



(12)

# PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1796/95

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> : B22F 9/22  
B22F 9/20, 9/18

(22) Anmeldetag: 31.10.1995

(42) Beginn der Patentdauer: 15.10.1997

(45) Ausgabetag: 25. 5.1998

(56) Entgegenhaltungen:

DE 2122499C3 DE 1583912B WO 92/03581 DE 4127567  
DE 4214723A1 DD 286312 DD 48191 WO 93/02962  
US 3234007 US 4859236 DE 2716082 CH 441769

(73) Patentinhaber:

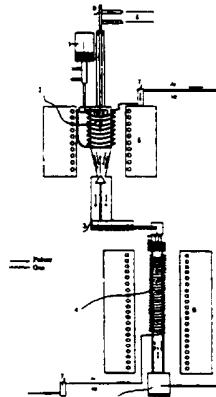
PLANSEE AKTIENGESELLSCHAFT  
A-6600 REUTTE, TIROL (AT).

(72) Erfinder:

KNERINGER GÜNTER DR.  
REUTTE, TIROL (AT).  
KÜCK WOLFGANG DR.  
REUTTE, TIROL (AT).  
RESCH JOACHIM DR.  
REUTTE, TIROL (AT).

## (54) VERFAHREN ZUR REDUKTION VON METALLVERBINDUNGEN

(57) Für die Technik der Pulvermetallurgie ist die Bereitstellung geeigneter Metallpulver bedeutsam. Bis heute werden Metallpulver, insbesondere der hochschmelzenden Metalle, nach sehr zeit- und damit kostenaufwendigen Verfahren durch Reduktion von Metallverbindungen hergestellt, z.B. durch Reduktion fester Metallverbindungen zu Metallpulver im Wirbelschicht- oder Durchstoßofen. Gemäß vorliegender Erfindung erfolgt die Reduktion von pulverförmigen Metallverbindungen unter Beibehaltung der festen Phase als kontinuierlicher Prozeß mittels Durchgang der Teilchen auf vorbestimmten Flugbahnen durch eine Reaktionskammer. Die Verfahrensdauer für den Prozeßablauf beträgt im Mittel 0,4 bis 60 s. Dabei laufen die Prozesse mit mindestens 90%iger Vollständigkeit ab.



B

AT 403 775

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur, eine oder mehrere Reaktionsschritte umfassenden chemischen Reduktion von pulverförmigen Metallverbindungen hochschmelzender Metalle, als dem zu reduzierenden Gut, zu Metallpulver oder zu vorbestimmten pulverförmigen Verbindungen niedrigerer Oxidationsstufe in einem temperierbaren Reaktionsraum.

- 5 Das Verfahren ist insbesondere geeignet zur Reduktion hochschmelzender Metalloxidpulver zu Metallpulver, z.B. die Reduktion von Wolframoxid zu W, oder auch von Molybdänoxid zu Mo.

Die Herstellung hochschmelzender Metalle und deren Weiterverarbeitung erfolgt bis zum heutigen Tage überwiegend auf pulvemetallurgischem Wege. Dabei hat die Qualität des Metallpulvers, insbesondere die Reinheit und die Kornstruktur, entscheidenden Einfluß auf die Qualität der daraus gefertigten pulvemetallurgischen Produkte.

10 Daher mißt der Fachmann den Fertigungsstufen der Metallgewinnung, die unmittelbar der Erzeugung des reinen Metallpulvers dienen, seit jeher hohe Bedeutung bei. Es handelt sich dabei vornehmlich um die ein- oder mehrstufige Reduktion von pulverförmigen Metalloxiden hochschmelzender Metalle, z.B.  $W_4O_{11}$  oder  $MoO_3$ , zum reinen metallischen Pulver.

15 Es ist daher bemerkenswert, daß seit Jahrzehnten und bis heute dem Grunde nach unverändert diese Oxide überwiegend in Durchstoßöfen reduziert werden. Dazu werden die Oxidpulver in einer dünnen Lage in tabletartige Keramik- oder Metallschiffchen eingestrichen und während mehrerer Stunden in einer festgelegten Taktfrequenz schrittweise durch einen Hochtemperatur-Durchstoßofen mit Zonen unterschiedlicher Temperatur und unterschiedlichen atmosphärischen Bedingungen geleitet (durchgestoßen). Dabei wird 20 in der Regel Wasserstoffgas als Reduktionsmittel eingesetzt. Die Durchlaufzeiten und damit die Reduktionszeiten liegen bei  $10^3$  -  $2 \times 10^4$  Sekunden. Der spezifische Durchsatz, gemessen als Tonne zu reduzierendes Gut pro  $m^3$  Volumen der Reaktionskammer und Stunde, liegt für Durchstoßöfen bei etwa 0,04.

25 Ein anderes vorbekanntes, aber in der Praxis weniger verwendetes Verfahren zur Reduzierung derartiger Metallverbindungen ist das sogenannte Drehrohrofenverfahren. Dabei bewegt sich die Schüttung des zu reduzierenden Gutes in einem aus der Horizontale leicht geneigten Drehrohrofen. Die Prozeßabläufe sind denen im Stoßofen vergleichbar. Entsprechend liegen hier die Ofenverweil- bzw. Reduktionszeiten ebenfalls im Bereich  $10^3$  -  $10^4$  Sekunden und der spezifische Durchsatz beträgt etwa 0,055 Tonnen pro Kubikmeter und Stunde.

30 Ein seit langem bekannter Nachteil der beiden genannten Verfahren ist die geringe spezifische Durchsatzmenge an zu reduzierendem Pulver, bezogen auf das benötigte Anlagenvolumen. Ursache für die geringen spezifischen Durchsatzmengen ist der beschränkte Zutritt des Reduktionsgases zur Pulveroberfläche des zu reduzierenden Gutes.

35 Zur Überwindung der genannten Nachteile von Drehofen und Stoßofen wurde vorgeschlagen, die Reduktion in einem Wirbelschichtofen vorzunehmen. Die zu reduzierende Metallverbindung wird nach diesem Verfahren als Pulverschüttung auf einem Metallrost in einer temperierten Reaktionskammer aufgebracht, wobei das Reduktionsgas, ggf. gemischt mit Trägergas, von unten durch das auf dem Rost befindliche, zu reduzierende Gut hindurchströmt, dabei das Gut aufwirbelt, in eine quasi-fluide Gas-Partikel-Phase bringt und in Kontakt mit demselben zu Metallpulver reduziert.

40 Doch auch nach diesem Verfahren beträgt die Verweilzeit des zu reduzierenden Gutes bis zur ausreichend homogenen Reduktion der Partikel  $10^2$  -  $10^4$  Sekunden lang in der Reaktionskammer. Entsprechend liegt der spezifische Durchsatz des zu reduzierenden Gutes allenfalls um 1 Zehnerpotenz über dem von Durchstoß- und Drehrohröfen.

45 Ursache für diese unbefriedigend lange Verweil- bzw. Reaktionszeit sind die teilweise Rückoxidation bereits reduzierter Teilchen in der Schüttung, sowie die unvermeidliche Herausbildung einzelner, zeitlich wechselnder "Kanäle" im Schüttgut, durch die das Gas hindurchströmt, während das Gut in zu diesen Kanälen benachbarten Zonen gar nicht oder nur unvollständig mit Reduktionsgas versorgt und reduziert werden.

50 Die Veröffentlichung A.V.Savin "On the practice and theory of reduction of tungsten oxides", Izvestiya Rossiskoi Akademii Nauk. Metally, No. 4, S. 22-26, 1993, englische Fassung erschienen unter der Publikations-Nr. ISSN: 0568-5303 1993 im Verlag Allerton Press. Inc., 150 Fifth Av., 10011 New York, USA, befaßt sich mit den metallurgischen Vorgängen und mit der Kinetik der Reduktion von Wolframoxid. Sie nennt in diesem Zusammenhang hilfsweise durchgeführte praktische Laborversuche zur Reduktion von Wolframoxidpulver. Dazu wurde loses Wolframoxidpulver über einen kleinen Trichter von oben in ein vertikales, auf  $1.200^\circ\text{C}$  erhitztes Rohr von 250-300 mm Länge eingelassen und durchlief dieses innerhalb 55 0,25 Sekunden im freien Fall. Im Rohr befand sich reduzierendes Gas, dessen von der Gasströmung ausgehender Einfluß auf die Durchlaufzeit des Pulvers durch das vertikale Rohr außer Acht bleiben konnte. Die Reduktion des Wolframoxides erfolgte mit mäßiger Reduktionsrate, so daß das Verfahren mit ein und demselben Pulver mehrfach wiederholt werden mußte, um Reaktionsdaten zu erhalten, die zur Abstützung

der Modelle über die einzelnen Reaktionsvorgänge brauchbar erschienen.

In einer alternativen Versuchsanordnung wurde ein Film von  $\text{WO}_3$  auf einen Draht aufgebracht, dieser in reduzierende Atmosphäre gebracht und mittels Stromdurchgangs etwa 1 Sekunde lang erhitzt, wodurch es zur dort nicht näher quantifizierten Reduktion des Oxides kam.

5 Die DE 21 22 499 C3 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Wolfram und Wolframkarbid in Pulverform mit dem erfindungsgemäßen Verfahrensmerkmal, trockenen Wasserstoff mit einem Taupunkt von nicht weniger als  $-35^\circ\text{C}$  für die Reaktionen von Wolframoxid zu verwenden. Als bevorzugte Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens ist die Reduzierung im rotierenden Drehofen genannt.

10 Die DE 15 83 912 B beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Metallpulvern, ausgehend von gasförmigen Metallhalogeniden, wobei in einem ersten Reaktionsschritt während 15 bis 60 Sekunden gezielt nur eine sehr unvollständige Reduktion gewünscht ist, um "größere Teilchengrößen herzustellen als nach dem bekannten Verfahren möglich". Die vollständige Umsetzung erfolgt in einem zweiten nachfolgenden Reaktionsschritt während vorzugsweise 15 Minuten bis 5 Stunden zum reinen Metallpulver.

15 Die WO 92/03581 beschreibt ein Verfahren zur Beibehaltung bzw. der Wiederherstellung der Fließfähigkeit der Pulverkomponenten in einem Fließbettreaktor. Dazu wird während eines Reduktionsprozesses Oxidationsmittel zugegeben um einen Teil des bereits reduzierten Stoffes zu reoxidieren.

Die DE 41 27 567 beschreibt ein Wirbelschichtverfahren zur Herstellung von Wolframpulver während vergleichsweise langer Reaktionszeiten.

20 Gemäß DD 286 312 wird Wolframfeinstpulver durch Reduktion von  $\text{WO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$  in flachen, ebenen Schüttungen, z.B. in Tiegeln im Durchstoßofen hergestellt.

Die DD 48 191 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von rieselfähigen Pulvern für Hartstoffe und Hartverbundwerkstoffe. Dabei handelt es sich um die Reduktion von Metalloxiden in flachen Graphitschiffchen in einem Durchschußen.

25 Die WO 93/02962 betrifft ein karbothermisches Reduktionsverfahren zur Herstellung von Nanophasen-WC-Kobalt-Pulver. Der aus mehreren Teilschritten bestehende Prozeß beginnt mit der Lösungsbildung von Vorprodukten und der Wiederauskondensierung der Pulver mittels Sprühtröcknung. Die Pulverreduktion ist somit nicht durchgehend eine Festkörpergasreaktion.

30 Die US 3 234 007 betrifft die Reduktion von Wolfram-Hexafluorid zu Wolframteilchen bei einer erfindungsgemäß spezifizierten Kornstruktur. Die genannten Verfahrensparameter und Fertigungszeiten beinhalten keine Merkmale entsprechend der vorliegenden Erfindung.

Die US 4 859 236 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Molybdän-Ruthenium-Metallpulver in einem mehrstufigen Prozeß, beginnend mit einem Inlösungbringen gester oxidischer Vorprodukte.

35 Die DE OS 27 16 082 betrifft ein Verfahren zur thermischen Behandlung von Feststoffen. Der Prozeß betrifft die Ausbildung von flüssigen und gasförmigen Reaktionsprodukten aus anfänglich als Feststoffe vorliegenden Phasen.

Die CH 441 769 betrifft ein Verfahren zur Reduktion von Metallverbindungen zum pulverförmigen Metall mittels Verwendung fester organischer Reduktionsmittel unter vollständigem Verzehr dieser Mittel. Es wird die Durchführung der Reduktion im Durchstoßofen während üblich langer Reduktionszeiten beschrieben.

40 Die DE 42 14 723 A1 betrifft ein feinteiliges Metallpulver von 1 bis 100 Nanometer Partikelgröße, welches erfindungsgemäß zu weniger als 1 % der Einzelpartikel eine Abweichung von mehr als 40 % und für kein Einzelpartikel eine Abweichung von mehr als 60 % von der mittleren Korngröße aufweist. Die dazu angewandten und in der Beschreibung genannten Verfahren beschreiben durchwegs Reaktionen im rein gasförmigen Zustand bei anschließendem Auskondensieren der Reaktionsprodukte.

45 Die US 5 380 688 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Karbiden, Mischkarbiden und daraus resultierende Materialien in Submikronkorngröße nach dem sogenannten "Entraining" Verfahren, dort entsprechend einzelner unverzichtbarer Merkmale, z.B. die alleinige Festkörperreaktion der Vormaterialien auszuschließen ist, die Teilchenbewegung im Reaktionsraum ausschließlich laminar ist und eine weitgehend vollständige Reaktion je Reaktionsschritt innerhalb vergleichsweise langer Durchlaufzeiten erfolgt.

50 In der Fachwelt hat sich der Begriff "Zyklon" für eine, der Wirbelschichtkammer äußerlich ähnliche Reaktionskammer zur Durchführung chemischer Stoffreaktionen herausgebildet. Im Unterschied zum Verfahrensablauf in einer Wirbelschichtkammer werden im Zyklon die für eine Reaktion vorgesehenen festen, gasförmigen, vereinzelt auch flüssigen Stoffe, einzeln oder gemeinsam, vielfach vorgemischt und verwirbelt, kontinuierlich in den oberen Bereich der Reaktionskammer mit im ganzen vertikalen Stoffdurchsatz eingeleitet, bzw. in einer vorgegebenen Richtung eingeblasen. Die derart eingebrachten Stoffe bewegen sich unter 55 Wirkung der Gravitations- und der Fliehkraft, sowie entsprechend der Strömungsverhältnisse der Gase im Reaktionsraum. Sie reagieren in der gewünschten Art und Weise und treten, überwiegend am dem Einlaß gegenüberliegenden Ende des Reaktionsraumes, als feste, flüssige oder gasförmige Endstoffe aus der Kammer aus. Gasförmige Endprodukte werden je nach den Strömungsverhältnissen, fallweise am oberen

Ende des Reaktionsraumes, ausgelassen.

Allen zyklonartigen Reaktionskammern gemeinsam ist das Entstehen eines Strömungsfeldes des Reaktionsgutes mit axialen, radialen und hohen tangentialen Geschwindigkeiten. In der Regel treten sehr hohe Relativgeschwindigkeiten zwischen Feststoff und Gas auf. Hohe Geschwindigkeits-Gradienten erzeugen hohe Turbulenz-Intensitäten und bewirken damit hohe Wärme- und Stoffaustauschzahlen.

Derartige Zyklon-Reaktoren finden Verwendung bei der Pyrolyse von Sägespänen: J. Lede, F. Verzaro, B. Antoine, J. Villermaux, "Flash Pyrolysis of Wood in a Cyclone Reactor", Chem. Eng. Proc. 20 (1986), Seiten 309-317; J. Cousins, W. Robinson, "Gasification of Sawdust in an air blown cyclone Gasifier", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 24 (1985), Seiten 1281-1287; oder auch bei der Schlackenverbrennung sowie der Verbrennung von Schlammrückständen: T. Murakami et al, "Characteristics of Melting Process for Sewage Sludge", Wat. Sci. Tech. 23 (1991), Seiten 2019-2028.

Zyklen sind schließlich auch für exotherme metallurgische Prozesse, z.B. für das Erschmelzen von Kupfer-, Blei- und zinkhaltigen Kupferkonzentraten vorbeschrieben (DE 33 41 154 A1; A. Lange, "Das Schwebeschmelzen und andere leistungsintensive Prozesse, Erzmetall 13 (1960), Seiten 151-159).

Allen bisher in Zyklen durchgeführten metallurgischen Prozessen ist jedoch gemeinsam, daß die Reaktionsstoffe als Gas- und Feststoffpartikel in den Zyklon eingebracht werden und die reduzierten Metalle den Zyklon schmelzflüssig verlassen, das heißt, am unteren Ausgang der Reaktionskammer in einem Absetzofen als Schmelze gesammelt werden.

Die Form und chemische Beschaffenheit aller an der Reaktion beteiligten Stoffe sind bestimmt für die innerhalb weiter Grenzen tatsächlich erprobten konstruktiven Ausgestaltungen und die im Zyklon praktisch angewandten Verfahrensparameter.

Entsprechend dem US-Patent 4 555 387 wird zur Herstellung von Molybdäntrioxid  $\text{MoO}_3$  aus einer Molybdänsulfid enthaltenden Schlacke für einen Verfahrensteilschritt ein Reaktionsraum angewendet, der einem Zyklon insofern entspricht, als pulverförmiges Molybdänsulfid gemeinsam mit einem Reaktionsgas von oben in eine Reaktionskammer eingelassen werden und diese auf einer vorbestimmten Flugbahn durchlaufen. Im einzelnen werden Molybdändisulfid enthaltende Schlacke in Partikelform gemeinsam mit Sauerstoff als Reaktionsgas und mit weiteren Trägergasen in die Reaktionskammer eingelassen und dort in der sogenannten Flammenfront auf Reaktionstemperatur gebracht. Die den Reaktionsraum verlassenden Endprodukte sind flüchtiges Molybdäntrioxid, flüssige Schlacke und Restgase.

Aufgabe des Verfahrens nach vorliegender Erfindung ist die chemische Reduktion pulverförmiger Metallverbindungen, insbesondere auch der hochschmelzenden Metalle, als Feststoff-Gas-Reaktion zu pulverförmigen Endprodukten, insbesondere zu Metallpulver mit dem Ziel, die Reduktionszeiten in Reaktionskammern gegenüber dem bisher technisch realisierten Stand der Technik wesentlich zu verringern, in deren Folge die spezifischen Durchsatzzahlen (reduzierte Masse pro Zeiteinheit und Volumeneinheit dazu benötigter Reduktionsanlagen) wesentlich zu erhöhen und damit die Wirtschaftlichkeit dieser, für die pulvemetallurgische Fertigung hochschmelzender Metalle unverzichtbaren Verfahrensstufe zu steigern. Die Qualität der nach dem Verfahren hergestellten Pulver sollte dem nach bekannten Verfahren erzielbaren Standard in etwa entsprechen oder diesen übertreffen; das betrifft insbesondere auch die Pulverkornstruktur. Das Verfahren soll bedarfsweise die Möglichkeit einschließen, mehrere, nacheinander ablaufende Reaktionsschritte der Reduktion, die bisher aus Qualitäts- oder Wirtschaftlichkeitsgründen in zwei oder mehreren räumlich und/oder zeitlich getrennten Abläufen erfolgten, in einem Reaktionsraum nach- und/oder nebeneinander ablaufen zu lassen.

Die Aufgabe wird entsprechend dem Verfahren nach Anspruch 1 gelöst.

Reaktionskammern zur Durchführung des erfinderischen Verfahrens lassen sich unter dem bereits weiter vorne beschriebenen, dem Fachmann als Zyklon geläufigen Begriff zusammenfassen. Den Verfahrenabläufen in Zyklen gemeinsam ist danach die Bewegung des zu reduzierenden Gutes und der am Verfahren beteiligten Gase auf definierten Flugbahnen in der Kammer.

Die Kammern weisen vorzugsweise rotationssymmetrische Form mit in etwa vertikaler Rotationsachse auf. Beispielsweise hat die Kammer Zylinderform, die sich nach unten wahlweise in Form eines Kegelstumpfes fortsetzt. Denkbar sind auch Kammerformen, ähnlich einem Trocknungs-Fön bzw. einem Schneckengehäuse.

Das gemäß Erfindung in Pulverform vorliegende, zu reduzierende Gut kann ein Metalloxid sein; z.B.  $\text{WO}_3$ , und wird wie dieses in einer einstufigen Reaktion zum Metallpulver reduziert.

Andere Metallverbindungen werden gemäß dem praktisch erprobten Stand der Technik über zwei oder mehr Reaktionsstufen zu Metallpulver reduziert. In diesen Fällen wird das Gut alternativ in einem ersten Zyklon unter entsprechenden Reaktionsbedingungen auf eine erste Reduktionsstufe und in einem zweiten und ggf. einem weiteren auf andere Reaktionsbedingungen adaptierten Zyklon zum Metallpulver reduziert.

Als weitere Alternative besteht die Möglichkeit, in einem einzigen Zyklon Zonen unterschiedlicher Reduk-

tionsbedingungen zu schaffen, sodaß in einer ersten, vom zu reduzierenden Gut zu durchlaufenden Zone, eine erste Stufe der Reduktion und in einer anschließend zu durchlaufenden Zone die weitere Reduktion zu Metallpulver erfolgt.

Der Prozeß kann zur Steigerung des Reinheitsgrades des gewünschten Endproduktes in Pulverform ein-  
5 oder mehrmalig wiederholt werden.

Der Begriff "chemische Reduktion" ist in vorliegender Erfindung nicht auf die Umwandlung von Metalloxiden höherer Oxidationsstufe zu Oxiden niedriger Oxidationsstufe beschränkt. Der Begriff "chemische Reduktion" schließt entsprechend einer erweiterten Definition jede Reaktion mit ein, bei der zumindest eines der Atome oder Ionen des zu reduzierenden Stoffes seine Oxidationszahl erniedrigt. Entsprechend  
10 können die pulverförmigen Metallverbindungen gemäß Erfindung auch in Form von Karbiden, Nitriden, Halogeniden, festen Säuren oder Metallaten, beispielsweise Ammoniumparawolframat vorliegen.

Vorbedingung für die erfundungsgemäß kurze Verfahrensdauer bei gleichzeitiger Erreichung der ausreichend vollständigen Reduktion ist, wie schon bisher, die Verwendung von Pulvern möglichst kleiner, noch wirtschaftlich herstellbarer Teilchengrößen als dem zu reduzierenden Gut. Üblich sind Korngrößen zwischen  
15 0,1 und 10 µm.

Neben der Korngröße und Korngrößenverteilung des zu reduzierenden Gutes haben Temperatur, Strömung, Verwirbelungsgrad der Stoffe, und schließlich die geometrische Konstruktion des Reaktionsraumes selbst einen entscheidenden Einfluß auf das Verfahren und die Qualität des reduzierten Gutes. Die Optimierung dieser Parameter auf das jeweils im einzelnen angestrebte Ergebnis liegt dabei im Können des  
20 Fachmannes.

Wichtige Ausgestaltungsmerkmale des Verfahrens sind in den Unteransprüchen beschrieben.

Ein wesentlicher Vorteil des erforderlichen Verfahrens liegt in den tatsächlich erreichbaren, kurzen Verfahrens- bzw. Verweilzeiten im Reaktionsraum von 0,4 bis 60 Sekunden. Dadurch wird ein bisher nicht für möglich gehaltener spezifischer Durchsatz für das zu reduzierende Gut erreicht. Die praktisch erreichte  
25 Durchsatzzahl liegt bei 1 Tonne pro Kubikmeter Reaktionsraum und Stunde und darüber. Dieses Ergebnis war für den Fachmann nicht vorhersehbar.

Bei den bekannten Reduktionsverfahren, z.B. für hochschmelzende Metallverbindungen, ist prozeßbestimmender Schritt für die insgesamt benötigte Reduktionszeit die Wanderungs- bzw. Zutrittsgeschwindigkeit der reduzierenden Gase zur Kornoberfläche der als Schüttgut vorliegenden Pulver, sowie der Abtransport von Reaktionsgasen weg von der Pulveroberfläche. Der Fachmann konnte daher aus jenen Verfahren keinerlei verwertbare Kenntnisse erlangen, die auf eine technisch nutzbare Reduzierung gemäß Erfindung im Zeitraum von Sekunden schließen ließ. Er mußte aufgrund der vorliegenden Erfahrungen vielmehr von weit höheren Reaktionszeiten ausgehen.

Reaktion im Zyklon bedeutet systembedingt, die Verweilzeiten der Reaktionsstoffe in den Kammern  
35 liegen im Sekundenbereich. Dementsprechend beschränken sich die bekannten, bisher im Zyklon im technischen Maßstab durchgeführten Verfahren auf Reaktionen, bei denen die entstehenden Reaktionsprodukte wegen entsprechend hoher Reaktionstemperatur als gasförmige Stoffe vorliegen, das heißt soweit feste Stoffe als zu reduzierendes Gut verarbeitet werden, sich diese verflüchtigen.

Die vollständige chemische Umsetzung eines Pulverteilchens in einer Feststoff-Gasreaktion unter Beibehaltung der festen Phase bedeutet aber ebenso systembedingt vergleichsweise lange Reaktionszeiten.  
40

Das mußte den Fachmann eher abhalten, im vorgenannten Fall auf ein Zyklon-Verfahren zurückzugreifen. Für das Verfahren gemäß vorliegender Erfindung die jeweils geeigneten Prozeßparameter im Zyklon einzustellen, liegt aber im Rahmen handwerklicher Maßnahmen.

Ein für das erforderliche Verfahren bedeutsamer und in diesem Ausmaß unerwarteter Vorteil besteht  
45 darin, daß innerhalb eines Pulverkernes (innen, außen) während des Reduktionsvorganges unterschiedliche Phasen-Zwischenzustände auftreten, die das Korn zerplatzen lassen, die Pulveroberfläche vergrößern und damit dem reduzierenden Gas im Zyklon auf der Partikel-Flugstrecke eine kontinuierlich und rasch größer werdende Reduktions-Angriffsfläche bieten.

Der Fachmann durfte davon ausgehen, daß während der Bewegung des zu reduzierenden Gutes durch  
50 den Reaktionsraum ein Wärmeaustausch zwischen der Zyklon-Reaktionswand, dem Gas und dem pulverförmigem Gut stattfinden wird. Der tatsächlich erzielbare hohe Wärmeübergang war indes überraschend und stellte einen weiteren unerwarteten Vorteil für das Erreichen der unverzichtbaren Zielvorgabe einer weitgehend vollständigen Reduktion der Pulverteilchen im festen Zustand innerhalb der verfahrensbedingten kurzen Verweilzeiten im Reaktionsraum dar.

Neben den wirtschaftlichen Vorteilen nach dem erforderlichen Verfahren ergibt sich auch eine Qualitätsverbesserung für das danach erzielte Endprodukt. Metallpulver, gefertigt nach den heute üblicherweise verwendeten Metalloxidpulver-Reduktionsverfahren, beispielsweise im Durchstoßofen und bei den dort gegebenen Reaktionsbedingungen, weisen eine merkliche Kornvergrößerung gegenüber der ursprünglichen

Pulverkörnung auf. Bei dem erforderlichen Verfahren erfolgt sogar eine bedeutsame Partikelverkleinerung, wie oben ausgeführt.

Gemäß einer bevorzugten Ausführung des erforderlichen Verfahrens wird das zu reduzierende Gut zunächst in eine erste Zone einer Reaktionskammer eingebracht, in der hohe Absolut- und hohe Relativgeschwindigkeiten für die gasförmigen und festen Pulverkomponenten zueinander bestehen. Entsprechend wird in diese Zone die Austauschgeschwindigkeit bzw. die Austauschhäufigkeit der Reaktanten an der Oberfläche des zu reduzierenden Pulvers hoch sein. Mittels entsprechender Steuerung der Gasströme sowie der Zu- und Abfuhr von Reaktionsgasen lässt sich in einer anschließenden Zone der Reaktionskammer eine nur vergleichsweise geringe Geschwindigkeit des zu reduzierenden Pulvers einstellen. Damit kommt es zu einer erwünschten höheren Restverweilzeit des zu reduzierenden Gutes in der Kammer. Denn während in der Anfangsphase der Reduktion der reduzierte Anteil im Pulverkorn vergleichsweise rasch wächst und damit ein hoher Sauerstoffaustausch über die Teilchenoberfläche stattfindet, so ist die weitere Reduktion bei schon weit fortgeschritten Umsetzung naturgemäß verringert. Das zu reduzierende Gut befindet sich in einer Art Staurohr. Damit lassen sich selbst weitgehend reduzierte Pulver nach der Technik des erforderlichen Verfahrens in eine Phase mit sehr hohem Reduktionsanteil von beispielsweise 99 % und besser überführen.

#### Beispiel 1

Wolframoxid blau,  $W_4O_{11}$ , wird in einem zweistufigen, kontinuierlichen Prozeß in zwei aufeinanderfolgenden Reaktionskammern, beide vom Typ her Zyklon, gemäß dem Prinzipbild da Figur reduziert. Dabei erfolgt bereits in der ersten Prozeßstufe eine Reaktion von mehr als 90 % des zu reduzierenden Gutes zu Wolfram-Metallpulver. Die auf diese Weise bei wirtschaftlicher Prozeßführung erzielbare Pulver-Reinheit, üblicherweise charakterisiert durch den Restsauerstoff-Gehalt im Metallpulver, reicht indes für viele Anwendungen der Pulvermetallurgie nicht aus. Dementsprechend wird in einem nachgeschalteten Schritt der Prozeß wiederholt, allerdings in Anpassung an die geänderten Reaktionsbedingungen (wenig Restsauerstoff) bei teilweise geänderten Prozeßparametern.

In der ersten Prozeßstufe werden  $W_4O_{11}$ , als das zu reduzierende Gut, und Reaktions/Inert-Gasmisch beim gemeinsamen Einlaß in die Reaktionskammer intensiv vermischt und durchlaufen die Kammer auf vorgegebenen Bahnen in einer turbulenten Strömung. Im Unterschied dazu werden in der zweiten Prozeßstufe das Reaktionsgas und das aus dem ersten Prozeß erhaltene Pulver getrennt derart in die Reaktionskammer eingelassen, daß Pulver und Gas die Kammer in laminarer Strömung von oben nach unten durchlaufen.

Im einzelnen wird in der ersten Prozeßstufe pulverförmiges  $W_4O_{11}$  über eine Einspeisevorrichtung (1) gemeinsam mit einem vorgewärmten Gemisch aus  $H_2$  und Argon in den Kopfteil einer zur Fallrichtung etwa rotationssymmetrischen Reaktionskammer (2) eingeblasen. Das Reaktions/Inert-Gasmisch wird mittels eines Flußmeters (7) dosiert. Die Reaktionskammer besitzt eine Heizeinrichtung (6). Das pulverförmige Reaktionsprodukt verläßt die Kammer am unteren Ende, fällt in einen Vorratsraum mit Förderschnecke (3) und wird über diese in die zweite Reaktionskammer (4) mit Heizeinrichtung (6) eingeleitet. Das Abgas (8),  $H_2$ ;  $H_2O$  und Inertgas, verlassen die erste Kammer an ihrem Kopfteil. In der zweiten Prozeßstufe treten sowohl das reagierte Gut, das ist hochreines Wolframpulver, als auch die Abgase, am unteren Ende der senkrecht ausgerichteten rohrförmigen Kammer aus. Das Wolframpulver wird in einem Behälter (5) gesammelt.

Die Temperatursteuerung des gesamten zweistufigen Prozesses erfolgt mittels eines Thermoelementes (9) am Abgasauslaß der ersten Reaktionskammer.

Die Prozeßparameter der ersten Stufe sind

- Pulvermenge des zu reduzierenden Gutes  $W_4O_{11}$  blau 700 g/h
- Reduktionsgas, einschließlich Inertgas-Anteil 6000 l/h,
- Zyklon-Kammertemperatur 1100 °C
- mittlere Verweilzeit des zu reduzierenden Pulvers in der ersten Kammer 5 s
- Reduktionsrate 95 %, Sauerstoff-Restgehalt des reduzierten Gutes 9980 µg/g.

Die Prozeßparameter der zweiten Stufe sind

- Pulverdurchsatzmenge 370 g/h
- Gasmenge als Gemisch aus Reduktionsgas  $H_2$  und Inertgas 4000 l/h
- Zyklon-Temperatur 1100 °C
- Sauerstoff-Restgehalt des reduzierten Wolframpulvers 780 µg/g = 99,6% W
- mittlere Durchlaufzeit des zu reduzierenden Gutes in der zweiten Kammer 7,5 s.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur eine oder mehrere Reaktionsstufen umfassenden chemischen Reduktion von pulverförmigen Metallverbindungen, als dem zu reduzierenden Gut, zu Metallpulver oder zu vorbestimmten pulverförmigen Verbindungen niedrigerer Oxidationsstufe, in einer temperierbaren Reaktionskammer mit Ein- und Auslaßöffnungen für das zu reduzierende Gut, für das gasförmige reduzierende Medium und wahlweise für Trägergas,  
**dadurch gekennzeichnet**,  
 daß das zu reduzierende, pulverförmige Gut kontinuierlich in die Kammer eingebracht wird, diese unter Ablauf thermochemischer Reaktionen und unter Beibehaltung der festen Phase auf vorbestimmten Flugbahnen mit axialen, radialen und zur Kammerwand hohen tangentialem Strömungsgeschwindigkeiten im Mittel während 0,4 bis 60 s durchläuft, wobei die Flugbahnen des zu reduzierenden Gutes über dessen Flugrichtung und Geschwindigkeit beim Einlaß und/oder mittels der Strömungsparameter des Gases beim Einlaß vorbestimmt wird und daß dabei das Gut mit mindestens 90%iger Vollständigkeit in den vorbestimmten pulverförmigen Reaktionszustand überführt wird.
2. Verfahren zur chemischen Reduktion pulverförmiger Metallverbindungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß in der Reaktionskammer hohe Relativgeschwindigkeiten zwischen Feststoff und Gas auftreten.
3. Verfahren zur chemischen Reduktion pulverförmiger Metallverbindungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Temperierung der Reaktionskammer mittels Aufheizung/Kühlung der Kammerwand von außen erfolgt.
4. Verfahren zur Reduzierung pulverförmiger Metallverbindungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Temperierung der Reaktionskammer mittels Aufheizen/Abkühlen eines oder mehrerer Stoffe vor dem Einlaß in die Reaktionskammer erfolgt.
5. Verfahren zur Reduzierung pulverförmiger Metallverbindungen nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Flugbahn des zu reduzierenden Gutes und die Strömung des Gases mittels rotationssymmetrischer Ausgestaltung der Reaktionskammer bezüglich einer vertikalen Rotationsachse vorgegeben werden.
6. Verfahren zur Reduzierung pulverförmiger Metallverbindungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das eingebrachte Gut in der Reaktionskammer nacheinander einzelne Zonen unterschiedlicher Temperatur und/oder Gasströmungsparameter und/oder Reduktionsmedien und/oder Träergase durchläuft.
7. Verfahren zur Reduzierung pulverförmiger Metallverbindungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als zu reduzierendes Gut Metallverbindungen hochschmelzender Metalle verwendet werden.
8. Verfahren zur Reduzierung pulverförmiger Metallverbindungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als zu reduzierendes Gut Molybdänoxid-Pulver ( $MoO_2$ ) und als reduzierendes Medium  $H_2$ -Gas verwendet werden.
9. Verfahren zur Reduzierung pulverförmiger Metallverbindungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als zu reduzierendes Gut Wolframblauoxid-Pulver ( $W_4O_{11}$ ) und als reduzierendes Medium  $H_2$ -Gas verwendet werden.
10. Verfahren zur Reduzierung pulverförmiger Metallverbindungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die mittlere Verweilzeit des zu reduzierenden Gutes in der Reaktionskammer zwischen 0,4 und 30 s liegt.
11. Verfahren zur Reduzierung pulverförmiger Metallverbindungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die mittlere Verweilzeit des zu reduzierenden Gutes in der Reaktionskammer zwischen 0,4 und 10 s liegt.

**AT 403 775 B**

12. Verfahren zur Reduzierung pulverförmiger Metallverbindungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der vorbestimmte pulverförmige Reaktionszustand mit mindestens 99%iger Vollständigkeit erreicht wird.
- 5    13. Verfahren zur Reduzierung pulverförmiger Metallverbindungen nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß das zu reduzierende Gut in Wolfram-Metallpulver mit einem Sauerstoff-Restgehalt kleiner 1000 ppm überführt wird.
- 10    14. Verfahren zur Reduzierung pulverförmiger Metallverbindungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß Mischungen von Verbindungen verschiedener Metalle gleichzeitig reduziert werden.

Hiezu 1 Blatt Zeichnungen

15

20

25

30

35

40

45

50

55

FIGUR

