

(12) PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 2820/87

(51) Int.Cl.⁵ : C22B 5/10
 F27B 14/04

(22) Anmeldetag: 27.10.1987

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 5.1990

(45) Ausgabetag: 26.11.1990

(30) Priorität:

28.10.1986 DE 3636661 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

US-A 3794482 DE-B 2103255

(73) Patentinhaber:

VOEST-ALPINE AKTIENGESELLSCHAFT
 A-4020 LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).

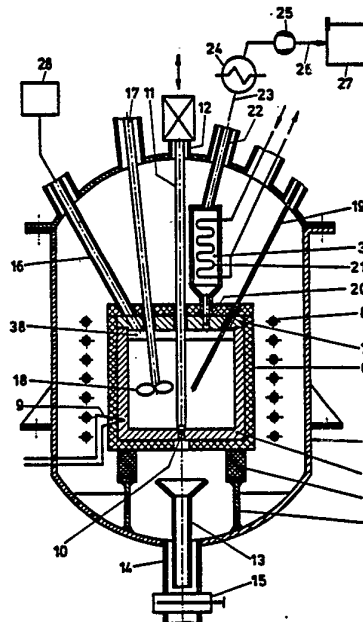
(72) Erfinder:

JANGG GERHARD DR.
 WIEN (AT).
 HUSWEBER GERHARD DIPL.ING. DR.
 EBENSEE, OBERÖSTERREICH (AT).
 KNOLL FRIEDRICH DIPL.ING.
 WIEN (AT).
 NECHANSKY HELMUT DIPL.ING.
 WIEN (AT).
 NOWOTNY ANTON ING.
 MARIA ENZERSDORF, NIEDERÖSTERREICH (AT).

(54) VERFAHREN ZUR REDUKTION VON METALLOXIDEN SOWIE ANLAGE ZUR DURCHFÜHRUNG DES VERFAHRENS

(57) Bei einem Verfahren zur Reduktion von Metalloxiden werden Metalloxide mit Kohlenstoffträgern in einem Bad aus Hilfsmetall, welches eine geringere Affinität zu Sauerstoff aufweist als das Metall des zu reduzierenden Oxides, unter Vakuum umgesetzt.

Um die Oxide bei kurzer Reduktionszeit und niedrigem Energieverbrauch reduzieren zu können, wird die Umsetzung der Metalloxide mit den Kohlenstoffträgern bei Siedetemperatur des Hilfsmetalles vorgenommen. Das entstehende, aus Hilfsmittel und CO-Gas bestehende Gemisch wird in einem Kondensator (3) abgekühlt und das kondensierte flüssige Hilfsmetall in das Bad zurückgeführt, wobei bei Zuführung von Metalloxiden und Kohlenstoffträgern im flüssigen Bad eine Legierung gebildet wird, die aus Hilfsmetall und reduziertem Metall besteht und sich an letzterem anreichert und aus dem Reduktionsgefäß (2) abgezogen wird.



Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduktion von Metalloxiden, insbesondere von Oxiden der Metalle der Gruppen A₄ und A₅ des periodischen Systems (entsprechend den Gruppen IVb und Vb der früheren Nomenklatur), wie Titan, wobei die Metalloxide in einem Bad aus einem Hilfsmetall, welches eine geringere Affinität zu Sauerstoff aufweist als das Metall des zu reduzierenden Oxids, mit Kohlenstoffträgern unter Vakuum umgesetzt werden, sowie eine Anlage zur Durchführung des Verfahrens.

Aus der DE-B 2 103 255 ist ein carbothermisches Verfahren zur Reduktion eines Oxids eines reaktionsfähigen Metalls bekannt, wonach dieses Oxid mit Kohlenstoff bei Temperaturen über etwa 600° K in einem aus geschmolzenem Metall bestehenden Lösungsmittel zur Reaktion gebracht wird, das die Aktivität des während der Reduktion gebildeten Metalls auf einen Pegel unterhalb desjenigen herabsetzt, der für das Metall erforderlich wäre, um unter den im System herrschenden Reaktionsbedingungen ein Carbid zu bilden, und wonach der Teildruck des in dem System anwesenden Kohlenstoffmonoxids auf einem Pegel gehalten wird, der unterhalb des theoretischen Gleichgewichtswerts für das System liegt, während die Reduktion des Metalloxids stattfindet.

Ein Verfahren der eingangs erwähnten Art ist in der US-A - 3,794,482 beschrieben. Bei diesem Verfahren werden Oxide von reaktiven Metallen gemeinsam mit einem Kohlenstoffträger in ein Hilfsmetallbad gebracht und bei Temperaturen über 600 K reduziert. Um die Reaktion zu vervollständigen, wird das entstehende CO-Gas durch Inertgasspülung bzw. durch Anlegen von Vakuum entfernt.

Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß Metalle mit starker chemischer Affinität zu Sauerstoff, wie dies z. B. die Metalle der A₄ und A₅-Gruppe des periodischen Systems sind, nicht im gewünschten Maß sauerstofffrei erhalten werden. Grund dafür ist, daß, um ein genügend sauerstofffreies Metall zu erhalten, der CO-Partialdruck über der Legierung (bzw. den mit dem Partialdruck im Gleichgewicht stehenden gelösten CO und O in der Schmelze) zu extrem niedrigen Werten abgesenkt werden muß. Die bekannte Inertgasspülung durch das Bad zum Entfernen von CO erfordert sehr große Spülgasmengen, wodurch die Temperatur der Schmelze erniedrigt und die Reaktionsgeschwindigkeit verlangsamt wird. Weiters ist eine gleichmäßige Durchgasung der Schmelze nicht möglich, da die Gasblasen schnell koagulieren.

Auch die Anwendung von Vakuum hat insofern Nachteile, als die im besonderen geeigneten Hilfsmetalle, wie Sn, Cu, bei jenen Temperaturen, bei denen die karbothermische Reduktion der Oxide der IVb- bzw. Vb-Elemente genügend rasch erfolgt (1600 bis 1800 °C) einen Dampfdruck aufweisen, der bereits größer ist als der maximal zulässige CO-Partialdruck. Dies bedeutet, daß auch durch Anlegen von Vakuum es nicht möglich ist, z. B. ein genügend sauerstoffarmes Titan zu gewinnen.

Die Erfindung bezweckt die Vermeidung dieser Schwierigkeiten und stellt sich die Aufgabe, Oxide von Metallen, die eine große chemische Affinität zu Sauerstoff und Kohlenstoff aufweisen, insbesondere die Metalle der IVb- und Vb-Gruppe des periodischen Systems, bei kurzer Reduktionszeit und niedrigem Energieverbrauch reduzieren zu können, mit dem weiteren Ziel, daß der Sauerstoffgehalt so niedrig ist, daß nach Entfernen des Hilfsmetalles das verbleibende Metall gebrauchsfähig ist.

Diese Aufgabe wird bei einem Verfahren der eingangs bezeichneten Art erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß

- die Umsetzung der Metalloxide mit den Kohlenstoffträgern bei Siedetemperatur des Hilfsmetalls vorgenommen wird,

- das entstehende, aus Hilfsmetalldampf und CO-Gas bestehende Gemisch in einem Kondensator abgekühlt und das kondensierte flüssige Hilfsmetall in das Bad zurückgeführt wird, wobei bei Zuführung von Metalloxiden und Kohlenstoffträgern im flüssigen Bad eine Legierung gebildet wird, die aus Hilfsmetall und reduziertem Metall besteht und sich an letzterem anreichert,

- die angereicherte Legierung aus dem Reduktionsgefäß abgezogen und gegebenenfalls in an sich bekannter Weise in die Reinmetalle getrennt wird.

Vorzugsweise wird das Verfahren stufenweise durchgeführt, wobei die in der ersten Reduktionsstufe erhaltene Legierung aus Hilfsmetall und reduziertem Metall, welche noch nicht umgesetztes Metalloxid und Kohlenstoffträger in Suspension enthält, einer oder mehreren weiteren Reduktionsstufe(n) zugeführt und weiter reduziert wird, wobei das Hilfsmetall in jeder Stufe über den jeweiligen Kondensator im Kreislauf geführt wird.

Die Zuführung der Metalloxide und Kohlenstoffträger erfolgt vorzugsweise fortlaufend.

Das bei der Reduktion anfallende CO-Gas kann durch Verbrennung zur Vorwärmung des Hilfsmetalles verwendet werden. Dadurch kann Energie, die dem Prozeß zuzuführen ist, eingespart werden.

Es ist auch möglich, die Einsatzstoffe, nämlich Metalloxide und Kohlenstoffträger, vorreduziert in das Hilfsmetallbad einzubringen. Dies führt vorteilhaft zu einer kürzeren Reduktionszeit, wobei gleichzeitig geringere Mengen an CO-Gas abgepumpt werden müssen.

Die Energie für die Vorreduktion kann durch die Verbrennungswärme von CO-Gas aus der Reduktion aufgebracht werden.

Für die Aufbereitung der Legierungen erforderliche Energie kann ebenfalls durch Verbrennung von CO-Gas aus der Reduktion aufgebracht werden.

Eine Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit einem beheizbaren Reduktionsgefäß zur Aufnahme eines Bades aus Hilfsmetall, Zuführungen für Metalloxide und Kohlenstoffträger, einer Vakuumpumpe zum Absaugen von CO-Gas und gegebenenfalls weiteren Zusatzeinrichtungen, wie Rührer, und einer Temperaturmeßeinrichtung, ist dadurch gekennzeichnet, daß

- an das Reduktionsgefäß ein Kondensator angeschlossen ist, in dem Hilfsmetall dampf verflüssigt wird;
 - eine Rückführungsleitung für das flüssige Hilfsmetall vom Kondensator zum Reduktionsgefäß führt und
 - im Reduktionsgefäß ein Auslauf für die aus Hilfsmetall und reduziertem Metall gebildete Legierung vorgesehen ist,

5 - daß die aus Reduktionsgefäß, Kondensator und Zusatzeinrichtungen bestehende Einheit in einem Vakuumkessel eingeschlossen und evakuierbar ist, wobei die den Vakuumkessel durchsetzenden Vorrichtungen gasdicht in den Mantel des Vakuumkessels eingebaut sind.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform ist eine Mehrzahl von Reduktionsgefäßen und daran angeschlossenen Kondensatoren stufenweise hintereinander angeordnet, wobei jeweils der Auslauf eines Reduktionsgefäßes mit der Zuführung des nächstfolgenden Reduktionsgefäßes verbunden ist.

10 Zweckmäßig ist an den Gasraum des Kondensators bzw. der Kondensatoren eine Vakuumpumpe angeschlossen, welche leitungsmäßig mit einem Gasspeicher für CO-Gas verbunden ist.

Es können Vorwärmeinrichtungen für Hilfsmetall und für die umzusetzenden Metalloxide bzw. Kohlenstoffträger vorgesehen sein.

15 Eine Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in der Zeichnung näher erläutert, wobei Fig. 1 einen schematischen Schnitt durch einen Vakuumkessel mit eingebautem Reduktionsgefäß zeigt; Fig. 2 erläutert das Verfahren anhand eines Blockschemas.

In Fig. 1 ist mit (1) ein wassergekühlter Vakuumkessel bezeichnet, in dem das Reduktionsgefäß (2) eingebaut ist, an welches der Kondensator (3) angeschlossen ist. Das Reduktionsgefäß (2) ist aus kohlenstoffhaltigem Material, insbesondere Graphit, gefertigt und im Vakuumkessel (1) auf Trägern (4) unter Verwendung einer wärmeisolierenden Schicht (5) als Zwischenschicht abgestützt. Das Reduktionsgefäß (2) besitzt an seiner Außenseite einen Mantel (6) aus hitzefestem Wärmedämm-Material und ist mit einem Deckel (7) verschlossen. Das Reduktionsgefäß (2) ist mittels einer Induktionsspule (8) beheizbar. Es können jedoch auch andere Mittel zur Beheizung, wie Widerstandsheizleiter, zu diesem Zweck verwendet werden.

25 Eine in der Wand des Reduktionsgefäßes (2) eingebaute Temperaturmeßeinrichtung (9) mit (9) bezeichnet. Im Boden des Reduktionsgefäßes ist ein Auslauf (10) vorgesehen, der durch eine Verschlußstange (11) betätigbar ist. Die Verschlußstange (11) durchsetzt den Deckel (7) des Reduktionsgefäßes (2) mit Spiel, d. h. diese Öffnung ist gasdurchlässig, während der aus dem Vakuumkessel (1) herausführende Teil der Verschlußstange bei (12) gasdicht mittels einer Vakuumdurchführung eingepaßt ist.

30 Unterhalb des Auslaufes (10) ist ein an seiner Mündung trichterförmig erweitertes Auffangrohr (13) vorgesehen, welches mit seinem nach außen führenden Teil (14) ebenfalls gasdicht mit einer Vakuumdurchführung in dem Boden des Vakuumkessels (1) eingepaßt ist. Mit (15) ist ein Schieber bezeichnet.

Im Deckel (7) des Reduktionsgefäßes (2) sind weitere Öffnungen zur Durchführung eines Chargierrohres (16), für eine Rührwelle (17) des Rührers (18) und für eine Tauchlanze (19) vorgesehen. Diese Öffnungen umgeben die genannten Zusatzeinrichtungen mit geringem Spiel, so daß sie gasdurchlässig sind, während ihre nach außen durch den Oberteil des Vakuumkessels (1) führenden Teile gasdicht mittels Vakuumdurchführungen eingepaßt sind. Weiters ist an dem Deckel des Behälters der Kondensator (3) angeschlossen; er ist durch eine Bohrung (20) mit dem Innenraum des Reduktionsgefäßes (2) verbunden. Im Innenraum des Kondensators (3) sind Kühlschlangen (21) vorgesehen, die von einem Kühlmittel, vorteilhaft einem metallischen Kühlmittel, durchflossen sind.

40 Ein Rohr (22) ist an den oberen Teil des Kondensators (3) angeschlossen und führt mittels einer gasdichten Vakuumdurchführung durch den Mantel des Vakuumkessels (1) nach außen. Daran ist über eine Leitung (23) und einen Gaskühler (24) eine Vakuumpumpe (25) angeschlossen. Die Leitung (26) verbindet die Vakuumpumpe (25) mit einem Gasspeichergefäß (27).

45 In dem Blockschema nach Fig. 2 ist eine bevorzugte Ausführungsvariante erläutert, wobei eine Mehrzahl, nämlich drei Vakuumkessel (1), (1'), (1'') dargestellt sind, die jeweils ein Reduktionsgefäß (2), (2'), (2'') und Kondensatoren (3), (3'), (3'') umfassen sowie die in Verbindung mit Fig. 1 bezeichneten Zusatzeinrichtungen aufweisen.

50 Das erste Reduktionsgefäß (2) wird über das Chargierrohr (16) aus der Vakuumschleuse (28) beschickt, bzw. mit Hilfsmetall aus dem Vorwärmofen (29), und mit Einsatzstoffen, nämlich Metalloxiden und Kohlenstoffträgern, wie Holzkohle, Petrolkoks oder Graphit, welche über die Zuführungsleitung (30) aus dem Bunker (31) zugeführt werden. Diesem Bunker (31) ist bei dem dargestellten Beispiel ein indirekt beheizter Drehrohrföfen (32) vorgeschaltet, in dem eine Vorreduktion stattfindet. Mit (33) und (34) sind die Chargierlinien für Metalloxid bzw. Kohlenstoffträger bezeichnet. Eine Abziehleitung (35) vom Gasspeichergefäß (27) kann zum Vorwärmofen (29) führen. Der Drehrohrföfen (32) kann mit Gas aus dem Gasspeichergefäß (27) vorteilhaft betrieben werden.

60 Jedes der Reduktionsgefäße (2), (2'), (2'') ist, wie in Verbindung mit Fig. 1 ausgeführt, mit Röhreinrichtungen (18), (18'), (18''), Temperaturmeßeinrichtungen (9), (9'), (9'') und Tauchlanzen (19), (19'), (19'') ausgestattet. Die Tauchlanzen (19), (19'), (19'') stehen mit Behältern für Edelgas (36), (36'), (36'') in Verbindung. Das Auslaufrohr (14) des ersten Reduktionsgefäßes (2) ist mit dem Chargierrohr (16') des zweiten Reduktionsgefäßes (2') und das Auslaufrohr (14'') des zweiten Reduktionsgefäßes (2'') mit dem Chargierrohr (16'') des dritten Reduktionsgefäßes (2'') verbunden. Das Auslaufrohr (14'') des dritten

Reduktionsgefäßes (2'') führt schließlich in eine Aufarbeitungsanlage (37), in der eine Trennung des reduzierten Metalles vom Hilfsmetall erfolgt.

Das Verfahren wird derart durchgeführt, daß das Hilfsmetall und die Einsatzstoffe in das Reduktionsgefäß (2) chargiert werden. Das Reduktionsgefäß (2) wird dabei so weit aufgefüllt, daß nur ein kleiner Raum (38) oberhalb der Schmelze verbleibt. Nach Evakuieren des Vakuums (1) wird das Reduktionsgefäß (2) und der darin befindliche Einsatz auf eine solche Temperatur erhitzt, daß das Hilfsmetall zu siedeln beginnt. Die Siedetemperatur wird über den Siededruck geregelt. Dies geschieht einerseits durch Einblasen von Inertgas über die Tauchlanze (19), andererseits durch Regelung der Saugleistung der Vakuumpumpe (25).

Während der Reduktion entsteht CO-Gas, welches an die Oberfläche der Schmelze steigt und gemeinsam mit dem verdampften Hilfsmetall in den Kondensator (3) geleitet wird. Dort erfolgt eine Kondensation des Hilfsmetalles, welches in das Reduktionsgefäß (2) über die als Rückführleitung dienende Bohrung (20) rückgeführt wird; aus dem Gasraum des Kondensators (3) wird CO-Gas durch die Vakuumpumpe (25) abgesaugt und in den Gasspeicher (27) geleitet. Während der Reduktion wird die Schmelze durch den Rührer (18) bewegt. Durch das Sieden des Hilfsmetalles während der Reduktion wird das in der Schmelze entstehende CO-Gas durch die im Gesamtvolumen der Schmelze entstehenden Metalldampfblasen rasch an die Oberfläche der Schmelze gefördert. Der möglichst klein gehaltene Raum (38) über der Schmelze im Reaktionsgefäß stellt weiters sicher, daß bei konstanter verdampfender Metallmenge ein niedriger Partialdruck an CO über der Schmelze aufrechterhalten wird. Dies ist insbesondere wichtig für die Fertigreduktion von Metalloxiden aus der A₄- und A₅-Gruppe des periodischen Systems. Bei der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ergibt sich der Vorteil eines sehr niedrigen Energieverbrauches, da einerseits das Hilfsmetall jeweils nur in der letzten Stufe stark zu siedeln braucht, um die letzten Reste an CO-Gas abzupumpen, und andererseits die Reaktionsgefäße nicht periodisch abgekühlt und mit dem Hilfsmetall und den Einsatzstoffen erneut aufgeheizt werden müssen.

Als Hilfsmetalle nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kommen alle Metalle bzw. Legierungen in Frage, die eine geringere Affinität zu Sauerstoff und Kohlenstoff als das zu gewinnende Metall aufweisen, die einen Schmelzpunkt unter dem Schmelzpunkt des zu gewinnenden Metalles und einen auch bei hohen Temperaturen niedrigen Dampfdruck haben und im geschmolzenen Zustand ein hohes Lösevermögen für das zu gewinnende Metall besitzen. Geeignete Hilfsmetalle sind z. B. Zinn, Blei, Kupfer und Legierungen dieser Metalle.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in der letzten Stufe erhaltenen Legierungen sind sauerstofffrei. Sie werden in bekannter Weise, z. B. durch Destillation oder auf elektrochemischem Weg, getrennt. Das abgetrennte Hilfsmetall wird wieder als Einsatzmaterial in die Vorwärmstufe rückgeführt, das reduzierte Metall kann ohne weitere Behandlung verwendet werden.

Ein Beispiel für das erfindungsgemäße Verfahren ist das folgende:

170 g Zinnmetall wurden zusammen mit 32 g Titandioxid und 10 g Kohlenstoff in einer Apparatur gemäß Fig. 1 zwei Stunden erhitzt. Die Temperatur betrug dabei 1980 K, der Druck betrug 660 Pascal. Als Produkt wurde eine Schmelze mit 10 Gew. % Titan erhalten.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Reduktion von Metalloxiden, insbesondere von Oxiden der Metalle der Gruppen IVb und Vb des periodischen Systems, wie Titan, wobei die Metalloxide in einem Bad aus einem Hilfsmetall, welches eine geringere Affinität zu Sauerstoff aufweist als das Metall des zu reduzierenden Oxids, mit Kohlenstoffträgern unter Vakuum umgesetzt werden, **dadurch gekennzeichnet, daß**
 - die Umsetzung der Metalloxide mit den Kohlenstoffträgern bei Siedetemperatur des Hilfsmetalls vorgenommen wird,
 - das entstehende, aus Hilfsmetaldampf und CO-Gas bestehende Gemisch in einem Kondensator (3) abgekühlt und das kondensierte flüssige Hilfsmetall in das Bad zurückgeführt wird, wobei bei Zuführung von Metalloxiden und Kohlenstoffträgern im flüssigen Bad eine Legierung gebildet wird, die aus Hilfsmetall und reduziertem Metall besteht und sich an letzterem anreichert,
 - die angereicherte Legierung aus dem Reduktionsgefäß (2) abgezogen und gegebenenfalls in an sich bekannter Weise in die Reinform getrennt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verfahren stufenweise durchgeführt wird, wobei die in der ersten Reduktionsstufe erhaltene Legierung aus Hilfsmetall und reduziertem Metall, welche noch nicht umgesetztes Metalloxid und Kohlenstoffträger in Suspension enthält, einer oder mehreren weiteren Reduktionsstufe(n) zugeführt und weiter reduziert wird, wobei das Hilfsmetall in jeder Stufe über den jeweiligen Kondensator (3', 3'') im Kreislauf geführt wird.
3. Anlage zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 oder 2 mit einem beheizbaren Reduktionsgefäß zur Aufnahme eines Bades aus Hilfsmetall, Zuführungen für Metalloxide und Kohlenstoffträger, einer Vakuumpumpe zum Absaugen von CO-Gas und gegebenenfalls weiteren Zusatzeinrichtungen, wie Rührer, und einer Temperaturmeßeinrichtung, **dadurch gekennzeichnet**, daß
- an das Reduktionsgefäß (2) ein Kondensator (3) angeschlossen ist, in dem Hilfsmetалldampf verflüssigt wird;
 - eine Rückführungsleitung (20) für das flüssige Hilfsmetall vom Kondensator (3) zum Reduktionsgefäß (2) führt und
 - im Reduktionsgefäß (2) ein Auslauf (10) für die aus Hilfsmetall und reduziertem Metall gebildete Legierung vorgesehen ist,
 - daß die aus Reduktionsgefäß (2), Kondensator (3) und Zusatzeinrichtungen (9, 18, 19) bestehende Einheit in einem Vakuumkessel (1) eingeschlossen und evakuierbar ist, wobei die den Vakuumkessel (1) durchsetzenden Vorrichtungen gasdicht in den Mantel des Vakuumkessels (1) eingebaut sind.
4. Anlage nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Mehrzahl von Reduktionsgefäßen (2, 2', 2'') und daran angeschlossenen Kondensatoren (3, 3', 3'') stufenweise hintereinander angeordnet ist, wobei jeweils der Auslauf (10) eines Reduktionsgefäßes (2) mit der Zuführung (16') des nächstfolgenden Reduktionsgefäßes (2') verbunden ist.
5. Anlage nach Anspruch 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß an den Gasraum (38) des Kondensators (3) bzw. der Kondensatoren (3, 3', 3'') eine Vakuumpumpe (25) angeschlossen ist, welche leitungsmäßig mit einem Gasspeicher (27) für CO-Gas verbunden ist.
6. Anlage nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß Vorwärmeinrichtungen (29, 32) für Hilfsmetall und für die umzusetzenden Metalloxide bzw. Kohlenstoffträger vorgesehen sind.
7. Anlage nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reduktionsgefäße (2, 2', 2'') mit Tauchlanzen (19, 19', 19'') zur Einführung von inertem Gas versehen sind.

40

Hiezu 2 Blatt Zeichnungen

FIG. 1

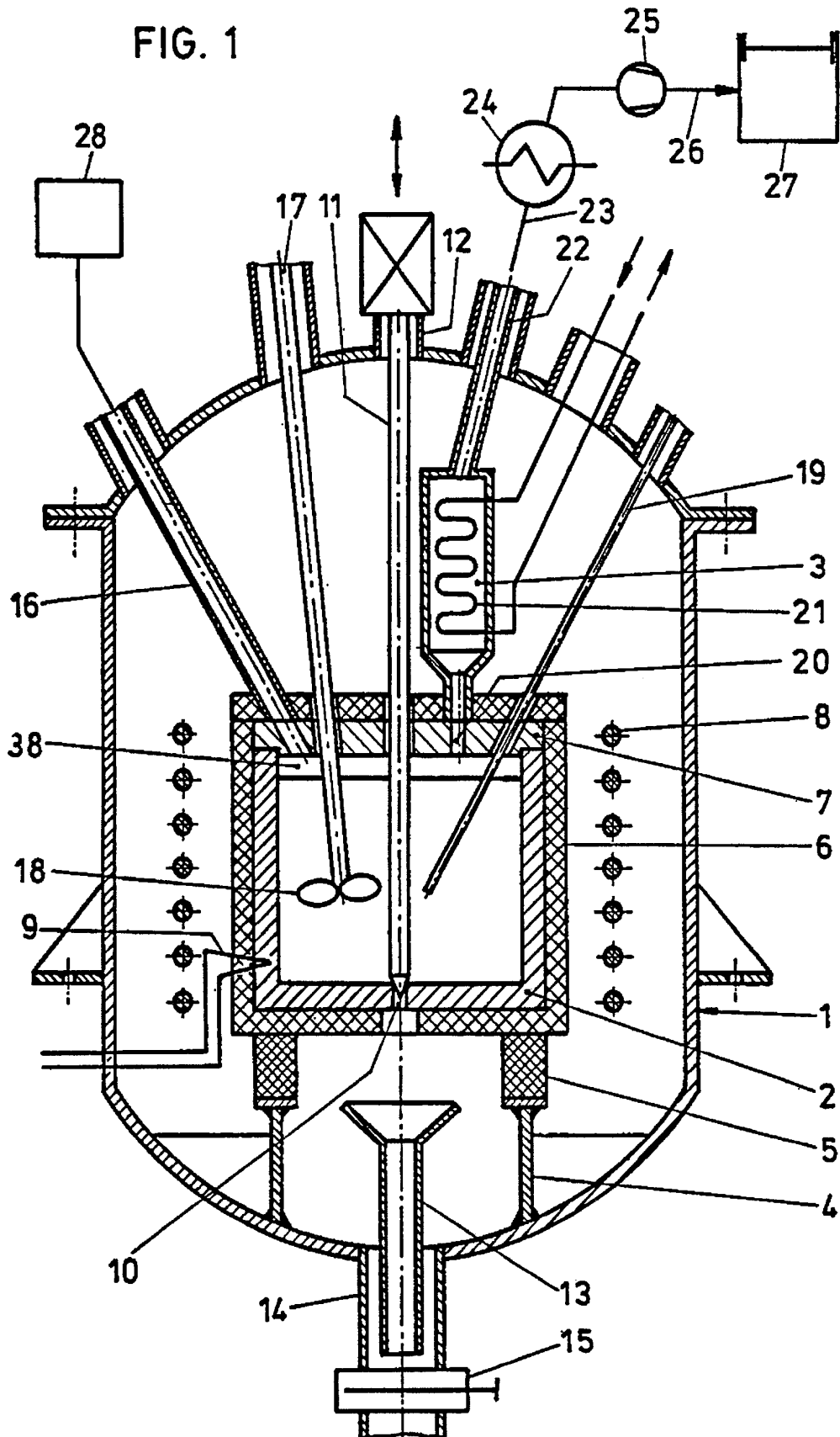


FIG. 2.

