

**NORGE**



**STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN**

## Utlegningskrift nr. 121425

Int. Cl. C 22 b 5/04 Kl. 40a-5/04

Patentsøknad nr. 169.126 Inngitt 21.VII 1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 22.II 1971

Prioritet begjært fra: 23.VII-66 Japan,  
nr. 48415/66 og 48416/66

---

Hiroshi Ishizuka,  
19-2, Ebara 6-chome, Shinagawa-ku, Tokyo, Japan.

Oppfinner: Søkeren.

Fullmektig: Siv.ing. Erling Quande.

Innretning for reduksjon av klorider.

Foreliggende oppfinnelse angår en innretning for fremstilling av metallisk titan, zirkonium, hafnium, niob og tantal ved reduksjon av flyktige klorider av disse metaller i damp- eller væskefase med metalliske reduksjonsmidler, dvs. ved reduksjon av titantetraklorid, zirkoniumtetraklorid, hafniumtetraklorid, niobpentaklorid og tantalpentaklorid med magnesium eller natrium.

Nylige fremskritt innen metallurgien har gjort det mulig å fremstille metaller såsom titan, zirkonium, hafnium, columbium, tantal, osv., i industriell målestokk mens det tidligere var ansett å være umulig å renfremstille disse metaller. De fleste av disse metaller har hittil vært fremstilt ved at man først har dannet deres flyktige halogenider og deretter redusert halogenidene med et metallisk reduksjonsmiddel, f.eks. magnesium eller natrium. Eksem-

Kfr. kl. 40a-53/00

pelvis har man hittil fremstilt metallisk titan og metallisk zirkonium etter den såkalte krollmetode, i henhold til hvilken kloridene av metallene reduseres med magnesium.

En konvensjonell anordning for reduksjon av metallklorider som har sublimeringsegenskaper er vist i den vedlagte, formelle tegning, fig. 5, hvor

- 1,2: spirallignende bærer
- 3: gassventil
- 4,5: varmeelement
- 6: kolbe
- 7: deksel
- 8: smeltedigel
- 9: reduksjonsmiddel (Mg eller Na)
- 10: biprodukter (magnesiumklorid eller natriumklorid)
- 11: redusert metall fra smeltedigel 8
- 12: råmaterial-kloridet.

Overgangsmetall-kloridet 12, som er avleiret til den spirallignende bærer, fordampes ved hjelp av varmeelementene 4,5. Dampen går inn i smeltedigelen 8 gjennom åpningen og reagerer med smeltet reaksjonsmiddel 9 og danner metall 11 og biprodukter 10.

Den konvensjonelle anordning har følgende ulemper:

1. Det fordampede overgangsmetall-klorid reagerer med reduksjonsmidlet hovedsakelig ved de perifere deler av smeltedigelen slik at det utreduserte metall avleires på den indre vegg til smeltedigelen.
2. Det er mulighet for at det utreduserte metall kan reagere med materiale i den indre vegg til smeltedigelen på grunn av den varme som utvikles når reaksjonshastigheten er stor.
3. Reaksjonshastigheten må derfor holdes relativt lav.
4. Det er umulig å modifisere anordningen til bruk ved halv-kontinuerlig drift.
5. Effektivitet og utbytte er lavt.

Fra tysk utlegningsskrift DAS 1.084.923 er det kjent å fremstille metallisk titan fra titantetraklorid, som foreligger i væskeform.

Ved denne fremgangsmåte blir raffineringsreaksjonen utelukkende utført innen raffineringskammeret, og den øvige del av an-

ordningen har ingen direkte forbindelse med metallproduksjonsreaksjonen.

Det er i denne anordning ikke utviklet noen ovn og midtre sylinder eller tilsvarende anordninger til bruk for bi-produkter og smeltet metallisk reduksjonsmiddel.

Den øvre del av anordningen benyttes som et kar i hvilket den indre sylinder, som er mottaker av det reduserte metalliske titan, kan beveges og gå i stilling.

Den beskrevne fremgangsmåte og dertil hørende anordning har følgende ulemper:

Det er nødvendig å opprettholde en lufttett atmosfære i både øvre og nedre deler ved montering av spesielle utvekslingsanordninger for hver utvekslingsoperasjon av indre sylinder, og ved å stenge nevnte sylinder etter løfting av indre sylinder.

Det er svært vanskelig å modifisere den beskrevne anordning slik at denne blir egnet til å redusere zirkonium og lignende metall som er i fast tilstand ved romtemperatur og som har sublimeringssegenskaper, og modifikasjon vil være umulig når anordningen er konstruert for halvkontinuerlig drift.

Det er et mål med den foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe en ny innretning for reduksjon av flyktige klorider, som ikke er beheftet med de ovennevnte ulemper.

Det er ytterligere et mål med oppfinnelsen å tilveiebringe en innretning for fremstilling av yderst rene metaller ved samtidig reduksjon og raffinering av de tilsvarende flyktige klorider, likeledes under overvinnelse av de ovennevnte mangler og ulemper.

Det henvises nu til de vedføyede tegninger, hvor

fig. 1 er et forenklet vertikalsnitt gjennom en utførelsesform av reduksjonsinnretningen ifølge oppfinnelsen,

fig. 2 viser et diagramatisk, vertikalt snitt gjennom en innretning som muliggjør halvkontinuerlig drift av reduksjonsinnretningen vist i fig. 1,

fig. 3 er et snitt av samme art som fig. 1, som viser en innretning for samtidig reduksjon og raffinering, og

fig. 4 er et snitt av samme art som fig. 2, og viser en innretning som muliggjør en halvkontinuerlig drift av innretningen

vist i fig. 3.

De samme deler er betegnet med samme henvisningstall eller symboler i de forskjellige figurer.

I fig. 1 er en reduksjonsinnretning 10 ifølge oppfinnelsen forsynt med en ytre sylindrisk beholder 12 med en avtagbar bunnplate 14. Den ytre sylindriske beholder 12 er således anordnet at den kan oppvarmes i en varmeovn 28. I den ytre beholder 12 er det anordnet en midtre sylindrisk beholder 16 og en indre sylindrisk beholder 22, idet det er sørget for små mellomrom mellom beholderne. Den midtre beholder 16 tjener som beholder for et metallisk reduksjonsmiddel, såsom magnesium eller natrium, sammen med biprodukter fra reduksjonsreaksjonen mellom det metalliske reduksjonsmiddel og det som utgangsmateriale anvendte klorid, såsom magnesiumklorid eller natriumklorid, og den øvre ende av den midtre beholder 16 er åpen mot det indre rom av den ytre beholder. Den indre beholder 22 er forsynt med en gjennomhullet bæreplate 24 som er festet i dens nedre ende og tjener til å holde reaksjonsproduktet oppe, og den øvre ende av den indre beholder er adskilt fra innsiden av den ytre beholder 12 ved hjelp av deksel 26. Et rør 30 som stikker opp fra dekselet 26, er i den øvre ende, ved hjelp av flenser, festet avtagbart til tilførselssystemet for det flyktige klorid og til den øvre ende av et tilførselsrør 32. Den øvre ende av den midtre sylindriske beholder 16 støter an mot en flens på den indre sylindriske beholders deksel 26 når den midtre sylindriske beholder 16 heves ved hjelp av en stempelinnretning 42. Den indre beholder 22 hviler således ved hjelp av dekselets flens på den midtre beholder.

Den indre beholder 22, som utgjør reaksjonskammeret, er forsynt med røret 30 som stikker opp fra dekselet 26, og tilførselsrøret 32 for tilføring av det flyktige metallklorid er anordnet inne i røret 30. Råmaterialet bestående av flyktig metallklorid tilføres således fra en kilde for råmateriale (ikke vist) til den indre beholder 22 ved hjelp av en pumpe  $P_1$  gjennom et rør 38, en ventil 34, som er anordnet på toppen av ovennevnte tilførselsrør 32 og åpnes ved hjelp av en manøvreringsinnretning 36, og tilførselsrøret.

I denne spesielle utførelsesform av innretningen ifølge oppfinnelsen er det anordnet en åpning 18 i den midtre beholders 16 bunn, hvilken åpning 18 kan åpnes og lukkes ved hjelp av en man-

øvreringsinnretning som er anordnet på utsiden av apparatet. Åpningen 18 er anordnet for å kunne ta ut uønskede forurensninger, f.eks. biprodukter, gjenværende metallisk reduksjonsmiddel og uomsett klorid, før det erholdte produkt underkastes vakuumdestillasjon. Den indre beholder 16 er festet til den ytre beholders bunnplate 14 ved hjelp av et mellomledd 40, og bunnplaten 14 er i sin tur montert på en stempelinnretning 42. Derved kan bunnen av den ytre beholder 12 åpnes ved at man manøvrerer stempelinnretningen, slik at reaksjonsproduktet kan tas ut og reduksjonsmiddel kan tilføres.

Driften av det i fig. 1 viste apparat skal nu beskrives, idet der som eksempel fremstilles metallisk zirkonium ved reduksjon av zirkoniumtetraklorid med metallisk magnesium. Forbindelsen mellom tilførselssystemet for det flyktige klorid og dekselets 26 rør 30 ble brutt, men den indre beholder 22 ble holdt i stilling ved hjelp av presset av den midtre beholder mot dekselets 26 flens. Den midtre beholder 16 og den indre beholder 22 ble deretter bragt ut av den ytre beholder ved at stempelinnretningen 42 ble senket og den ytre beholders 12 bunnplate 14 derved fjernet. Ventilen 18 er selvfølgelig anordnet slik eller innstilt slik under denne operasjon at den ikke forhindrer heving eller senking av den midtre beholder.

Etter å ha tatt av det til den indre beholder 16 festede deksel 26, ble 750 kg magnesium anbragt i den indre og den midtre beholder, hvoretter sylindrene ble bragt i den i fig. 1 viste stilling.

Luften ble suget ut fra innsiden av den ytre beholder inntil det var oppnådd et høyt vakuum, hvorpå rommet ble fylt med argongass til et trykk noe høyere enn atmosfæretrykk. Deretter ble røret 38 forbundet med en kilde for zirkoniumtetraklorid, og rørets temperatur ble regulert slik at zirkoniumtetrakloridet holdt en temperatur høyere enn  $350^{\circ}$  C. Samtidig ble reaksjonskammeret oppvarmet ved hjelp av ovnen 28, slik at temperaturen i dette holdt  $750^{\circ}$  C. Deretter ble ventilen 34 åpnet og 2600 kg zirkoniumtetraklorid tilført til reaksjonskammeret gjennom tilførselsrøret 32 og materialet redusert. Etter fullført reduksjon ble stempelinnretningen 42 manøvrert for å fjerne uomsatte materialer og biprodukter, hvoretter reduksjonsproduktet, som ble båret oppe av bæreplaten eller bæreristen 24 ble tatt ut ved hjelp av en pumpe  $P_2$  gjen-

nom en utløpsåpning. Den nødvendige reduksjonstid ved bruk av innretningen ifølge oppfinnelsen var 20 - 25 timer, hvilket er mindre enn halvparten av reduksjonstiden ved de konvensjonelle prosesser.

I det ovenfor beskrevne eksempel ble en ventil 20, som er vist i fig. 1, holdt åpen under reduksjonsprosessen, og 1700 kg magnesiumklorid ble tatt ut gjennom denne. Det som råmateriale anvendte zirkoniumtetraklorid ble lagret i form av et dobbeltsalt med natriumklorid, og dampformig zirkoniumtetraklorid ble fremstilt før reduksjonsreaksjonen ved at det lagrede dobbeltsalt ble oppvarmet ved en temperatur mellom  $350^{\circ}$  og  $600^{\circ}$  C. Det er også mulig å lagre zirkoniumtetrakloridet i væskefase ved anvendelse av en høytrykks lagringstank.

Dessuten er det mulig å forbedre magnesiumets reaksjonshastighet ved at man tett forseglar den indre sylinder og den ytre sylinders bunnplate for å lette deltagelsen av magnesiumet som er anbragt i den midtre sylinder og den indre sylinder, i den ønskede reaksjon.

Grunnen til at reduksjonsinnretningen ifølge foreliggende oppfinnelse har betydelig forbedret ydeevne sammenlignet med konvensjonelle reduksjonsinnretninger, skyldes først og fremst at der ikke i reaksjonskammeret oppstår lokale områder med lavere temperatur og at såvel tap som følge av sublimering og kondensasjon av magnesium og tap av zirkoniumklorid forhindres, og dessuten den kjennsgjerning at zirkoniumtetrakloridet tilføres midt i reaksjonskammeret, hvorved man unngår dannelse av legeringer som følge av kontakt mellom innerveggen av den indre sylinder og aktivert zirkonium som dannes i denne.

Fig. 2 viser et system for halvkontinuerlig drift av den i fig. 1 viste reduksjonsinnretning, som innbefatter et kjølekammer, et tilførselskammer og et reduksjonskammer som alle er således anordnet at de kan ta imot reduksjonsinnretningen. I fig. 2 er den i fig. 1 viste reduksjonsinnretning generelt betegnet  $A_1$ , og B og C representerer henholdsvis kjølekammeret og tilførselskammeret. I denne utførelsesform er reduksjonsinnretningen A (hvor den ytre sylinder ikke er med) montert på den bevegelige stempelinnretning 42. Under driften står stempelinnretningen først i den stilling som tilsvarende tilførselskammeret C, som vist ved  $D_C$  på figuren, for å heve den midtre sylinder og indre sylinder av reduksjonsinn-

retningen opp i tilførselskammeret C for deri å tilføre de metalliske reduksjonsmidler. Deretter senkes reduksjonsinnretningen  $A_1$  ut av kammeret C, og stempelinnretningen 42 forflyttes til en stilling under reduksjonskammeret A, som vist ved  $D_A$  i fig. 2, for å heve reduksjonsinnretningen  $A_1$  opp i en hensiktsmessig anordnet ytre sylinder i reduksjonskammeret, hvor reduksjonsreaksjonen utføres. Etter fullført reduksjonsreaksjon senkes reduksjonsinnretningen  $A_1$  påny fra den ytre sylinder i kammeret A ved hjelp av stempelinnretningen 42. Stempelinnretningen flyttes nu til en stilling under kjølekammeret B, som vist ved  $D_B$  på figuren, ved hjelp av en egnet overføringsmekanisme (ikke vist). I stillingen  $D_B$  heves reduksjonsinnretningen  $A_1$  opp i kjølekammeret B for å kjøles, og på dette tidspunkt bringes en bunnplate som passer til en ytre sylinder, i tett kontakt med den nedre ende av kjølekammeret B under medvirkning av et pakningsledd. Etter kjøling senkes innretningen  $A_1$  fra kammeret B for å fjerne reduksjonsproduktet, og stempelinnretningen 42 bringes tilbake til stillingen  $D_C$  for å fullføre en syklus ved den halvkontinuerlige drift.

Fig. 3 viser en utførelsesform av reduksjonsinnretningen ifølge fig. 1, ved hjelp av hvilken både reduksjon og raffinering kan utføres. De deler av innretningen som er direkte forbundet med reduksjonsreaksjonen, er identiske med de tilsvarende deler av innretningen 10 som er vist i fig. 1, og det vil derfor ikke bli gitt noen detaljert beskrivelse av disse.

Innretningen avviker fra innretningen 10 ved at den førstnevnte er forsynt med en annen ytre sylinder 121 under den ytre sylinder 12. I den utførelsesform som er vist i fig. 3, er det anordnet en skillevegg 141 som skiller et reaksjonskammer i den ytre sylinder 12 fra et kjølekammer i den annen ytre sylinder 121. Adskillelsen behøver imidlertid ikke å være helt fullstendig, og skilleveggen 141 kan sogar sløyfes under visse betingelser, om så ønskes. Reduksjonen kan utføres ved hjelp av innretningen på samme måte som ved hjelp av innretningen 10, og som beskrevet ovenfor under henvisning til fig. 1. Biprodukter som dannes under reduksjonen, såsom magnesiumklorid eller natriumklorid, tas ut av den ytre sylinder ved at man åpner utløpsåpningen 18 ved hjelp av en ventil 20 under og etter reduksjonen. Etter fullført reduksjon senkes den midtre sylinder 16 til en stilling vist ved linjene E på figuren, idet holderen 40 for den midtre sylinder og bunnplaten 14 senkes til stillinger som er vist ved de stiplede linjer hen-

holdsvis F og G ved hjelp av en stempelinnretning 42. Ved denne utførelsesform blir innsiden av den ytre sylinder evakuert for fordampning av forurensninger såsom metallisk magnesium eller natrium, magnesiumklorid eller natriumklorid, som inneholdes i reduksjonsproduktet, mens den midtre sylinder og den indre sylinder er nedsenket. De avdrevne forurensninger kondenseres i den nedre del av den midtre sylinder. Derved raffineres reduksjonsproduktet i den samme prosess som selve reduksjonen.

I det tilfelle hvor temperaturen av den midtre sylinder holdes over magnesiumets smeltepunkt, forenkles den videre behandling ved at det destillerte magnesium kan tas ut i smeltet tilstand.

Raffineringsoperasjonen ved bruk av en anordning som vist i fig. 3, skal nå beskrives nærmere ved hjelp av et eksempel for fremstilling av raffinert metallisk titan ved videre behandling av det reduserte titan som erholdes ved den prosess som tidligere er beskrevet i tilknytning til den anordning som er vist i fig. 1.

Etter fullføring av reduksjonen ble den midtre sylinder 16 og bunnplaten 14 senket til en stilling som vist med den stippledde linje, ved hjelp av 42, slik at trykket innen den ytre sylinder 12 ytterligere ble senket. Den ytre sylinder 12 ble oppvarmet til  $900 - 1000^{\circ} \text{C}$  ved hjelp av varmeovnen 28, og opprettholdt ved denne temperatur i ca. 20 timer, mens delen 121 ble kjølt med et egnet kjølemiddel, f.eks. vann. Således ble det erholdt 1010 kg zirkonium, og utbyttet var så høyt som 99 %. Slikt utbytte er vesentlig høyere enn hva som fåes ved en hvilken som helst konvensjonell anordning, som i beste fall har vært 95 %.

I tillegg til trekkene ved den i fig. 1 viste reduksjonsinnretning er denne utførelsesform av innretningen ifølge oppfinnelsen bedre enn konvensjonelle reduksjonsinnretninger ved at reduksjonsproduktet kan raffineres direkte etter reduksjonen uten å utsette den for atmosfæren, slik at temperaturen av de sentrale deler av reduksjonsproduktet kan holdes høy for å muliggjøre fordampning av forurensninger, såsom magnesium og magnesiumklorid, idet fordampningen av forurensningene brer seg fra de sentrale deler av reduksjonsproduktet mot den indre sylinders innervegg, og følgelig kan temperaturen holdes relativt lav ved oppvarming fra utsiden. Således kan korrosjon av den ytre sylinder ved oxydasjon

forhindres og likeledes dannelse av en legering mellom den indre sylinder og de svampaktige produkter som dannes i denne. Videre kan renheten av reaksjonsproduktene forbedres i betydelig grad.

Fig. 4 illustrerer et system av samme art som vist i fig. 2, og som er anvendelig for halvkontinuerlig drift av reduksjonsinnretningen ifølge fig. 3. Konstruksjonen av det i fig. 4 viste system er identisk med det som er vist i fig. 2, bortsett fra et strukturen av reduksjonsinnretningen A2 i fig. 4 svarer til den som er vist i fig. 3 og er forskjellig fra A1 som er beskrevet ovenfor under henvisning til fig. 2. Driften av det i fig. 4 viste system vil derfor være åpenbar for fagmannen, og noen gjentakelse av virkemåten skulle derfor ikke være nødvendig.

For enkelhets skyld er det i de i fig. 2 og fig. 4 viste systemer bare tegnet inn én reduksjonsinnretning eller innretning for samtidig reduksjon og raffinering, sammen med et tilførselskammer for tilførsel av metalliske reduksjonsmidler, et reduksjonskammer (eller et kammer for samtidig reduksjon og raffinering) og et kjølekammer. Det er imidlertid mulig å utføre matningen, reduksjonen (eller samtidig reduksjon og raffinering) og kjøling under anvendelse bare av ett reduksjonskammer. Dessuten er det mulig å benytte tre sett av indre og midtre sylindere og anbringe hvert par av sylindere i ett av de tre kammere og å la dem skifte plass på syklisk måte. Slike og andre modifikasjoner vil imidlertid være åpenbare for fagmannen.

#### P a t e n t k r a v

1. Apparat for fremstilling av titan, zirkonium, hafnium, niob og tantal ved reduksjon av de tilsvarende, flyktige klorider titantetraklorid, zirkoniumtetraklorid, hafniumklorid, niob-pentaklorid, og tantalpentaklorid med magnesium eller natrium, k a r a k t e r i s e r t ved at det omfatter en ytre sylindrisk beholder (12) som oventil er innsnevret i en hals, og som er forsynt med en avtagbar bunnplate (14), en midtre sylindrisk beholder (16) for mottagning av magnesium eller natrium og biproduktene fra reduksjonen, hvilken beholder er åpen mot den ytre beholder (12), og i bunnen er forsynt med en utløpsåpning (17) for biproduktene fra reduksjonen, med en ventil (18) som kan åpnes og stenges fra

utsiden, en indre, sylindrisk beholder (22) som tjener som reaksjonskammer og som i den nedre ende er forsynt med en bæresikt (24) for å holde tilbake reduksjonsproduktet, og i den øvre ende er forsynt med et deksel (26) med en oppadrettet forlengelse i form av et rør (30) og med et innvendig rør (32) for tilførsel av det som utgangsmateriale anvendte flyktige klorid, og dessuten en stempelinnretning (42) for å heve og senke den indre og den midtre beholder (22, 16) og en ovn (28) for oppvarming av den indre og den midtre beholder (22, 16) fra utsiden av den ytre beholder (12).

2. Apparat ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at der ved bunnen av den ytre beholder (12) er anordnet en sylindrisk kjøleseksjon med yttervegg (121), i hvilken de smeltede og fordampede biprodukter fra reduksjonen og uomsatt reduksjonsmiddel kan kondenseres og avsettes, når raffineringsoperasjonen utføres ved å senke den midtre beholder (16) ved hjelp av stempelinnretningen (42).

3. Apparat ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t ved at det foruten et kammer (A), hvor ovnen (28) og den ytre beholder (12) er anordnet stasjonært, og hvor det flyktige klorid skal innføres i den indre beholder hvor reduksjonen foretas, dessuten omfatter et annet kammer (B eller C) for tilførsel av reduksjonsmidlet til den indre og den midtre beholder (22 og 16), et tredje kammer (C eller B) for avkjøling av produktene som fåes ved reduksjonen i kammer (A), og en innretning for horisontal forflytning av sammenstillingen av stempelinnretningen (42), den indre beholder (22) og den midtre beholder (16).

**Anførte publikasjoner:**

Britisk patent nr. 749.608, 768.124, 790.868  
Tysk utl.skrift nr. 1.040.259, 1.084.923, 1.113.829

121425

FIG. 1

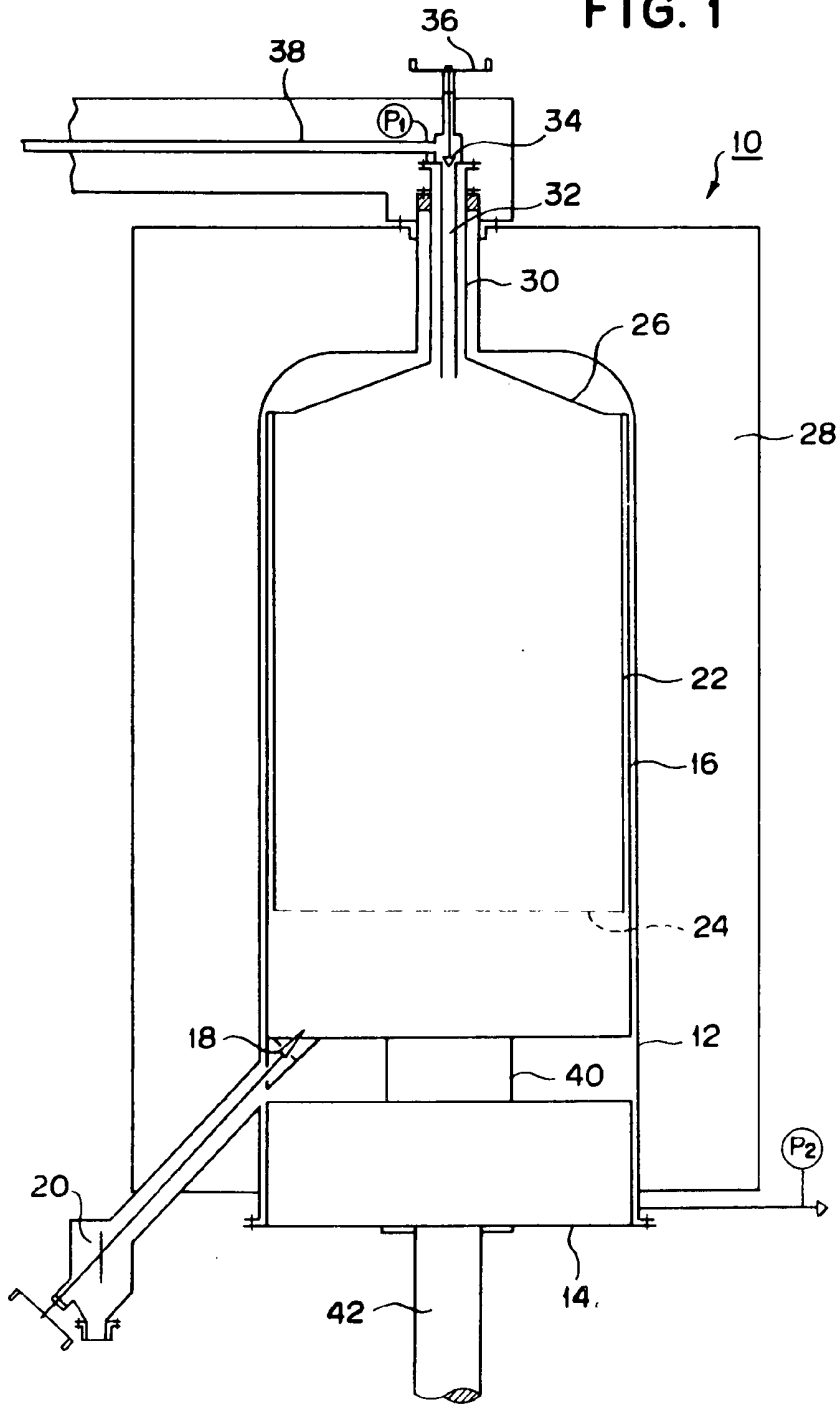
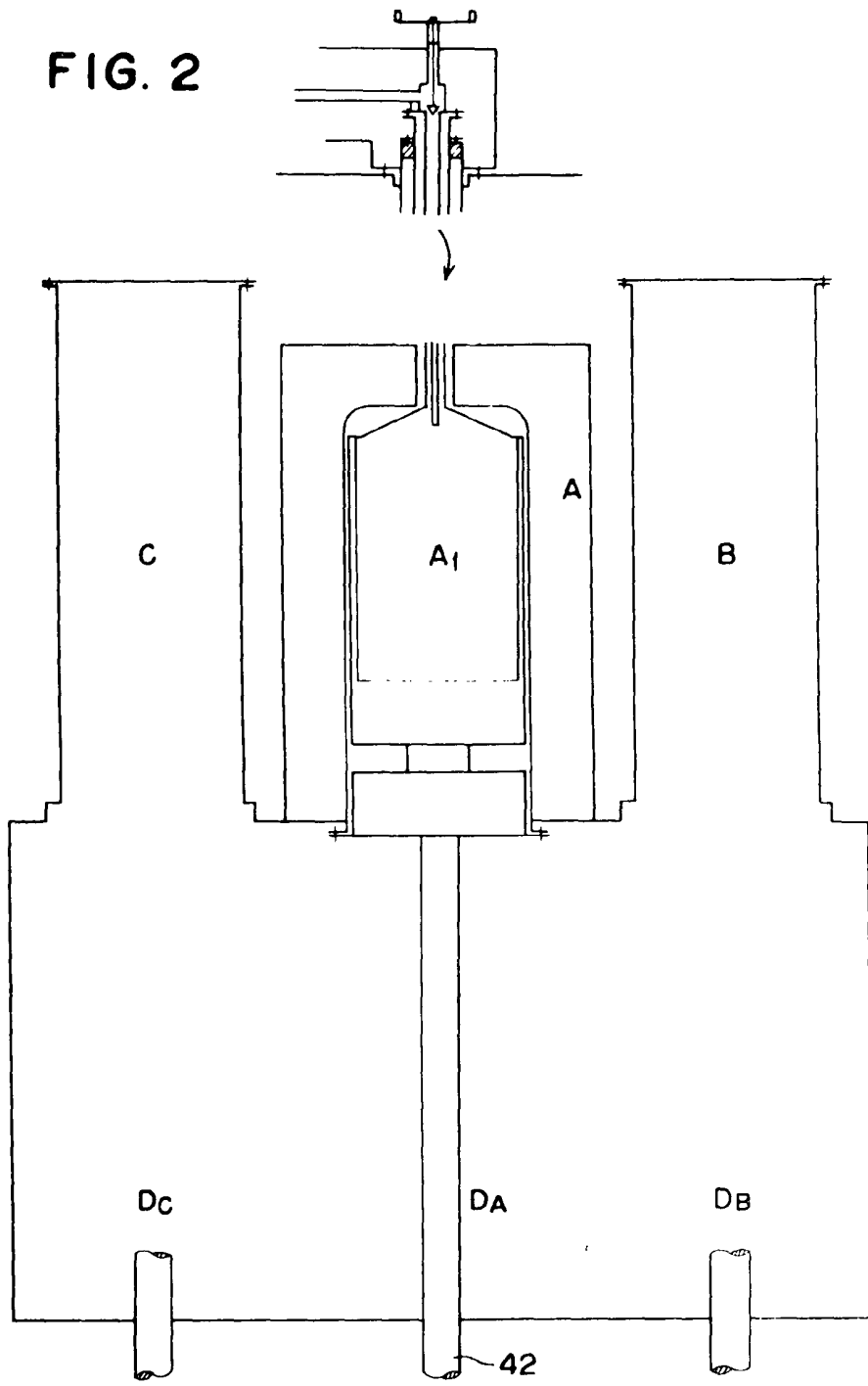


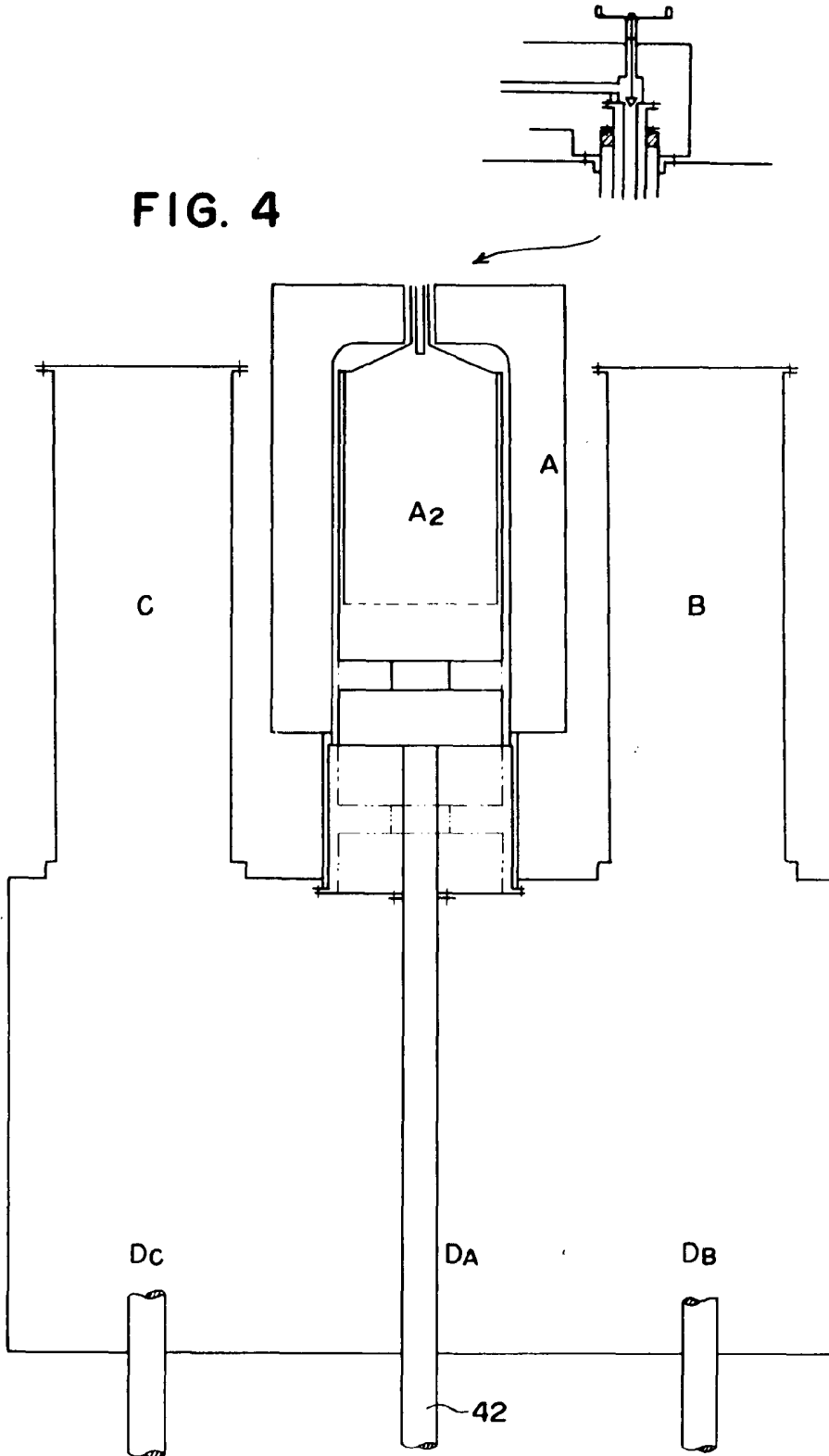
FIG. 2





121425

FIG. 4



121425

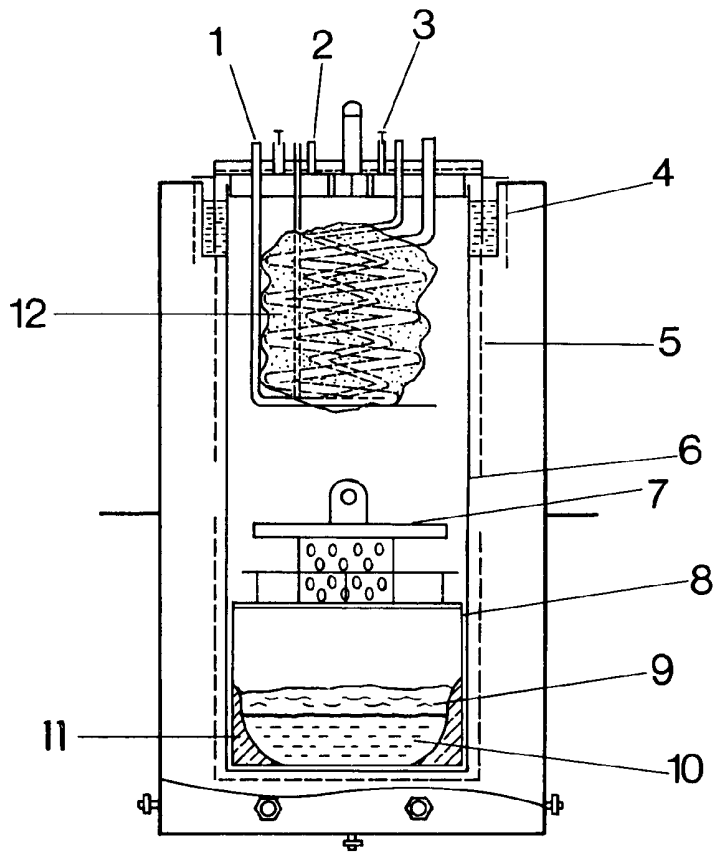


FIG. 5