



Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983

in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 25 C 3/26
C 25 C 7/00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 25 C / 327 727 8
(31) 67364-A/88

(22) 18.04.80
(32) 19.04.88

(44) 21.03.91
(33) IT

(71) siehe (73)

(72) Ginatta, Marco Vincenzo; Orsello, Gianmichele; Berruti, Riccardo, IT

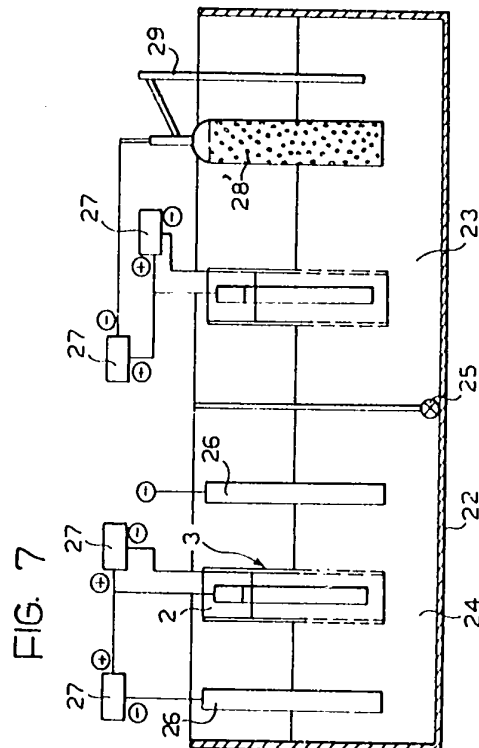
(73) GINATTA TORNO TITANIUM S.p.A.; 10121 Torino, IT

(74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, O - 1020 Berlin, DE

(54) Verfahren und Vorrichtung zur elektrolytischen Herstellung eines mehrwertigen Metalls

(55) Metall, mehrwertig; Titan; Auflösung; Halogen, kathodisch;
Alkali; Elektroextraktion; Elektrode, zusammengesetzt

(57) Bei einem Verfahren und einer Vorrichtung zur elektrolytischen Herstellung eines mehrwertigen Metalls, insbesondere Titan, durch die kathodische Auflösung eines Halogens des Metalls in einem Elektrolyten aus einem Alkali oder einem alkalischen Erdmetall-Halogen und die Elektroextraktion der aufgelösten Metallionen, wird das Stadium der Elektroextraktion unter Verwendung einer zusammengesetzten Elektrode ausgeführt, welche eine Anode und ein Rahmengestell aufweist, welches die Anode umgibt und welches mit Metall-Scheidewänden zum Einschließen eines Bades aus einem Alkali oder einem alkalischen Erdmetall-Halogen versehen ist, welches keine Ionen des Metalls, welches hergestellt werden soll, enthält. Dann wird ein Potential zwischen der Anode und dem Rahmengestell angelegt, um die Formierung einer Ansammlung von alkalischem Metall oder einem alkalischen Erdmetall durch kathodische Reduktion zu bewirken, wonach ein Potential zwischen der Anode und der Kathode angelegt wird, um zu verursachen, daß das Metall, welches hergestellt werden soll, an der Kathode abgeschieden wird, und gleichzeitig die anodische Auflösung der Scheidewände verursacht wird. Das Stadium der kathodischen Auflösung der Halogene wird getrennt von dem Stadium der Extraktion mit Hilfe einer zusammengesetzten Elektrode durchgeführt, gleichartig derjenigen, welche beim Stadium der Extraktion Verwendung findet. Fig. 7



Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines mehrwertigen Metalls, ausgewählt aus der Gruppe, welche aus Titan, Zirkonium und Hafnium besteht, mit Hilfe von:
einer kathodischen Auflösung eines Halogens des Metalls in einem Elektrolyten eines alkalischen Metalls oder alkalischen Erdmetallhalogens im geschmolzenen Zustand und der Elektroextraktion des Metalls, welche in einer Zelle durchgeführt wird, welche wenigstens eine Anode und eine Kathode und ein leitfähiges Rahmengestell ausweist, welches als mittlere Elektrode wirkt und die Anode derart umgibt, daß eine Anodenkammer und eine Kathodenkammer gebildet werden, wobei das Rahmengestell Wände aufweist, welche für den Elektrolyten durchlässig sind und derart aufgebaut sind, daß sie eine Abscheidung des Metalls tragen, welches hergestellt werden soll, in der Form einer Platte, derart, daß sie die Überführung von Ionen zwischen der Anodenkammer und der Kathodenkammer erlauben, aber die Überführung von Ionen des Metalls, welches hergestellt werden soll, von der Kathodenkammer zu der Anodenkammer begrenzen, **dadurch gekennzeichnet**, daß es folgende Schritte enthält:
 - a) Zuführung des Elektrolyten, welcher Ionen des Metalls, welches hergestellt werden soll, in der Lösung enthält, zu der Extraktionszelle;
 - b) Einfließen eines Bades von alkalischen Metallhalogenen oder alkalischen Erdmetallhalogenen, welches im wesentlichen keine Ionen des Metalls enthält, welches hergestellt werden soll, im Innern des Rahmengestells, mit Hilfe von elektrolytdichten Dichtungen der durchlässigen Wände des Rahmengestells durch Metall-Scheidewände, welche in der Lage sind, sich anodisch aufzulösen;
 - c) Zuführen eines elektrischen Stromes zwischen der Anode und dem Rahmengestell, derart, daß eine kathodische Abscheidung des alkalischen Metalls oder alkalischen Erdmetalls auf den durchlässigen Wänden des Rahmengestells verursacht wird, für eine ausreichende Zeitdauer, um eine Ansammlung dieses Metalls zu verursachen;
 - d) Zuführen eines elektrischen Stromes zwischen der Anode und der Kathode, derart, daß die Abscheidung des Metalls, welches hergestellt werden soll, an der Kathode und die gleichzeitige anodische Auflösung der Scheidewände verursacht wird, derart, daß die Diffusion von Ionen des Metalls, welches hergestellt werden soll, aus der Kathodenkammer in die Richtung zu der Anodenkammer verursacht wird, mit der Bildung der Abscheidung des Metalls, welches hergestellt werden soll, auf den durchlässigen Wänden des Rahmengestells, im Ergebnis der Reduktion der Metallionen durch das alkalische Metall oder das alkalische Erdmetall;
 - e) Aufrechterhalten des zugeführten elektrischen Stromes zwischen der Anode und der Kathode, um zu erreichen, daß die Abscheidung des Metalls an der Kathode erfolgt und gleichzeitig
 - f) Regulieren des Stromes zwischen der Anode und der Kathode und dem Rahmengestell, derart, daß die Charakteristiken der Durchlässigkeit der Abscheidung im wesentlichen konstant gehalten werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß während des Schrittes f) die Intensität des Stromes zwischen der Anode und dem Rahmengestell auf eine derartige Größe einreguliert wird, daß verursacht wird, daß das alkalische Metall oder das alkalische Erdmetall durch kathodische Reduktion an der Übergangsfläche des Rahmengestells abgeschieden wird, welche zu der Anodenkammer gerichtet ist, mit einer Abscheidungsmenge, welche ausreichend ist, um die Ionen des Metalls, welches hergestellt werden soll und welches aus der Kathodenkammer diffundiert, zum metallischen Stadium zu reduzieren und auf diese Weise im wesentlichen ein Stadium des Gleichgewichts zwischen dem Abscheidungsfluß der Ionen des Metalls, welches hergestellt werden soll, und dem Fluß der anodischen Auflösung des Metalls, welches auf der Übergangsfläche des Rahmengestells abgeschieden werden soll, welcher zu der Kathodenkammer gerichtet ist, zu erreichen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, bei welchem die Schritte b) bis f) unter Verwendung einer zusammengesetzten Elektrode durchgeführt werden.
4. Verfahren nach jedem der Ansprüche 1 bis 3, bei welchem die kathodische Abscheidung des Halogens des Metalls, welches hergestellt werden soll, in einer Zelle durchgeführt wird, welche getrennt von der Extraktionszelle angeordnet ist und welche mit dieser durch Ventilelemente in Verbindung steht und in welcher die kathodische Auflösung des Halogens des Metalls, welches hergestellt werden soll, zur Anreicherung des Elektrolyten zu der Extraktionszelle zugeführt wird, mit Ionen des Metalls, welches hergestellt werden soll, welches die folgenden Schritte enthält:

- g) Anoden einer Auflösungskathode in der Auflösungszelle und einer Abscheidungselektrode, welche innerhalb ihres Rahmengerstells, welches mit den Scheidewänden versehen ist, ein Bad aus einem alkalischen Metall oder einem alkalischen Erdmetall-Halogen einschließt, welches frei von Ionen des Metalls, welches hergestellt werden soll, ist;
 - h) Anlegen eines Potentials zwischen der Anode und dem Rahmengerstell der zusammengesetzten Elektrode, um zu verursachen, daß eine Abscheidung des alkalischen Metalls oder des alkalischen Erdmetalls auf den durchlässigen Wänden des Rahmengerstells erfolgt, über einen ausreichenden Zeitraum, um eine Ansammlung des Metalls zu verursachen;
 - i) Anlegen eines Potentials zwischen der Anode und der Auflösungskathode, derart, daß die anodische Auflösung der Scheidewände und die Bildung der Abscheidung des Metalls, welches hergestellt werden soll, auf den durchlässigen Wänden des Rahmengerstells verursacht wird;
 - j) Zuführung des Tetrachlorids des Metalls, welches hergestellt werden soll, zu der Auflösungskathode in einem Maße, welches im wesentlichen dem stöchiometrischen Verhältnis mit dem elektrischen Strom entspricht, welcher zu der Auflösungskathode zugeführt wird, mit dem Ziel, eine Anreicherung des Elektrolyten auf den gewünschten Wert zu verursachen.
5. Verfahren nach jedem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die kathodische Auflösung des Halogens des Metalls, welches hergestellt werden soll, in einer von der Extraktionszelle getrennten Zelle durchgeführt wird, welche mit dieser mit Hilfe von Ventilelementen verbunden ist, und bei welchem die kathodische Auflösung des Halogens des Metalls, welches hergestellt werden soll, zur Anreicherung des Elektrolyten mit den aufgelösten Metallionen zu der Extraktionszelle zugeführt wird, mit Hilfe einer zusammengesetzten Elektrode durchgeführt wird, indem die Bildung der Abscheidung des Metalls, welches hergestellt werden soll, auf den Wänden des Rahmengerstells der Elektrode bewirkt wird, und durch Einführen des Tetrachlorids des Metalls, welches hergestellt werden soll, in das elektrolytische Bad, bei Nichtvorhandensein eines kathodischen Stromes und durch die Zuführung eines Stromes zu der zusammengesetzten Elektrode zwischen der Anode und dem Rahmengerstell, wobei der Strom eine Intensität aufweist, welche im wesentlichen gleich der Summe eines ersten Stromes ist, welcher dem stöchiometrischen Verhältnis mit dem Fluß des Tetrachlorids entspricht, welches in das Bad eingeführt wird, entsprechend der Reaktion $2\text{Ti}^{3+} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ti}^{2+}$ und eines zweiten Stromes, welcher erforderlich ist, um eine ausreichende Herstellung des alkalischen Metalls oder des alkalischen Erdmetalls auf dem Rahmengerstell der zusammengesetzten Elektrode aufrechtzuerhalten, um die zweiwertigen Metallionen niederzuschlagen.
6. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß auf das Stadium der Anreicherung des Elektrolyten mit gelösten Ionen des Metalls, welches hergestellt werden soll, ein Stadium der Reduktion der durchschnittlichen Wertigkeit der Ionen des Metalls folgt, welche in dem Elektrolyten aufgelöst sind, durchgeführt ohne die Zuführung von Tetrachlorid zu der Auflösungszelle und mit einer Zuführung von Strom zu der zusammengesetzten Elektrode, mit einer Intensität, die es gestattet, die Herstellung des alkalischen Metalls oder des alkalischen Erdmetalls an der anodischen Übergangsfläche des Rahmengerstells aufrechtzuerhalten und desgleichen die Reduktion des dreiwertigen Titans in den zweiwertigen Zustand an der kathodischen Übergangsfläche des Rahmengerstells.
7. Verfahren nach jedem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Auflösungs- und die Extraktionsschritte in einer Umgebung durchgeführt werden, in welcher ein unter dem atmosphärischen Luftdruck liegender Druck herrscht.
8. Verfahren entsprechend jedem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Elektrolyt aus einem Bad von Natriumchlorid gebildet wird.
9. Vorrichtung zur elektrolytischen Herstellung eines mehrwertigen Metalls in einem Elektrolyten aus geschmolzenen Halogenen, enthaltend
- wenigstens eine Anode, welche mit einer Anschlußklemme für ihre elektrische Verbindung versehen ist,
 - ein leitfähiges Rahmengerstell, welches elektrisch von der Anode isoliert ist und mit einer Anschlußklemme für ihre elektrische Verbindung versehen ist,
- wobei das Rahmengerstell die Anode wie ein Korb umgibt und Wandteile aufweist, welche der Anode gegenüberstehen und für den Elektrolyten durchlässig sind, und die derart aufgebaut sind, daß sie eine kathodische Metallabscheidung tragen, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Tragelemente (19, 20) aufweist, welche mit den Wänden (4; 5) des Rahmengerstells (3) verbunden sind und die zum Halten von scheidewandartigen Dichtungselementen (18) dienen, benachbart zu

den für den Elektrolyten durchlässigen Wandteilen, mit der Aufgabe, im Innern des Rahmengestells ein elektrolytisches Bad einzuschließen, welches kein Metall enthält, das hergestellt werden soll, und zu verhindern, daß Elektrolyt durch die durchlässigen Wandteile in das Rahmengestell eindringt, wobei die scheidewandähnlichen Dichtungselemente aus einem Metall zusammengesetzt sind, welches unter Betriebsbedingungen der Elektrode in der Lage ist, sich anodisch aufzulösen.

10. Vorrichtung nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die für den Elektrolyten durchlässigen Wandteile durch Gitterelemente (13) gebildet werden, die aus einer Vielzahl von kachelförmigen Elementen (14) zusammengesetzt sind und in horizontalen Reihen angeordnet sind, wobei die Durchlässe (15) für den Elektrolyten definieren.
11. Vorrichtung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß jedes der kachelförmigen Elemente eine V-förmige Querschnittsfläche aufweist.
12. Vorrichtung nach jedem der Ansprüche 9 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Anode durch ein anodisches Kreuzelement (1) gebildet wird, und eine Vielzahl von Anodenstangen (2) sich im wesentlichen rechtwinklig von dem Kreuzelement weg erstrecken und daß das Kreuzelement an seinen Enden von einer ersten konkaven Tragklemme (12) getragen wird, welche elektrisch mit dem Kreuzelement verbunden ist und von einer zweiten konkaven Tragklemme (11), welche elektrisch von dem Kreuzelement isoliert ist und elektrisch mit dem Rahmengestell verbunden ist.
13. Vorrichtung nach jedem der Ansprüche 9 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Wände des Traggestells eine Vielzahl von Ablenkelementen (21) auf ihrer Oberfläche aufweisen, welche in das Innere des Rahmengestells gerichtet sind.

Hierzu 4 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren und eine Vorrichtung zur elektrolytischen Herstellung eines mehrwertigen Metalls, wie Titan, Zirkonium oder Hafnium, durch die kathodische Auflösung eines Halogenides des Metalls in einem Elektrolyten aus einem Alkali oder Halogeniden eines alkalischen Erdmetalls im geschmolzenen Zustand und der Elektroextraktion des Metalls aus dem Elektrolyten.

Das Verfahren betrifft mehr im einzelnen die Aufbereitung von Titan durch die Elektrolyse eines Elektrolyten aus geschmolzenen Halogeniden.

Die elektrolytische Herstellung von Titan mit einem Bad aus geschmolzenen Salzen unterscheidet sich von der der anderen, einwertigen Metalle, welche im geschmolzenen Zustand hergestellt werden, in vielen Punkten, welche insbesondere in betriebsmäßigen Problemen zum Ausdruck kommen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Wenn die Gesichtspunkte von einer rein anlagentechnischen Beschaffenheit betrachtet werden, sind die Probleme, welche von der kathodischen Ablagerung des Metalls im festem Zustand und von der außerordentlichen Reaktionsfähigkeit des Metalls und seiner Ionen mit Luft herrühren, allgemein bekannt. Ein bedeutender Beitrag zur Lösung dieser Probleme wurde durch die Anlage geleistet, welche in der europäischen Patentanmeldung Nr. EP-A-0210961 auf den Namen des Anmelders dergelegt wurde, deren beschriebener Inhalt so betrachtet werden muß, als wäre er in der vorliegenden Beschreibung aufgrund dieser Zitierung inbegriffen. Die Anlage, welche darin beschrieben wird, ermöglicht es, daß das Verfahren der Elektrolyse kontinuierlich betrieben wird und die Oxydation des Metalls, welches hergestellt wird, durch die Luft vermieden wird. Aus diesem Grunde ergibt sich ein hoher Produktionsertrag und ein Metallerzeugnis von hoher Qualität.

Wenn das Verfahren einer Betrachtung unterzogen wird, besteht eine bedeutende Charakteristik, welche die Elektrolyse von Titan von derjenigen anderer Metalle unterscheidet, welche in üblicher Weise in geschmolzenen Salzen hergestellt werden, in dem Unterschied zwischen der Wertigkeit des Titans in dem Elektrolyten und seiner Wertigkeit in dem Rohmaterial, Titantetrachlorid, welches in dem Elektrolyten nicht sehr gut löslich ist. Um eine leistungsfähige elektrolytische Extraktion möglich zu machen, ist es erforderlich, das Titantetrachlorid auf einen zweiwertigen Oxydationsstatus zu reduzieren, damit es in dem Elektrolyten löslich ist.

Ein weiterer bedeutender Gesichtspunkt der Elektrolyse von Titan ist mit seiner Vielwertigkeit in dem Elektrolyten verbunden, bei gleichzeitiger Anwesenheit von zweiwertigen und dreiwertigen Ionen, deren Gleichgewicht durch Bedingungen wie die Temperatur und die Anwesenheit von Verunreinigungen in dem Elektrolyten beeinflußt wird. Da die Leistungsfähigkeit der elektrolytischen Produktion um so größer ist, je größer der Prozentanteil von zweiwertigem Titan ist, ist es zweckmäßig, die durchschnittliche Wertigkeit des Titans in dem Elektrolyten sehr niedrig zu halten, im allgemeinen nicht größer als 2,1.

Ein weiterer bedeutender Faktor bei der Elektrolyse von Titan ist das hohe Reaktionsvermögen der Titanionen in dem Elektrolyten mit dem entstehenden Chlor, sowohl mit den gelösten Atomen als auch mit dem verbreiteten Gas, wozu es erforderlich wird, den Bereich, in welchem das Chlor sich entwickelt, von dem Rest des Elektrolyten getrennt zu halten.

Wegen dieses Reaktionsvermögens ist es erforderlich, die Wanderung der Titanionen durch Diffusion in die Nähe der Anode zu verhindern, mit dem Ziel, ihre Oxydation zu einem dreiwertigen Oxydationszustand zu vermeiden, ebenso ihre Reaktion mit dem entstehenden Chlor und die Bildung von $TiCl_3$, welches bei der Betriebstemperatur flüchtig ist, während zur gleichen Zeit die

Übertragung von Ionen zwischen der Kathode und der Anode bezüglich der Chlorionen aufrechterhalten wird. Mit dem Ziel, die Wirksamkeit der Titanextraktion zu vergrößern, wobei die Schwierigkeiten im Zusammenhang mit den im vorangegangenen beschriebenen Faktoren in die Rechnung einbezogen wurden, wurde in der US-PS 2 789 943 vorgeschlagen, ein leitfähiges Diaphragma zwischen der Anode und der Kathode einzuführen, welches die Anode umgibt und Wände aufweist, die für den Elektrolyten durchlässig sind und derart angepaßt sind, daß sie eine Ablagerung in der Form einer Füllung (Überzug) aus dem Metall aufweisen, welches erzeugt werden soll, und dieses Diaphragma derart mit der elektrischen Energieversorgung der Zelle zu verbinden, daß es im Verhältnis zu der Anode ein negatives Potential aufweist, mit dem Ziel, die Bildung einer kathodischen Ablagerung des Metalls, welches produziert werden soll, auf den durchlässigen Wänden des Diaphragmas zu bewirken, welche eine derartige Durchlässigkeit aufweisen, daß sie die Übertragung von Ionen bezüglich der Chlorionen ermöglichen, aber im wesentlichen die Wanderung von Titanionen durch Diffusion von der Kathode in der Richtung zu der Anode verhindern.

Die EP-PS B-53564 beschreibt ein Verfahren zur Steuerung der Durchlässigkeit des Diaphragmas, welches mit der Ablagerung des Metalls, welches erhalten werden soll, überzogen ist, welches darin besteht, daß es der Metallablagerung ermöglicht wird, sich in Abhängigkeit vom Spannungsabfall in dem Elektrolyten, welcher das Diaphragma selbst trinkt, zu vergrößern oder aufzulösen.

Das erste Verfahren, welches im vorangegangenen beschrieben wurde, ermöglicht keine kontinuierlichen Betriebsbedingungen, welche industriell aufrechterhalten werden können, wegen der kontinuierlichen Veränderungen bezüglich der Dicke der abgelagerten Füllung, welche ihrerseits die Masse des produzierten Metalls bildet, welche periodisch entfernt werden muß, so daß der Betreiber den Anfahrvorgang mehrmals am Tage wiederholen muß.

Das Verfahren entsprechend der im vorangegangenen erwähnten EP-PS B-53564 ermöglicht keine Oxydation des zweiwertigen Titans in der Kathodenkammer und der daraus resultierenden Vergrößerung der durchschnittlichen Wertigkeit des Titans in dem Bad, was während der Bildung der Metallablagerungen auf dem Diaphragma vermieden werden sollen, und diese Unvermeidlichkeit führt zu einer geringen Wirksamkeit der Extraktion.

Beide Verfahren, die in den Patentbeschreibungen, die im vorangegangenen erwähnt wurden, beschrieben sind, erfordern komplizierte Anlaufverfahren, welche in bezug auf die Zeit und die elektrische Energie aufwendig sind und sehr schwierig zu steuern sind. Bei diesen Verfahren erfordert das Anfahren, welches mit einem offenen Diaphragma durchgeführt wird und einem Beginn mit einer Masse des Elektrolyten, welche keine Ionen des Metalls enthält, welches produziert werden soll, eine Folge von Operationen, welche für eine industrielle Produktion nicht akzeptierbar sind.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Schwierigkeiten bei den bekannten Lösungen zu überwinden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe ist es, ein Verfahren und eine Vorrichtung der Art zu schaffen, wie sie in der Einleitung der vorliegenden Beschreibung angegeben wurden, bei welchen der Schritt der Elektroextraktion des Metalls in einer Zelle durchgeführt wird, welche wenigstens eine Anode und eine Kathode aufweist und ein leitfähiges Rahmengestell, welches als eine in der Mitte angeordnete Elektrode wirkt und die Anode derart umgibt, daß es eine Anodenkammer und eine Kathodenkammer definiert und welches Wände aufweist, die für den Elektrolyten durchlässig sind und in der Lage sind, eine Ablagerung des Metalls, welches produziert werden soll, in der Form einer Füllung zu tragen, derart, daß es die Übertragung von Ionen zwischen der Anodenkammer und der Kathodenkammer ermöglicht, aber im wesentlichen die Übertragung von Ionen des Metalls, welches hergestellt werden soll, von der Kathodenkammer in die Anodenkammer begrenzt.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch ein Verfahren gelöst, das folgende Schritte enthält:

- Versorgen der Extraktionszelle mit einem Elektrolyten, welcher in Lösung Ionen des Metalls enthält, welches hergestellt werden soll;
- Einschließen eines Bades von Alkalimetallen oder alkalischen Erdmetall-Halogenen innerhalb des Rahmengestells, welches im wesentlichen frei von Ionen des Metalls ist, welches hergestellt werden sollen, mit Hilfe einer elektrolytdichten Abschirmung der durchlässigen Wände des Rahmengestells mit Metall-Scheidewände, welche zu einer anodischen Auflösung in der Lage sind;
- Zuführen eines elektrischen Stromes zwischen der Anode und dem Rahmengestell, derart, daß eine kathodische Ablagerung des alkalischen Metalls oder des alkalischen Erdmetalls auf den durchlässigen Wänden des Rahmengestells in einer ausreichenden Zeitdauer bewirkt wird, um eine Akkumulation dieses Metalls zu verursachen;
- Zuführen eines elektrischen Stromes zwischen der Anode und der Kathode, derart, daß eine Ablagerung des Metalls, welches hergestellt werden soll, an der Kathode verursacht wird, bei einer gleichzeitigen anodischen Auflösung der Scheidewände, derart, daß die Diffusion von Ionen des Metalls, welches hergestellt werden soll, von der Kathodenkammer in Richtung der zu der Anodenkammer ermöglicht wird, mit der Bildung einer Ablagerung des Metalls, welches hergestellt werden soll, auf den durchlässigen Wänden des Rahmengestells, im Ergebnis der Reduktion der Metallionen mit Hilfe des Alkalis oder des alkalischen Erdmetalls.
- Aufrechterhalten der Zuführung des elektrischen Stromes zu der Anode und der Kathode mit dem Ziel, das Metall an der Kathode abzuschneiden und gleichzeitig
- Regulieren des Stromes zwischen der Anode und dem Rahmengestell, derart, daß die Durchlässigkeit der Ablagerung im wesentlichen konstant gehalten wird.

Während des Schrittes f) wird die Intensität des Stromes zwischen der Anode und dem Rahmengestell, welches die mittlere Elektrode bildet, auf einem solchen Wert gehalten, daß die Ablagerung des alkalischen Metalls oder alkalischen Erdmetalls auf dem Übergang des Rahmengestells, welcher zur Anodenkammer gerichtet ist, in einer solchen Menge verursacht wird, die geeignet ist, die Ionen des Metalls, welches hergestellt wird (z. B. Ti^{2+}), auf einen metallischen Zustand zu reduzieren, welche auf

dem Wege der Diffusion von der Anodenkammer fließen, und derart im wesentlichen einen Zustand des Gleichgewichtes zwischen dem Fluß dieser Ionen (Ti^{2+}) herbeizuführen, welche auf dem Übergang des Rahmengestells abgeschieden werden, der in der Richtung zu der Kathodenkammer liegt.

Bei dem Verfahren, bei welchem die kathodische Abscheidung des Halogens des Metalls, welches hergestellt werden soll, in einer Zelle durchgeführt wird, welche getrennt von der Extraktionszelle angeordnet ist und welche mit dieser durch Ventilelemente in Verbindung steht und in welcher die kathodische Auflösung des Halogens des Metalls, welches hergestellt werden soll, zur Anreicherung des Elektrolyten in der Extraktionszelle zugeführt wird, mit Ionen des Metalls, welches hergestellt werden soll, sind die folgenden Schritte vorteilhaft:

- g) Anordnen einer Auflösungskathode in der Auflösungszelle und einer Abscheidungsanode, welche innerhalb ihres Rahmengestells, welches mit den Scheidewänden versehen ist, ein Bad aus einem alkalischen Metall oder einem alkalischen Erdmetall-Halogen einschließt, welches frei von Ionen des Metalls, welches hergestellt werden soll, ist;
- h) Anlegen eines Potentials zwischen der Anode und dem Rahmengestell der zusammengesetzten Elektrode, um zu verursachen, daß eine Abscheidung des alkalischen Metalls oder des alkalischen Erdmetalls auf den durchlässigen Wänden des Rahmengestells erfolgt, über einen ausreichenden Zeitraum, um eine Ansammlung des Metalls zu verursachen;
- i) Anlegen eines Potentials zwischen der Anode und der Auflösungskathode, derart, daß die anodische Auflösung der Scheidewände und die Bildung der Abscheidung des Metalls, welches hergestellt werden soll, auf den durchlässigen Wänden des Rahmengestells verursacht wird;
- l) Zuführen des Tetrachlorids des Metalls, welches hergestellt werden soll, zu der Auflösungskathode in einem Maße, welches im wesentlichen dem stöchiometrischen Verhältnis mit dem elektrischen Strom entspricht, welcher zu der Auflösungskathode zugeführt wird, mit dem Ziel, eine Anreicherung des Elektrolyten auf den gewünschten Wert zu verursachen.

Vorteilhaft ist auch, wenn das Verfahren, bei welchem die kathodische Auflösung des Halogens des Metalls, welches hergestellt werden soll, in einer von der Extraktionszelle getrennten Zelle durchgeführt wird, welche mit dieser mit Hilfe von Ventilelementen verbunden ist, und bei welchem die kathodische Auflösung des Halogens des Metalls, welches hergestellt werden soll, zur Anreicherung des Elektrolyten mit den aufgelösten Metallionen zu der Extraktionszelle zugeführt wird, durchgeführt wird, indem die Bildung der Abscheidung des Metalls, welches hergestellt werden soll, auf den Wänden des Rahmengestells der Elektrode bewirkt wird und durch Einführen des Tetrachlorids des Metalls, welches hergestellt werden soll, in das elektrolytische Bad, bei Nichtvorhandensein eines kathodischen Stromes und durch die Zuführung eines Stromes zu der zusammengesetzten Elektrode zwischen der Anode und dem Rahmengestell, wobei der Strom eine Intensität aufweist, welche im wesentlichen gleich der Summe eines ersten Stromes ist, welcher dem stöchiometrischen Verhältnis nach dem Fluß des Tetrachlorids entspricht, welches in das Bad eingeführt wird, entsprechend der Reaktion $2Ti^{3+} + 2e^- \rightarrow 2Ti^{2+}$ und eines zweiten Stromes, welcher erforderlich ist, um eine ausreichende Herstellung des alkalischen Metalls oder des alkalischen Erdmetalls auf dem Rahmengestell der zusammengesetzten Elektrode aufrechtzuerhalten, um die zweiwertigen Metallionen niederzuschlagen.

Es ist vorteilhaft, wenn auf das Stadium der Anreicherung des Elektrolyten mit gelösten Ionen des Metalls, welche hergestellt werden soll, ein Stadium der Reduktion der durchschnittlichen Wertigkeit der Ionen des Metalls folgt, welche in dem Elektrolyten aufgelöst sind, durchgeführt ohne die Zuführung von Tetrachlorid zu der Auflösungszelle und mit einer Zuführung von Strom zu der zusammengesetzten Elektrode, mit einer Intensität, die es gestattet, die Herstellung des alkalischen Metalls oder des alkalischen Erdmetalls an der anodischen Übergangsfläche des Rahmengestells aufrechtzuerhalten und desgleichen die Reduktion des dreiwertigen Titans in den zweiwertigen Zustand an der kathodischen Übergangsfläche des Rahmengestells. Zweckmäßig wurden die Auflösungs- und die Extraktionsschritte in einer Umgebung durchgeführt, in welcher ein unter dem atmosphärischen Luftdruck liegender Druck herrscht.

Es ist weiterhin vorteilhaft, wenn der Elektrolyt aus einem Bad von Natriumchlorid gebildet wird.

Einen weiteren Gegenstand der Erfindung bildet eine zusammengesetzte Elektrode, insbesondere zum Durchführen des im vorangegangenen beschriebenen Verfahrens für die Herstellung eines vielwertigen Metalls in einem Elektrolyten aus geschmolzenen Halogenen, welche enthalten:

mindestens eine Anode, welche mit einer Anschlußklemme für ihre elektrische Verbindung versehen ist; ein elektrisch leitfähiges Rahmengestell, welches von der Anode isoliert ist, versehen mit einer Anschlußklemme für ihre elektrische Verbindung, das die Anode in der Form eines Korbes umgibt, wobei das Rahmengestell Wandteile aufweist, welche der Anode gegenüberstehen, welche für den Elektrolyten durchlässig sind und derart angepaßt sind, daß sie eine Ablagerung aus einem kathodischen Metall tragen, die dadurch gekennzeichnet ist, daß Trageelemente in Verbindung mit den Wänden des Rahmengestells vorhanden sind, die dazu dienen, Dichtungselemente zu tragen, die in der Form von Scheidewänden ausgeführt sind und benachbart zu den elektrolytdurchlässigen Wandteilen angeordnet sind, um in dem Rahmengestell ein elektrolytisches Bad einzuschließen, welches frei von dem Metall ist, das hergestellt werden soll und verhindern soll, daß der Elektrolyt durch die durchlässigen Wandteile in das Innere des Rahmengestells eindringt, wobei die scheidewandähnlichen Dichtungselemente durch ein Metall gebildet werden, welches geeignet ist, unter den Betriebsbedingungen der Elektrode in eine anodische Auflösung zu geraten.

Die zusammengesetzte Elektrode ist weiterhin vorteilhaft dadurch gekennzeichnet, daß die für den Elektrolyten durchlässigen Wandteile durch Gitterelemente gebildet werden, die aus einer Vielzahl von kachelförmigen Elementen zusammengesetzt sind und in horizontalen Reihen angeordnet sind, wobei die Durchlässe für den Elektrolyten definieren.

Dabei ist es zweckmäßig, wenn jedes der kachelförmigen Elemente eine V-förmige Querschnittsfläche aufweist.

Vorteilhaft wird die Anode durch ein anodisches Kreuzelement gebildet und durch eine Vielzahl von Anodenstangen, die sich im wesentlichen rechtwinklig von dem Kreuzelement wegerstrecken, wobei das Kreuzelement an seinen Enden von einer ersten konkaven Tragklemme getragen wird, welche elektrisch mit dem Kreuzelement verbunden ist und von einer zweiten konkaven Tragklemme, welche elektrisch von dem Kreuzelement isoliert ist und elektrisch mit dem Rahmengestell verbunden ist.

Zweckmäßig weisen die Wände des Rahmengestells eine Vielzahl von Ablenkelementen auf ihrer Oberfläche auf, welche in das Innere des Rahmengestells gerichtet sind.

Ausführungsbeispiele

Weitere Eigenschaften und Vorteile des Verfahrens und der Vorrichtung entsprechend der Erfindung worden durch die detaillierte Beschreibung verdeutlicht, welche nachfolgend unter Bezugnahme auf die zugehörigen Zeichnungen gegeben wird, die lediglich ein nicht begrenzendes Beispiel darstellt. In den Zeichnungen zeigen:

Fig. 1: eine Vorderansicht in Schnittdarstellung einer zusammengesetzten Elektrode entsprechend der Erfindung;

Fig. 2: eine Ansicht entsprechend der Linie II-II in der Fig. 1;

Fig. 3 bis 5: Schnittdarstellungen einer Einzelheit der Fig. 1 entsprechend verschiedener Ausführungsvarianten;

Fig. 6: eine schematische Darstellung, welche die Verfahrensweise darstellt, durch welche das Metall extrahiert wird und

Fig. 7: eine schematische Darstellung der Anlage zur Durchführung des Verfahrens.

Die Elektrode, welche in den Fig. 1 und 2 dargestellt ist, ist insbesondere für die Verwendung in einer Anlage der Art ausgelegt, wie sie in der im vorangegangenen erwähnten europäischen Patentanmeldung Nr. EP-A-0210961 beschrieben ist, welche Elektroden für das Einhängen in ein Bad aus geschmolzenen Salzen beschreibt, welche durch Tragelemente gehalten werden und elektrische Verbindungselemente aufweisen, welche durch ein Paar elektrisch leitfähiger Elemente gebildet werden, die einander gegenüberstehen und entsprechend durch gegenüberliegende Wände des Schmelztiegels getragen werden, welcher das Bad aus geschmolzenem Salz enthält.

Die Elektrode, welche in den Fig. 1 und 2 dargestellt ist, ist gleichermaßen mit einem Paar von Tragelementen versehen, welche in ihren Einzelheiten im nachfolgenden näher beschrieben werden. Es ist jedoch verständlich, daß das innovative Prinzip der Elektrode entsprechend der Erfindung fraglos auf die technischen Details ihrer elektrischen Verbindung angewendet werden kann. Die zusammengesetzte Elektrode an sich wird ebenfalls im nachfolgenden in der vorliegenden Beschreibung durch die Abkürzung TA gekennzeichnet, da sie im wesentlichen durch eine bipolare Titanelektrode (TEB) gebildet wird, die im vorliegenden Falle während des Anfangsstadiums des Extraktionsverfahrens gebildet wird und durch eine Anode A. Unter Bezugnahme auf die Zeichnungen schließt die Elektrode entsprechend der Erfindung ein anodisches Kreuzelement 1 aus Graphit ein, welches drei anodische Graphitstangen 2 trägt, welche mit Hilfe einer Zapfenverbindung befestigt wird. Ein im allgemeinen parallelepipedförmiges metallisches Rahmengestell, welches die anodischen Graphitstangen 2 wie ein Korb umgibt, ist mit dem Bezugszeichen 3 gekennzeichnet. Das Rahmengestell 3 weist flache Seitenwände 4; 5; 6 und 7 auf und eine Bodenwand 8. Der obere Teil des Rahmengestells 3 umgibt das anodische Kreuzelement 1 und ist mit Hilfe prismenförmiger Hülsen 9 aus einem isolierenden widerstandsfähigen Material elektrisch von diesem isoliert.

Die Seitenwände 6 und 7, die Bodenwand 8, wie auch die oberen Teile der Seitenwände 4 und 5 sind mit Platten eines isolierenden widerstandsfähigen Materials bedeckt. Ein konkaves Element 11 ist mechanisch und elektrisch mit dem Rahmengestell 3 verbunden, ist aber elektrisch gegen das anodische Kreuzelement 1 isoliert und ist eingefügt, um als Tragelement und Anschlußklemme für die Verbindung des Rahmengestells 3 mit einer Versorgungsquelle für Elektroenergie zu dienen (Gleichrichter nicht dargestellt).

Ein ähnliches konkaves Tragelement 12, elektrisch gegen das Rahmengestell 3 isoliert, ist elektrisch mit dem anodischen Kreuzelement 1 verbunden und wirkt als Anschlußklemme für seinen elektrischen Anschluß.

Die vorderen Seitenwände 4 und 5 des Rahmengestells 3 weisen jede eine Öffnung auf, in welcher ein Gitter 13 angeordnet ist, welches durch eine Vielzahl von kachelförmigen Elementen 14 gebildet wird, die in horizontalen Reihen angeordnet sind und Durchlässe 15 zwischen ihnen bilden, durch welche der Elektrolyt fließen kann. Die Fig. 3 bis 5 zeigen drei verschiedene Konfigurationen von jedem kachelförmigen Element, welche insbesondere dazu geeignet sind, es dem alkalischen Metall oder dem alkalischen Erdmetall, welches durch kathodische Reduktion abgelagert wird, während des Betriebes der Elektrode zu ermöglichen, sich zu sammeln. Die Konfiguration der kachelförmigen Elemente entsprechend der Fig. 3, mit einer V-förmigen Querschnittsfläche, wird insbesondere bevorzugt.

Eine widerstandsfähige Platte 16 aus Keramikfasern, welches für den Elektrolyten durchlässig ist, ist benachbart zu jedem Gitter 13 an der Seite angeordnet, welche den anodischen Graphitstangen 2 zugewandt ist. Eine Vielzahl von Gitterelementen 17 sind auf der gegenüberliegenden Seite des Gitters angeordnet.

Metallische Scheidewände sind entferntbar angeordnet, derart, daß sie eine elektrolytdichte Dichtung zwischen zwei kreisförmigen Rahmenelementen 19 und 20 bilden. Jede Seitenwand 18, welche vorzugsweise durch ein Blech des gleichen Metalls gebildet wird, das mit Hilfe der zusammengesetzten Elektrode herzustellen beabsichtigt, wirkt als Dichtungselement, welches die Öffnungen in den Seitenwänden 4 und 5 verschließt und es ermöglicht, daß ein elektrolytisches Bad aus geschmolzenen Salzen, in welches die anodischen Graphitstangen 2 eingetaucht werden, in dem Hohlraum, welcher durch das Rahmengestell 3 definiert wird, aufgenommen werden kann, während gleichzeitig während des Anfangsstadiums des Extraktionsprozesses das Eindringen des zur Herstellung verwendeten Elektrolyten verhindert wird, welcher sich außerhalb der Anode befindet.

Die Elektrode entsprechend der Erfindung ist außerdem mit Ablenkelementen 21 versehen, um das Zerstäuben zu verringern, welches durch die Bildung von Chlorblasen hervorgerufen wird, welche an der Anode entstehen und das daraus resultierende Eintreten von Elektrolyten in die Richtung zu dem anodischen Kreuzelement 1, wenn die Anode in Betrieb ist.

Das Verfahren zur Herstellung eines vielwertigen Metalls, welches im nachfolgenden unter besonderer Bezugnahme auf die Herstellung von Titan erläutert wird, wird vorzugsweise in einer Anlage der Art ausgeführt, wie sie in der europäischen Patentanmeldung Nr. 0210961 auf den Namen des Anmelders beschrieben ist.

Wie schematisch in der Fig. 7 dargestellt ist, wird ein Schmelztiegel verwendet, welcher vorteilhaft in eine erste Zelle 23, für das Auflösen des Tetrachlors, und eine zweite Zelle 24, für die Abscheidung des metallischen Titans an der Kathode, unterteilt ist. Die Auflösungs- und die Extraktionszellen sind mit Ventilelementen 25 miteinander verbunden.

Unter Bezugnahme auf den Beginn des Stadiums der Metallerkennung wird ein Elektrolyt vor der Zelle für die Auflösung zu der Extraktionszelle zugeführt und wird durch ein Bad von Alkalimetall-Halogenen oder alkalischen Erdmetall-Halogenen zusammengesetzt, welches in Lösung befindliches Titan enthält. Der Elektrolyt wird vorzugsweise durch Natriumchlorid gebildet. Die Verwendung von Natriumchlorid weist gegenüber anderen Elektrolyten zahlreiche Vorteile auf, vermöge der einfachen Struktur der Flüssigkeit, welche keine Komplexe bildet, die sich in die Mechanismen der Titanabscheidung einmischen und welche durch Kondensation an den Wänden des Schmelztiegels oberhalb des Pegels des Bades eine feste anhaftende Schicht bildet, welche einen guten Schutz für das Material gegen die korrosive Wirkung des gasförmigen Chlors bildet. Zum Beginn des Extraktionsbetriebes weist das Bad vorzugsweise eine Titankonzentration von zwischen 3% und 10% auf, mit einer vorzugsweisen Wertigkeit von nicht mehr als 2,1.

Die Extraktionszelle schließt wenigstens eine Kathode 26 und wenigstens eine kombinierte Kathode (TA) des Typs auf, welcher im vorangegangenen beschrieben wurde. Während des Zustands des Anfangs der Elektroextraktion wird das Rahmengestell 3 der zusammengesetzten Elektrode mit Scheidewänden 18 ausgestattet, welche durch Titanbleche gebildet werden und ein Bad aus geschmolzenen halogenen Alkalisalzen oder alkalischen Erdmetallen, vorzugsweise Natriumchlorid, im wesentlichen ohne Titanionen, wird innerhalb des Rahmengestells eingeschlossen.

Die Temperatur des Elektrolyten wird auf einen Wert von vorzugsweise zwischen 800 und 880°C einreguliert. Das Verfahren wird in einer Umgebung mit einem Druck durchgeführt, welcher unter dem atmosphärischen Druck liegt.

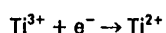
Nachdem die Elektrode in dem Elektrolyten positioniert wurde, wird durch einen Gleichrichter 27 zwischen der anodischen Graphitstange 2 und dem metallischen Rahmengestell 3 ein Potential angelegt, wobei letzteres ein negatives Potential im Verhältnis zu der anodischen Graphitstange 2 annimmt und die Intensität des zugeführten Stromes eine derartige ist, daß eine kathodische Abscheidung des Alkalimetalls oder des alkalischen Erdmetalls verursacht wird, vorzugsweise von Natrium an den Gittern 13. Die kachelförmige Struktur der Gitter unterstützt die Ansammlung von metallischem Natrium an den nach unten gerichteten Oberflächen der konkaven Elemente jedes kachelförmigen Elementes, da das Natrium, welches leichter ist als der Elektrolyt, dazu tendiert, aufzusteigen und unter der gewölbten Wand eines jeden kachelförmigen Elementes festgehalten wird. Das Potential zwischen der Anode und dem Rahmengestell wird angelegt, bis eine wesentliche Ansammlung von Natrium stattgefunden hat.

Dann wird ein Potential zwischen der anodischen Graphitstange 2 und der Kathode 26 angelegt, um zu bewirken, daß Titan abgeschieden wird und die gleichzeitige anodische Auflösung der einschließenden Scheidewände 18 bewirkt wird. Im Ergebnis der anodischen Auflösung der Scheidewände 18 wird eine Übertragung von Material zwischen der Elektrolyt-Außenseite des Rahmengestells, welche Titan-Ionen enthält, und dem Bad im Innern des Rahmengestells hervorgerufen. Die Ti^{2+} -Ionen wandern durch Diffusion in die Richtung zu der Anode und werden zu metallischem Titan reduziert, was mit Hilfe des Natriums geschieht, welches sich innerhalb der Gitterstruktur angesammelt hat und bildet aus diesem Grunde eine mikrokristalline Abscheidung in der Form einer porösen Platte, welche als durchlässiges Diaphragma für die ionische Übertragung der Chlorionen wirkt, aber im wesentlichen für den Fluß der Ti^{2+} -Ionen durch Diffusion in die Richtung zu der Anode undurchlässig ist.

Die Fig. 6 zeigt schematisch den Mechanismus, welcher im Ergebnis der Formierung einer porösen Platte 28 aus mikrokristallinem Titan in Gang gesetzt wird.

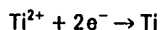
Es sollte beachtet werden, daß die Platte gleichzeitig den Sitz für verschiedene Prozesse bildet, so daß die Platte selbst wie eine Elektrode mit folgenden Funktionen betrieben wird:

- 1) Die Oberfläche der Platte, welche der Anode gegenübersteht, wirkt als monopolare Kathode; hier gibt es eine begrenzte Produktion von metallischem Natrium auf der Platte, mit einer unabhängigen elektrischen Stromversorgung;
- 2) die von der oben erwähnten Oberfläche entgegengesetzte Oberfläche der Platte wirkt als monopolare Kathode, an welcher die Reaktion



stattfindet, wobei die durchschnittliche Wertigkeit des Elektrolyten niedrig gehalten wird;

- 3) das Innere der Platte wirkt als monopolare Kathode, in welcher die halbe Reaktion



stattfindet, mit der Bildung von feinem kristallinem Titan.

- 4) Sie wirkt als eine bipolare Elektrode für einen Teil des Stromes, welcher zwischen die produzierenden Kathoden und die Anoden eingespeist wird, mit einer begrenzten Produktion von Natrium an der Übergangsfläche, welche der Anode gegenüberliegt und der Oxydation von Ti^0 zu Ti^{2+} an der Oberfläche, welche der Kathode gegenüberliegt und außerdem
- 5) als ein Diaphragma, welches die ungehinderte Passage der Cl^{-} -Ionen gestattet, welche den Ionenstrom zwischen den Kathoden und den Anoden tragen, mit einem im wesentlichen vollständigen Niederschlag der Titanionen an der Übergangsfläche, welche der Kathode gegenüberliegt, was durch die Reaktion mit dem Natrium verursacht wird, welches durch die Prozesse 1) und 4) verfügbar wurde, welche im vorangegangenen beschrieben wurden.

Das Potential, welches zwischen der Anode und der Kathode angelegt wurde, wird dann aufrechterhalten, um die Abscheidung des Titans an der Kathode zu erreichen, und der Strom zwischen der Anode und der Platte wird zur gleichen Zeit derart einreguliert, daß die Durchlässigkeit der Platte im wesentlichen konstant gehalten wird. Zu diesem Zweck wird die Intensität des Stromes zwischen der Anode und der Platte vorzugsweise auf einen Wert einreguliert, daß ein Abscheidungsfluß von Natrium an der Übergangsfläche bewirkt wird, welche der Anode gegenüberliegt, welche dazu geeignet ist, den Fluß von Ti^{2+} -Ionen niederzuschlagen, welcher die kathodische Übergangsfläche der Platte durch Diffusion von dem Elektrolyten erreicht und derart, daß im wesentlichen ein Stadium eines Gleichgewichts zwischen der Reduktion der Ti^{2+} -Ionen und der Auflösung des Ti^0 an der Übergangsfläche erreicht wird, welche der Kathode gegenüberliegt.

Bei der Verwendung einer Anlage des Typs, wie er in der Patentanmeldung Nr. EP-A-0210961 beschrieben wurde, ist es besonders leicht, eine „reife“ Kathode durch eine neue zu ersetzen, ohne den Herstellungsablauf zu unterbrechen.

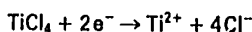
Ein weiterer innovativer Gesichtspunkt des Verfahrens entsprechend der Erfindung besteht in den Schritten für die Auflösung des Rohmaterials für die Anreicherung der Konzentration des Titans in dem Elektrolyten, welcher zu der Extraktionszelle zugeführt wird. Die Auflösung wird mit Hilfe einer Auflösungskathode 28' durchgeführt, welche mit einem Gleichrichter 27 verbunden ist und durch eine Metallstruktur gebildet wird, welche eine große Oberfläche aufweist, die in den Elektrolyten eingetaucht ist und in welche hinein, außerhalb welcher oder benachbart mit welcher mit Hilfe einer Düse 29 flüssiges Titantetrachlorid zugeführt wird. Der Betrieb kann vorteilhaft mit Hilfe einer zusammengesetzten TA-Elektrode der Art durchgeführt werden, wie sie im vorangegangenen beschrieben wurde, welche zum Beginn mit einschließenden Scheidewänden aus Titan versehen ist und ein Bad aus Natriumchlorid enthält, welches im wesentlichen frei von Titanionen innerhalb des Rahmengestells angeordnet ist.

Wenn man beginnt, zum Beispiel mit einem erschöpften Elektrolyten, welcher eine Titan-Ionen-Konzentration in der Größenordnung von 2% aufweist, mit einer durchschnittlichen Wertigkeit von annähernd 2,1; wird ein Potential zwischen der Anode und dem Rahmengestell angelegt, um die Abscheidung von Natrium durch den Mechanismus zu bewirken, welcher im vorangegangenen unter Bezugnahme auf das Stadium der Extraktion beschrieben wurde, und dann wird ein Potential zwischen der Auflösungselektrode und der Kathode angelegt, mit dem Ziel, die Formierung der Platte aus Titan zu bewirken. Dann wird Titantetrachlorid zu der Auflösungskathode zugeführt, in einer Menge, welche im wesentlichen in einem stöchiometrischen Verhältnis zu dem elektrischen Strom steht, welcher zu der Auflösungskathode zugeführt wird, mit dem Ziel, den Elektrolyten anzureichern und ihm die gewünschte Konzentration an Titan-Ionen in der Lösung zu geben, welche im allgemeinen annähernd 10% beträgt.

Der Auflösungsprozeß kann durch die folgenden Reaktionen dargestellt werden:



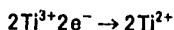
Das gilt bei der halben kathodischen Reaktion



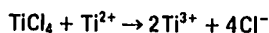
und der anodischen halben Reaktion



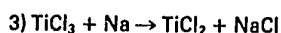
Es sollte bemerkt werden, daß in der Wirklichkeit der kathodische Prozeß die Ti^{3+} -Ionen beinhaltet, entsprechend der Reaktion:



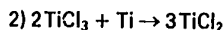
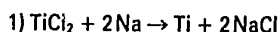
Die Ti^{3+} -Ionen werden erzeugt durch die chemische Reaktion:



Nach dem ersten Stadium, in welchem die Konzentration des Titans, welches in dem Elektrolyten gelöst ist, erhöht wird, ist es vorteilhaft, zur Erreichung einer weiteren Verringerung der durchschnittlichen Wertigkeit des gelösten Titans mit Hilfe einer „Durchweichungs“-Operation, durch eine Einstellung der Zuführung von Titantetrachlorid, eine Verringerung des Stromes, welcher zu der Auflösungskathode zugeführt wird, und eine Einregulierung der Intensität des Stromes an der zusammengesetzten Elektrode, zwischen der Anode und der Platte, auf einen derartigen Wert vorzunehmen, daß die Herstellung von metallischem Natrium an der anodischen Übergangsfläche der Platte aufrechterhalten wird, und die Reduktion des dreiwertigen Titans in einem zweiwertigen Stadium an der kathodischen Übergangsfläche der mittleren Elektrode weiterführen. Während dieser Operation wird das Chlor, welches sich an der Anode entwickelt, zur Außenseite befördert, und das Natrium, welches innerhalb der TEB produziert wird, reagiert mit dem Elektrolyten mit hoher Wertigkeit entsprechend der folgenden Reaktion:



oder besser

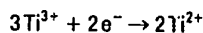


Alternativ sollte bedacht werden, daß die hohe Reduktionswirksamkeit der kathodischen Übergangsfläche durch die direkte Reaktion von Ti^{3+} mit den Elektronen bewirkt wird, welche der mittleren TEB-Elektrode zugeführt werden, wie dieses im vorangegangenen beschrieben wurde, wobei dieser Reaktion vom Standpunkt der Energie vor der Abscheidung von metallischem Natrium der Vorzug gegeben werden sollte, trotz der Konfiguration der Stromwege mit dem größten Widerstand. Nach der Durchweichungsoperation ist es möglich, nicht nur das chemische Gleichgewicht der Reaktion 2) zu erreichen, welche im vorangegangenen angeführt wurde, mit einer durchschnittlichen Wertigkeit von 2,07 bei 825°C, sondern bei einer Weiterführung der elektrochemischen Reaktion $\text{Ti}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Ti}^{2+}$ ist es möglich, ohne ein Gleichgewicht durchschnittliche Wertigkeiten zwischen 2,00 und 2,07 zu erreichen.

Wenn das Auflösungsstadium abgeschlossen ist und eine ausreichende durchschnittliche Wertigkeit in dem Bad erreicht wurde, werden die Ventilelemente 25 für eine ausreichende Zeit geöffnet, um es zu ermöglichen, daß der Elektrolyt in der Extraktionszelle und in der Auflösungszelle homogen wird.

Entsprechend einer Variante kann der Auflösungsprozeß ohne eine Stromzuführung zu der Auflösungsvariante ausgeführt werden, aber unter Verwendung einer TA-zusammengesetzten Elektrode, wie sie im vorangegangenen beschrieben wurde, zu welcher ein Gesamtstrom zwischen der Anode und der mittleren TEB-Elektrode zugeführt wird, welcher aus der Summe zweier Ströme zusammengesetzt wird:

- a) einem ersten Strom, welcher dem stöchiometrischen Verhältnis mit dem Fluß des Tetrachlorids entspricht, welcher zu dem Auflöser zugeführt wird, entsprechend der Reaktion:

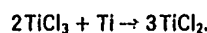


und

- b) einem zweiten Strom, welcher dem Strom entspricht, welcher benötigt wird, um eine ausreichende Produktion von metallischem Natrium zur Niederschlagung des Ti^{2+} als Ti^0 aufrechtzuerhalten.

Bei dieser Variante ist es möglich, die Auflösungskathode zu entfernen und lediglich die Einspritzdüsen zu belassen. Was das Stadium anbelangt, in welchem die das Titan einschließenden Scheidewände 18 der TA-zusammengesetzten Elektrode aufgelöst werden, kann in Abwesenheit der Auflösungselektrode ein kathodischer Strom zu der Metallwand des Schmelztiegels zugeführt werden, um die anodische Auflösung dieser Scheidewände zu verursachen.

Die Durchweichungsoperation für die Reduzierung der durchschnittlichen Wertigkeit des Titans, welches in dem Elektrolyten aufgelöst ist, kann entsprechend einer Variante derart durchgeführt werden, daß es dem Elektrolyten, welcher $TiCl_4$ und $TiCl_3$ enthält, und eine durchschnittliche Wertigkeit größer als 2,1 aufweist, ermöglicht wird, spontan mit metallischem Titan zu reagieren, welches zum Beispiel durch Reste gebildet wird, oder durch wiedergewonnenes Titan aus der Extraktionszelle, in der Abwesenheit eines Stromes, nach der Reaktion:



Diese Operation kann mit einer Periodendauer zwischen 12 und 16 Stunden durchgeführt werden.

Als Zusammenfassung: die bevorzugten Verfahrensweisen sind die folgenden:

- 1) Die Auflösungszelle enthält metallisches Titan, welches zu dem Bad zugeführt ist;
 - a) Einspritzen von Titanatetrachlorid für eine Zeit von angenähert 8 Stunden, wobei die mechanischen Ventilelemente 25 zwischen der Extraktionszelle und der Auflösungszelle geschlossen sind;
 - b) Durchweichen für eine Zeit von angenähert 16 Stunden ohne Strom, wobei während der letzten zwei Stunden dieser Zeit die mechanischen Ventilelemente geöffnet sind;
- 2) Die Auflösungszelle enthält kein zusätzliches metallisches Titan;
 - a) Einspritzung des Tetrachlorids für eine Zeit von angenähert 16 Stunden, wobei die mechanischen Ventilelemente geschlossen sind;
 - b) Durchweichen für eine Zeit von angenähert acht Stunden mit einem begrenzten Strom zu der TEB, wobei während der letzten zwei Stunden der Zeit die mechanischen Ventilelemente geöffnet sind.

Es ist auch möglich, das Extraktionsstadium und das Auflösungsstadium gleichzeitig aufrechtzuerhalten, indem die Zirkulation des Elektrolyten zwischen der Extraktionszelle und der Auflösungszelle durch das Ventilelement 25 aufrechterhalten wird und die Betriebsparameter der kathodischen Auflösungszelle, insbesondere die Zuführung der Halogene reguliert werden, und der Strom zu der Auflösungselektrode und der Strom zu dem Rahmengestell der mittleren Elektrode reguliert werden, derart, daß die Konzentration und die durchschnittliche Wertigkeit der aufgelösten Titanionen auf ihren Betriebswerten gehalten werden.

Beispiel

Das Verfahren zur Herstellung von Titan wird unter Verwendung der Anlage durchgeführt, wie sie in der Patentanmeldung Nr. EP-A-0210961 beschrieben wurde, in welcher der Schmelztiegel in eine Auflösungszelle und eine Extraktionszelle unterteilt ist. Die Extraktionszelle schließt sechs eiserne Kathoden ein, von denen jede eine Oberfläche von $2m^2$ aufweist, und fünf TA-zusammengesetzte Elektroden, welche mit einschließenden Scheidewänden aus Titan versehen sind und ein Bad mit Natriumchlorid innerhalb des Rahmengestells, wie es im vorangegangenen beschrieben wurde. Das elektrolytische Bad ist aus Natriumchlorid und Titanchlorid mit 5% Masseanteilen Titan zusammengesetzt.

Im Anfangsstadium wird ein Strom von angenähert $4000A/m^2$ der kathodischen zu der TA der Extraktionszelle für eine Zeit von einer Stunde zugeführt, nach welcher die Betriebsbedingungen bei einer Stromzuführung von $1500A/m^2$ zu den Kathoden und von $500A/m^2$ der kathodischen Oberfläche der TEB erreicht werden, und die Zellenspannungen in der Größenordnung von 6,5V zwischen der Anode und der Kathode und 5,5V zwischen der Anode und der TEB angelegt werden.

In die Auflösungszelle, welche sich aus drei Auflösungskathoden zusammensetzt, von denen jede eine geometrische Oberfläche von $2m^2$ aufweist und aus zwei TA-zusammengesetzten Elektroden, wird während des Anfangsstadiums für eine Zeitdauer von 1 Stunde und gleichzeitig mit dem Beginn der Extraktionszellen ein Strom von $4000A/m^2$ der kathodischen Oberfläche zu den TA zugeführt, und dann wird ein Betriebsstrom von $2500A/m^2$ zu den Auflösungskathoden und ein Strom von $500A/m^2$ der kathodischen Oberfläche zu den TEB zugeführt, und es wird eine Zellenspannung in der Größenordnung von 6V zwischen der Anode und der Kathode und 5,5V zwischen der Anode und der TEB eingestellt, wobei eine Versorgung von 33,5kg/h von $TiCl_4$ erfolgt.

In 12 Stunden wurden angenähert 12 kg Titan pro Quadratmeter Kathode gesammelt, welches nach dem Auslaugen die Qualität aufwies, welche in der Tabelle 1 ausgewiesen ist.

Tabelle 1

Analyse der elektrolytischen Abscheidung von Titan
Konzentration der Verunreinigungen (ppm)

Element	herkömmlicher Wert	Verfahren entsprechend der Erfindung
Sauerstoff	650	390
Stickstoff	35	25
Kohlenstoff	85	50
Chlor	1 400	160
Eisen	200	50
Wasserstoff	325	217
Aluminium	100	50
Vanadium	100	50
Mangan	100	50
Nickel	100	50
Chrom	100	50

Fortsetzung Tabelle 1

Element	herkömmlicher Wert	Verfahren entsprechend der Erfindung
Molybdän	100	50
Zinn	100	50
Kupfer	100	50
Silizium	100	50
Zirkonium	100	50
Bor	100	30
Yttrium	100	10
Magnesium	100	10
Natrium	1 100	100
Phosphor	30	30
BHN*	90/100	85/86

* BHN = Brinellhärtezahl

FIG. 1

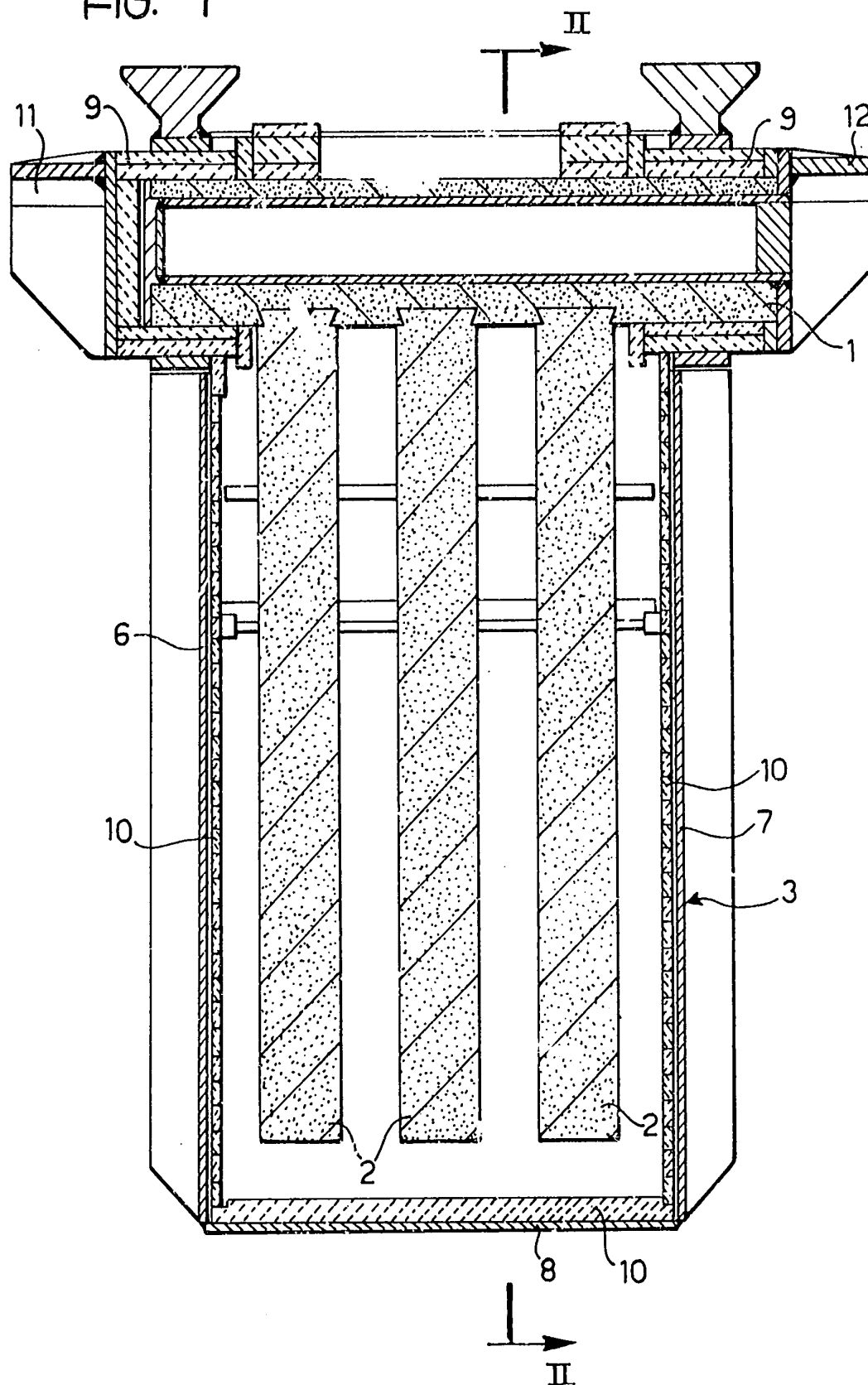


FIG. 2

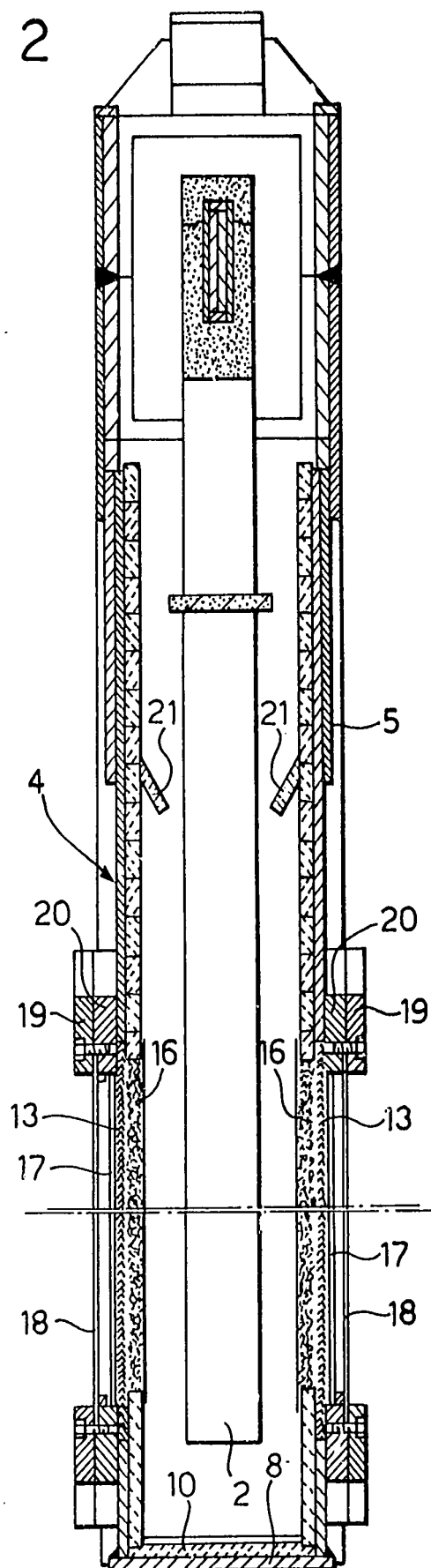


FIG. 6

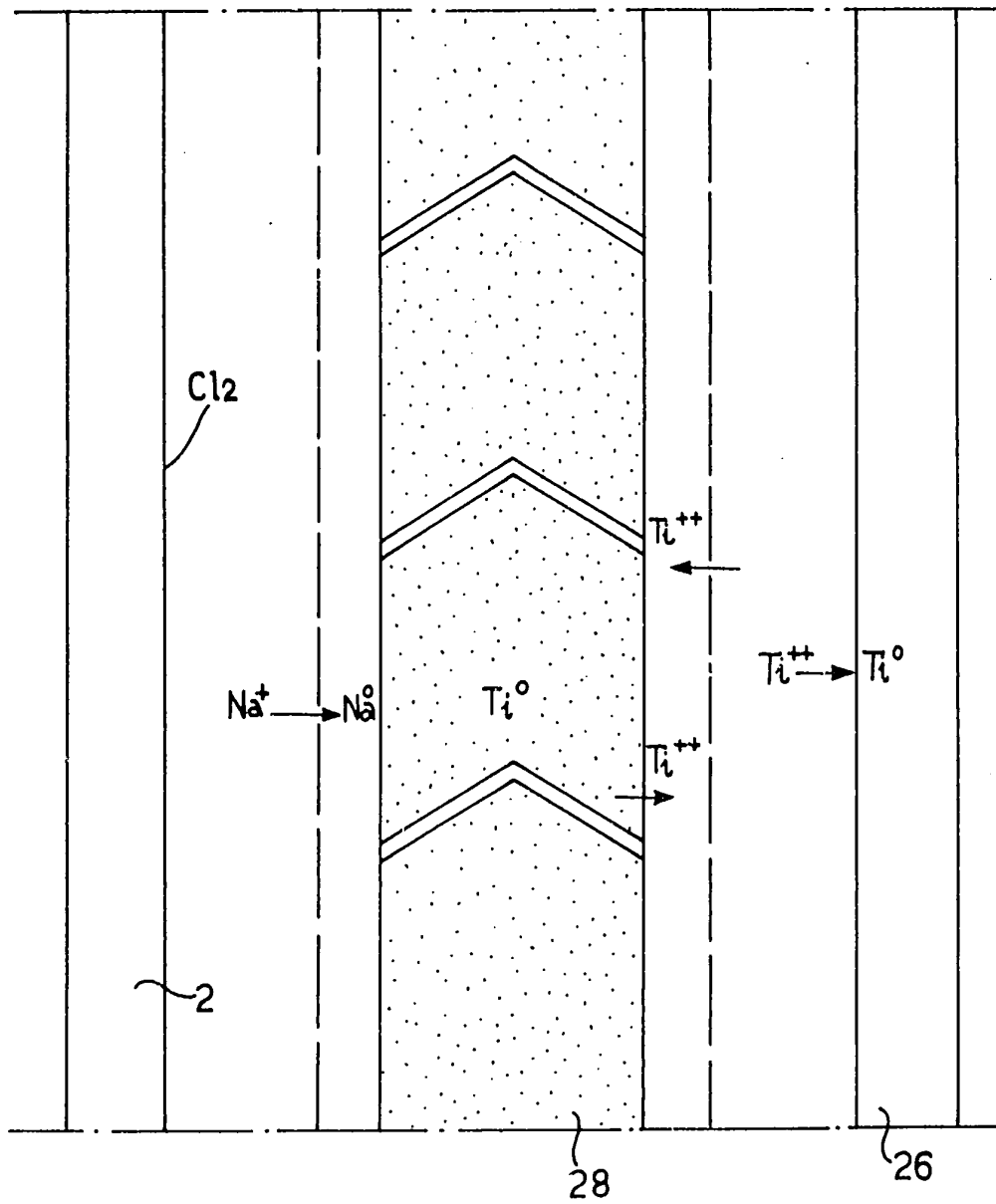


FIG. 7

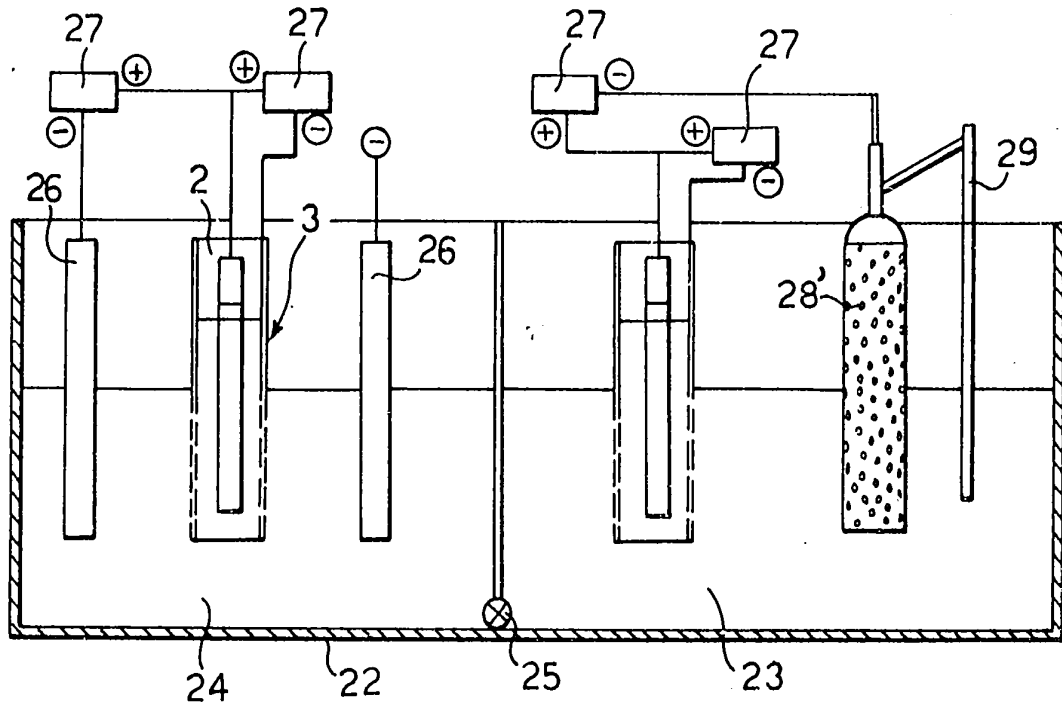


FIG. 3

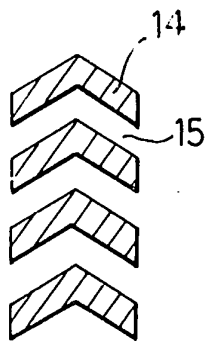


FIG. 4

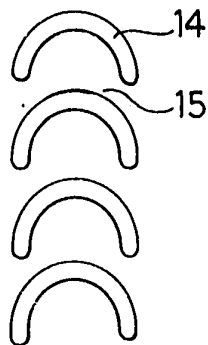


FIG. 5

