.B. mit Elektrokohle ausgekleidet werden. Als Reaktionszone dient somit zunächst der gegenüber den verjüngten Abschnitten abgesenkte Bereich des Drehrohrs 1.

**[0060]** Durch die Drehrohrwand hindurch ragt eine Elektrode 5 galvanisch getrennt vom Anodeninnenraum in das Calciumchlorid 6, die als Kathode dient. In einer röhrenförmigen Verlängerung als Lagerzone 3, die formschlüssig und mechanisch lösbar mit dem Drehrohr 1 verbunden ist, wird das zu reduzierende Metalloxid 7 vorgelegt. Als mechanische Verbindung zwischen dem Hauptkörper des Drehrohrs 1 und der röhrenförmigen Verlängerung 3 dient hier eine Flanschverbindung 10, die in Fig. 2 gezeigt wird. Als Auflage am anderen Ende des Drehrohrs dient zu Beginn des Prozesses und während der Elektrolyse ein einfaches Auflager 8. Zu Beginn des Verfahrens kann über eine geeignete Widerstandsschaltung zwischen Kathode und Anode der Elektrolyt, d.i. das  $\text{CaCl}_2$  6, auf eine Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur, d.h. über  $772^\circ\text{C}$ , erhitzt werden. Ebenso kann das gesamte Drehrohr 1 oder die erste Reaktionszone von außen, z.B. über Brenner erhitzt werden. Anschließend wird durch Anlegen von Gleichstrom solange elektrolysiert, bis genügend metallisches Calcium gebildet ist, wonach die Elektrolyse beendet wird. Das bei der Elektrolyse anodisch gebildete Chlorgas wird über geeig-

nete Auslassöffnungen aus dem Reaktor geleitet oder innerhalb des Drehrohrs in einem (nicht dargestellten) Auffangbehälter aufgefangen und kann für die Bildung neuen Calciumchlorids, z.B. aus  $\text{CaCO}_3$ , eingesetzt werden. Sobald die Elektrolyse abgeschlossen ist, wird das Drehrohr 1 erneut erhitzt, um das gebildete Calcium zu schmelzen und in  $\text{CaCl}_2$  in Lösung zu bringen. Da der Reaktor anschließend geschwenkt wird, sollte vorzugsweise das gesamte Drehrohr 1 erhitzt werden, um das Calcium während der anschließenden Redoxreaktion mit dem Metalloxid in Lösung zu halten.

**[0061]** Bei exothermen Reduktionsreaktionen, wie z.B. der Reduktion von  $\text{SiO}_2$  mit metallischem Calcium bei etwa 900 °C, können bzw. müssen gewisse nicht beheizte Bereiche des Reaktors auch gekühlt werden. Die Notwendigkeit, das Ausmaß und die Position von Heizung und gegebenenfalls Kühlung kann für das jeweilige Reaktionssystem vom Fachmann ohne übermäßiges Experimentieren empirisch bestimmt werden, wobei unter anderem auch die zugesetzte Menge an Metalloxid zur Steuerung der Reaktionsabläufe dienen kann.

**[0062]** Fig. 2 zeigt dieselbe Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung nach dem anschließenden Verschwenken um die horizontale Achse. In der Figur ist ein Neigungswinkel von etwa 30° dargestellt, es kommt aber jeder beliebige Winkel in Frage, bei dem gewährleistet ist, dass im Wesentlichen das gesamte Metalloxid 7 aus der Verlängerung 3 in die Reaktionszone des Drehrohrs rutscht, was - in Abhängigkeit von der Beschaffenheit der Wand der Verlängerung, die z.B. mit einer Gleitbeschichtung versehen sein kann - etwa ab dem dargestellten Winkel von ca. 30° der Fall sein sollte. Bevorzugt sind Winkel von etwa 30° bis etwa 60°, insbesondere ein Winkel von etwa 45°. Das Drehrohr 1 kann aber auch um 90° verschwenkt und so in eine senkrechte Position gebracht werden, so dass das  $\text{CaCl}_2$  6 in den (in den Fig. 1 und 2: linken) konisch verjüngten Bereich des Drehrohrs rutscht oder fällt, in den sich somit auch die Reaktionszone, in der die Reduktion des Metalloxids durch das zuvor gebildete Calcium erfolgt, verlagern würde und der somit auch beheizbar ausgeführt sein sollte.

**[0063]** Die Gegenlagerung des Drehrohrs 1 kann beispielsweise über eine Kran- oder Deckenkonstruktion erfolgen. Bei der Schrägstellung rutscht das vorgelegte Oxid 7 in die Schmelze. Zur optimalen Durchmischung der Schmelze mit dem Oxid wird nun der elektrische Motor angeworfen, um das Drehrohr 1 in Rotation zu versetzen und so eine optimale Durchmischung zu gewährleisten. Zusätzlich kann die Kathode 5 so ausgeführt sein, dass sie als Rührer in Form eines statischen Mixers betrieben werden kann. Das vorgelegte Metalloxid wird nun zum Metall reduziert, während Calcium wiederum oxidiert wird und mit dem vorhandenen Sauerstoff CaO bildet.

**[0064]** Aus der erkalteten Schmelze kann das gewonnene Metall durch Abtrennung von überschüssigem  $\text{CaCl}_2$  durch Auslaugung mit Wasser gewonnen werden. Ein weiterer Reinigungsschritt erfolgt durch die Abtrennung des bei der Reaktion entstandenen CaO, beispielsweise durch Auflösung mit geeigneten Säuren.

**[0065]** Die Fig. 3 und 4 zeigen eine alternative Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung, bei der ein ähnlicher Drehrohrreaktor 1, wie er in den Fig. 1 und 2 dargestellt ist, nur um seine Längsachse drehbar gelagert ist, d.h. die Schwenkeinrichtung der obigen Ausführungsform fehlt. In Ergänzung zu den Beschriftungen der Fig. 1 und 2 ist in Fig. 3 beidseitig des Drehrohrs 1 der jeweilige Wellenzapfen mit 11 bzw. 12 bezeichnet. Die Schwenkeinrichtung kann entfallen, da in der hier dargestellten Ausführungsform die als Lagerzone 3 dienende röhrenförmige Verlängerung des Drehrohrs 1, in der das zumindest eine Metalloxid 7 vorgelegt ist, nicht rotationssymmetrisch um dessen Längsachse verläuft, sondern zu Letzterer schräg (in Fig. 3: nach unten weisend) steht. In den Fig. 3 und 4 ist für diese Schrägstellung wiederum ein beispielhafter Winkel von 30° eingezeichnet, der jedoch erneut - in Abhängigkeit von der Wandbeschaffenheit - beliebig wählbar ist, solange gewährleistet ist, dass darin enthaltenes Material bei der anschließenden 180°-Drehung, wie in Fig. 4 dargestellt, im Wesentlichen vollständig in die Reaktionszone des Drehrohrs rutscht. Aufgrund der seitlichen Versetzung zum  $\text{CaCl}_2$  6 in der Reaktionszone ist in diesem Fall ein Winkel von 90° freilich nicht zu bevorzugen. Vielmehr ist wiederum ein Winkel von etwa 30° bis etwa 60°, insbesondere von etwa 45°, bevorzugt.

**[0066]** In Fig. 4 ist die Ausführungsform aus Fig. 3 nach Drehung des Reaktors 1 um  $180^\circ$  mittels des Motors 2 dargestellt, wodurch das zu reduzierende Oxid 7 aus der Lagerzone 3 in die  $\text{CaCl}_2$ -Schmelze rutscht. Die Reaktionszone zur Durchführung der beiden Reaktionen, d.h. zunächst Reduktion des Calciums aus dem  $\text{CaCl}_2$  und anschließende Reduktion des zumindest einen gewünschten Metalls durch das Calcium, verlagert sich auch in dieser Ausführungsform, hier allerdings von einem gegenüber den konischen Verjüngungen abgesenkten Bereich des Reaktorinnenraums zum anderen, der nach der Drehung des Drehrohrs 1 um  $180^\circ$  die Position des ersteren einnimmt.

**[0067]** Nach Beendigung der Reduktion des zumindest einen gewünschten Metalls im Metalloxid 7 durch das zuvor elektrolytisch reduzierte Calcium kann erneut die Flanschverbindung gelöst und das Produktgemisch aus dem Reaktor entnommen werden.

**[0068]** Fig. 5 zeigt schließlich eine Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung, in der bei Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ein Drehrohrreaktor in aufrechter Position, d.h. mit vertikaler Rotationsachse, betrieben wird. Der Reaktor ist wiederum ähnlich aufgebaut wie die zuvor beschriebenen Ausführungsformen. Allerdings wird in diesem Fall das Calciumchlorid 6 zur Gänze in einem (in Fig. 5: nach unten hin) verjüngten Abschnitt des an beiden Enden verjüngten Drehrohrs vorgelegt, weswegen auch die Wand dieses Abschnitts als Anode 4 zur Elektrolyse des Calciums während der ersten Redoxreaktion dient. Als logische Folge verläuft die Kathode 5 axial, von oben nach unten, innerhalb eines (nicht dargestellten) Wellenzapfens bis in die Reaktionszone, die sich in dieser Ausführungsform nicht verlagert. Als Lagerzone 3 dient nämlich in diesem Fall eine im Inneren des Reaktors positionierte Plattform, auf der das Metalloxid 3 vorgelegt ist und die mittels einer Welle 13 (innerhalb derer der nicht dargestellte Wellenzapfen verläuft) und eines (nicht dargestellten) Motors in Rotation versetzbar ist.

**[0069]** Die Verfahrensführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt im Wesentlichen analog zu den zuvor beschriebenen Fällen. Das heißt, das  $\text{CaCl}_2$  6 wird durch Erhitzen des (unteren) konisch verjüngten Abschnitts geschmolzen, wonach die Elektrolyse durchgeführt wird, um metallisches Calcium zu erzeugen. Anschließend wird erneut erhitzt, um das Calcium zu schmelzen und im  $\text{CaCl}_2$  in Lösung zu bringen, wonach die Plattform 3 in Rotation versetzt wird, um aufgrund der Fliehkraftwirkung das Metalloxid 7 seitlich von der Plattform 3 zu drängen, so dass es in die darunter befindliche Schmelze fällt.

**[0070]** Geeignete Werte für die Rotationsgeschwindigkeit können leicht empirisch bestimmt werden und hängen - ähnlich wie zuvor zum Neigungswinkel ausgeführt wurde - unter anderem von der Oberflächenbeschaffenheit der Plattform, die ebenfalls mit einer Gleitbeschichtung versehen oder auch zum Rand hin abfallend ausgeführt sein kann, sowie von den Eigenschaften des Metalloxids (z.B. der Korngröße) ab. So kann ein Wert von etwa 75 U/min bereits ausreichen, um im Wesentlichen das gesamte Metalloxid 7 durch die Fliehkraft von der Plattform 3 und in die Schmelze zu befördern. Bevorzugt sind Werte  $> 500$ , noch bevorzugter  $> 1.000$ , U/min. Da die Rotationsgeschwindigkeit des Drehrohrs selbst im Normalfall bei weitem nicht ausreicht, um ausreichende Fliehkräfte auf der Plattform 3 zu erzeugen, kann in der in Fig. 5 gezeigten Ausführungsform das Drehrohr während des gesamten Verfahrens rotiert werden. Natürlich kann aber die Welle 13 bis zur beabsichtigten Zugabe des Metalloxids 7 zur Schmelze auch statisch gehalten und erst zu diesem Zweck rotiert werden.

**[0071]** Zusätzlich - oder auch alternativ - zum Rotieren der Plattform 3 kann diese jedoch auch mit einem von außerhalb des Reaktors auslösbaren Schwenk- oder Kippmechanismus versehen sein, der bewirkt, dass das Metalloxid 7 von der Plattform 7 in die Schmelze rutscht oder fällt.

**[0072]** Die Erfindung wird nachstehend anhand eines nichteinschränkenden konkreten Ausführungsbeispiels noch detaillierter beschrieben.

#### BEISPIEL

**[0073]** In einem Reaktor 1 wie in Fig. 1 dargestellt werden 50 kg wasserfreies  $\text{CaCl}_2$  6 vorgelegt und mittels Gasbrennern von außen auf ca.  $785^\circ\text{C}$  erhitzt. Anschließend wird zwischen Katho-

de 5 und Anode 4 ein Gleichstrom angelegt und solange elektrolysiert, bis sich eine stöchiometrisch ausreichende Menge an metallischem Calcium gebildet hat, um die in der röhrenförmigen Verlängerung 3 vorgelegte Menge an Titanoxid 7 zu reduzieren. Das gebildete Calcium lagert sich vorerst schwammartig um die Kathode 5 ab. Nach Beendigung der Elektrolyse wird die Stromzufuhr von den Elektroden mechanisch getrennt und die Temperatur auf ca. 800°C bis 850°C erhöht, so dass sich das zuvor gebildete, feste Calcium in der Calciumchlorid-Schmelze vollständig löst. Anschließend wird das Drehrohr angehoben und über eine Deckenkonstruktion in einer Schrägposition gemäß Fig. 2 drehbar gelagert.

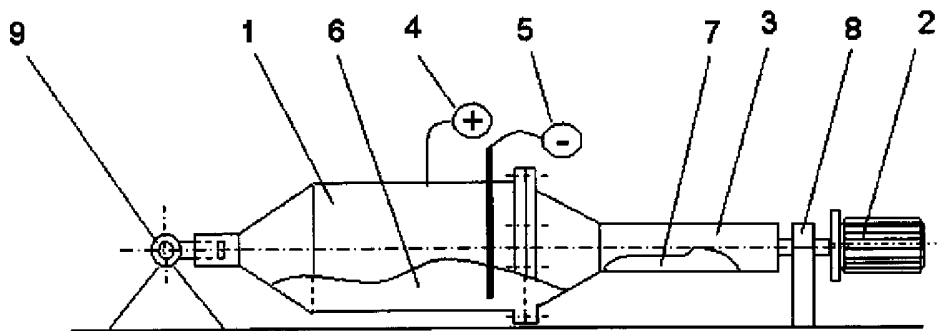
**[0074]** Bei der Schrägstellung rutscht das vorgelegte Titanoxid 7 in die Schmelze. Zur optimalen Durchmischung der Schmelze mit dem Oxid wird nun der Elektromotor 2 angeworfen, um das Drehrohr 1 in Rotation zu versetzen. Das Reaktionsgemisch wird nun etwa 20 min lang durchmischt. Die Endpunktskontrolle der Reaktion kann entweder auf Erfahrungswerten basieren oder auch mittels Messung und Auswertung des Temperaturprofils der Redoxreaktion erfolgen. Nach dem Erkalten der Schmelze wird überschüssiges  $\text{CaCl}_2$  durch Zugabe von Wasser in das Drehrohr 1 unter weiterer Rotation des Rohres gelöst. Zuletzt wird die Flanschverbindung 10 geöffnet und der Inhalt zur Weiterbehandlung in weitere Behälter übergeführt. Vorhandenes  $\text{CaO}$  wird mit verdünnter Mineralsäure, z.B. 0,01 n HCl, entfernt. Es bleibt ein feuchter Schlamm aus feinkörnigem metallischem Titan zurück, der bei Trocknung an der Luft zur Selbstentzündung neigt. Der Schlamm wird deshalb vorzugsweise im Vakuum getrocknet und unter Inertgas aufbewahrt.

### Patentansprüche

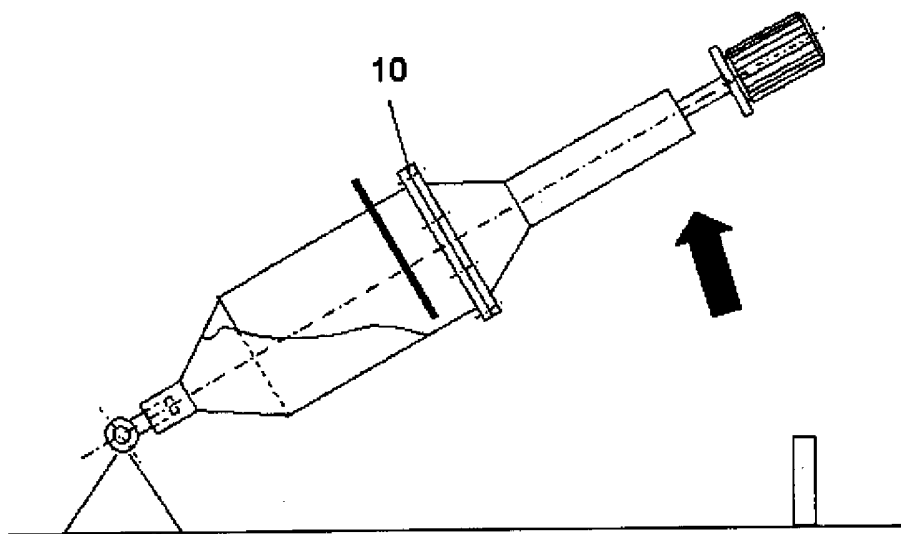
1. Verfahren zur Herstellung von Metallen aus ihren Oxiden durch Reduktion der Metalle in einer  $\text{CaCl}_2$ -Schmelze mit darin gelöstem metallischem Calcium als Reduktionsmittel, das in situ durch Elektrolyse des  $\text{CaCl}_2$  gebildet wird, **gekennzeichnet durch** folgende Verfahrensschritte:
  - a) Vorlegen von  $\text{CaCl}_2$  und zumindest eines zu reduzierenden Metalloxids unter Luftabschluss in räumlich voneinander getrennten Bereichen desselben Behälters,
  - b) Erhitzen und Schmelzen des  $\text{CaCl}_2$ ,
  - c) Elektrolyse des  $\text{CaCl}_2$  zur Bildung einer mittels Messung des Elektrolysestroms bestimmten, bezogen auf die Menge an zu reduzierendem Metalloxid stöchiometrischen Menge an metallischem Calcium und anschließende Unterbrechung der Stromzufuhr,
  - d) Lösen des metallischen Calciums durch Erhitzen des Gemischs aus  $\text{CaCl}_2$  und Calcium auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunkts von Calcium,
  - e) Verlagern des zumindest einen Metalloxids in die calciumhaltige  $\text{CaCl}_2$ -Schmelze und Reduktion eines oder mehrerer der im zumindest einen Metalloxid enthaltenen Metalle,
  - f) Entfernung von überschüssigem  $\text{CaCl}_2$  und bei der Reduktion gebildetem  $\text{CaO}$  durch Auflösung in Wasser bzw. wässriger Säure.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das zumindest eine Metalloxid und die  $\text{CaCl}_2$ -Schmelze in Schritt e) durchmischt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass das zumindest eine Metalloxid aus Oxiden von Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, In, Si, Ge, Sn, Ce, Nd und Th ausgewählt ist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass das zumindest eine Metalloxid aus Oxiden von Ti, Si, Th, V, Zr und Y ausgewählt ist.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass das zumindest eine Metalloxid aus Oxiden von Ti und Si ausgewählt ist.
6. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das bei der Elektrolyse des Calciums gebildete Chlor innerhalb oder außerhalb des Behälters eingefangen wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass das eingefangene Chlor zur Herstellung von frischem  $\text{CaCl}_2$  eingesetzt wird.
8. Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens zur Herstellung von Metallen aus ihren Oxiden durch Reduktion der Metalle wie in einem der Ansprüche 1 bis 7 definiert, umfassend einen Drehrohrofen (1), der mittels eines Motors (2) rotierbar ist und eine Reaktionszone sowie eine von der Reaktionszone räumlich getrennte Lagerzone (3) umfasst und dessen Innenwand zumindest in einem Teilbereich mit einer ersten Elektrode (4) versehen oder als solche ausgebildet ist, eine in die Reaktionszone ragende zweite Elektrode (5) sowie zumindest ein Mittel zum Verlagern von in der Lagerzone (3) enthaltenem Material in die Reaktionszone.
9. Vorrichtung nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Reaktionszone durch eine Vertiefung in der Wand des Drehrohrs (1) ausgebildet ist.
10. Vorrichtung nach Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Lagerzone (3) eine röhrenförmige Verlängerung des Drehrohrs (1) ist.
11. Vorrichtung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass die röhrenförmige Verlängerung symmetrisch um die Rotationsachse des Drehrohrs (1) verläuft.
12. Vorrichtung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass die röhrenförmige Verlängerung schräg zur Rotationsachse des Drehrohrs (1) verläuft.
13. Vorrichtung nach Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Lagerzone (3) eine oberhalb der Reaktionszone innerhalb des Drehrohrs (1) angeordnete Plattform ist.
14. Vorrichtung nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass das zumindest eine Verlagerungsmittel ein Antrieb (13) zum Rotieren der Plattform, unabhängig vom Drehrohr (1), um eine vertikale Achse ist.
15. Vorrichtung nach Anspruch 13 oder 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass das zumindest eine Verlagerungsmittel ein Schwenk- oder Kippmechanismus zum Verschwenken oder Kippen der Plattform um eine horizontale Achse ist.
16. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 15, **dadurch gekennzeichnet**, dass das zumindest eine Verlagerungsmittel eine Schwenkeinrichtung zum Verschwenken des Drehrohrofens (1) um eine horizontale Achse ist.
17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 16, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Motor (2) als das zumindest eine Verlagerungsmittel dient.
18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 17, **dadurch gekennzeichnet**, dass das zumindest eine Verlagerungsmittel ein Schieber oder Wischer ist.
19. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 18, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Drehrohrofen (1) mit einem Überdruckventil ausgestattet ist.

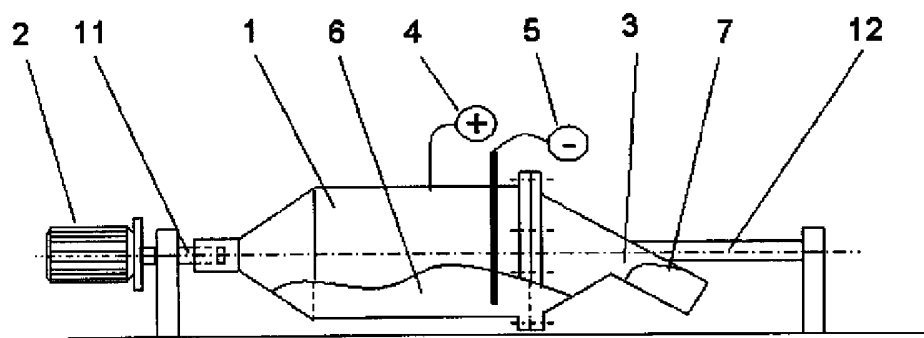
**Hierzu 5 Blatt Zeichnungen**



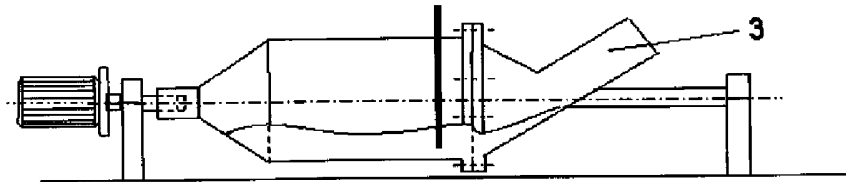
**Figur 1**



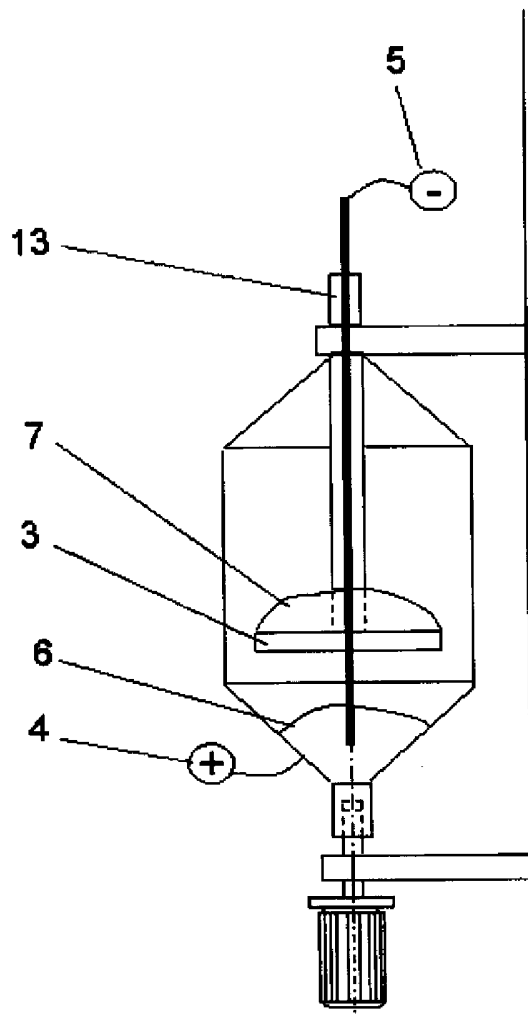
**Figur 2**



**Figur 3**



**Figur 4**



**Figur 5**