



(10) **DE 10 2012 108 564 A1** 2013.04.04

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2012 108 564.1**

(22) Anmeldetag: **13.09.2012**

(43) Offenlegungstag: **04.04.2013**

(51) Int Cl.: **C25C 3/28 (2013.01)**

(30) Unionspriorität:

**201110293657.8 30.09.2011 CN**

(74) Vertreter:

**advotec. Patent- und Rechtsanwälte, 80538,  
München, DE**

(71) Anmelder:

**Pangang Group Panzhihua Iron & Steel Research  
Institute Co., Ltd., Panzhihua, Sichuan Province  
617000, CN**

(72) Erfinder:

**Zhou, Yuchang, Panzhihua, CN; Mu, Tianzhu,  
Panzhihua, CN; Yan, Beilei, Panzhihua, CN;  
Zhao, Sanchao, Panzhihua, CN; Yang, Yangjun,  
Panzhihua, CN**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von metallischem Titan und mittels dieses Verfahrens gewonnenes metallisches Titan**

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von metallischem Titan und mittels dem Verfahren gewonnenes metallisches Titan. Das Verfahren zur Herstellung von metallischem Titan umfasst: Verwenden eines titanhaltigen Materials als Anode, eines Metallmaterials als Kathode und einer Salzsäure als Elektrolyt und Durchführen einer Elektrolyse unter elektrolytischen Bedingungen, um metallisches Titan zu erhalten, wobei das titanhaltige Material eine poröse Struktur mit einem durchschnittlichen Porendurchmesser von 1 bis 10 mm und eine Porosität von 20 bis 60% aufweist und zumindest ein Teil des Titanelements im titanhaltigen Material in der Form von  $TiO_x$  vorliegt, wobei  $2 > x > 0$  ist. Mittels des in der vorliegenden Erfindung vorgeschlagenen Verfahrens wird der Prozess vereinfacht und die Ertragsrate und Reinheit des erzeugten metallischen Titans erhöht.

**Beschreibung**

Querverweis auf verwandte Anmeldungen

**[0001]** Diese Anmeldung beansprucht die Priorität der chinesischen Anmeldung Nr. 201110293657.8, eingereicht am 30. September 2011, betitelt „Method for Production of Metallic Titanium and Metallic Titanium Obtained with the Method“, die ausdrücklich und vollständig mittels Verweis aufgenommen ist.

Bereich der Erfindung

**[0002]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von metallischem Titan und mittels dieses Verfahrens gewonnenes metallisches Titan.

Hintergrund der Erfindung

**[0003]** Titan und Titanlegierungen weisen bestimmte Vorteile, wie geringe Dichte, hohe spezifische Festigkeit, hohe Hitze- und Kältebeständigkeit, hohe Korrosionsbeständigkeit, herausragende Biokompatibilität usw. auf und werden daher als „Metall der Zukunft“, „räumliches Metall“ und „marines Metall“ gelobt.

**[0004]** Titan gehört zu einer Gattung seltener Metalle; allerdings belegt das Element Titan mit seinem Vorkommen in der Erdkruste den siebten Platz (0,45 Gew.-%) und kommt damit in weit größerer Menge vor als viele der gewöhnlichen Metalle. Aufgrund des aktiven Charakters von Titan sind die Anforderungen an den Raffinierungsprozess sehr streng und daher ist es schwierig, Titan in großen Mengen herzustellen. Deshalb ist Titan als „seltenes“ Metallmaterial klassifiziert. Zurzeit ist das Kroll-Verfahren die weltweit gängigste industrielle Herstellungsmethode von metallischem Titan, welche mehrere Arbeitsschritte umfasst, die hauptsächlich Folgendes beinhalten: Herstellung von Titanchlorid aus Titanoxid, Reduktion von Magnesium durch Vakuumdestillation, Nachbehandlung des Produkts, Magnesium-Elektrolyse usw. Der Vorteil des Kroll-Verfahrens liegt in der Wiederverwendung von Chlor und Magnesium. Allerdings hat das Verfahren auch Nachteile, wie eine lange Prozessdauer, eine geringe Reduktionseffizienz und ein hoher Verbrauch von Reduktionsmitteln. Daher sind die Produktionskosten für metallisches Titan sehr hoch. Da Titanmetall in einer Vielzahl industrieller Anwendungsbereiche – von der Luft- und Raumfahrt über militärische Zwecke bis hin zur zivilen Nutzung – immer breitere Verwendung findet, ist die Erforschung und Entwicklung neuer Titan-Raffinierungstechniken zur Reduzierung der Produktionskosten für Titanmetall zu einem zentralen Thema der Forschung in der Titanmetallurgieindustrie geworden.

**[0005]** Bislang wird die Salzschnmelzelektrolyse für die Titanherstellung als meistversprechende Alternative zum Kroll-Verfahren betrachtet. Das Salzschnmelzelektrolyse-Verfahren umfasst typischerweise eine  $\text{TiO}_2$  Salzschnmelzelektrolyse, eine  $\text{TiCl}_4$  Salzschnmelzelektrolyse und eine Salzschnmelzelektrolyse eines carbothermisch reduzierten Produkts von  $\text{TiO}_2$ .

**[0006]** Das FFC Cambridge-Verfahren ist eine typische  $\text{TiO}_2$  Salzschnmelzelektrolyse, bei der festes  $\text{TiO}_2$  als Kathode, Graphit als Anode und  $\text{CaCl}_2$  als Elektrolyt eingesetzt werden. Wenn die aufgewandte, externe Spannung geringer ist als die Zersetzungsspannung der Salzschnmelze, tritt der Sauerstoff an der Kathode in ionischer Form in den Elektrolyt ein, breitet sich zur Anode hin aus und verbindet sich mit Kohlenstoff unter Bildung von  $\text{CO}_2$  oder  $\text{CO}$ -Gas, welches sich von der Anode aus ausbreitet, während metallisches Titan an der Kathode verbleibt. Verglichen mit dem konventionellen Salzschnmelzelektrolyse-Verfahren ist das FFC Verfahren ein innovativer Prozess, der metallisches Titan und Sauerstoff trennt um Titan zu erhalten und mehrere Vorteile, wie Umweltfreundlichkeit, Einfachheit des Prozesses und kontinuierliche Produktion aufweist. Allerdings wurde das FFC Verfahren bislang nur unter Laborbedingungen erfolgreich angewandt, nicht jedoch in der industriellen Produktion, vor allem weil das FFC Verfahren die folgenden Probleme aufweist: die  $\text{TiO}_2$ -Kathode hat einen hohen spezifischen Widerstand, was eine stabile Elektrolyse erschwert; alle Unreinheiten in der Kathode ( $\text{TiO}_2$ ) verbleiben im Titan und das gewonnene Produkt muss daher weiter gereinigt werden. Folglich sind die Produktionskosten für metallisches Titan zu hoch.

**[0007]** Das Elektrolyseverfahren nach Ginatta ist eine typische  $\text{TiCl}_4$  Salzschnmelzelektrolyse, und war Thema von Langzeit- und Vertiefungsforschung in den USA; Japan, der ehemaligen UdSSR, Italien, Frankreich, China usw. und mehrere kleine Anlagen wurden errichtet. Diese Anlagen wurden jedoch letztlich geschlossen, da die erwarteten technischen und wirtschaftlichen Kennzahlen aufgrund von Problemen in der eigentlichen Produktion, zum Beispiel Schäden am Diaphragma und Entstehung dendritischer Kristalle, nicht erreicht wurden.

Zusammenfassung der Erfindung

**[0008]** Um die Nachteile der existierenden Verfahren zur Herstellung metallischen Titans zu überwinden, schlägt die vorliegende Erfindung ein neuartiges Verfahren zur Herstellung von metallischem Titan und mittels dieses Verfahrens gewonnenes metallisches Titan vor.

**[0009]** Die vorliegende Erfindung schlägt ein Verfahren zur Herstellung von metallischem Titan vor, umfassend: Verwenden eines titanhaltigen Materials als

Anode, eines Metallmaterials als Kathode und einer Salzschnmelze als Elektrolyt und Durchführen einer Elektrolyse unter elektrolytischen Bedingungen, um metallisches Titan zu erhalten, wobei das titanhaltige Material eine poröse Struktur mit einem durchschnittlichen Porendurchmesser von 1~10 mm und eine Porosität von 20~60% aufweist und zumindest ein Teil des Titanelements im titanhaltigen Material in der Form von  $TiO_x$  vorliegt, wobei  $2 > x > 0$  ist.

**[0010]** Die vorliegende Erfindung umfasst außerdem ein weiteres Verfahren zur Herstellung von metallischem Titan, welches die folgenden Schritte umfasst:

(1) Inkontaktbringen eines geschmolzenen, Titanoxid enthaltenden Rohmaterials mit einem kohlenstoffhaltigen Reduktionsmittel, so dass das Titanoxid im Titanoxid enthaltenden Rohmaterial vollständig oder teilweise zu  $TiO_x$  reduziert wird, wobei  $2 > x > 0$  ist, um geschmolzene Titanschlacke zu erhalten, die das Reduktionsprodukt von  $TiO_x$  enthält;

(2) Kühlen der zu formenden, geschmolzenen Titanschlacke, die das in Schritt (1) erzeugte Reduktionsprodukt von  $TiO_x$  enthält, um titanhaltiges Material zu erhalten, wobei das Kühlen so durchgeführt wird, dass der durchschnittliche Porendurchmesser des titanhaltigen Materials 1~10 mm und die Porosität 20~60% beträgt;

(3) Verwenden des in Schritt (2) erhaltenen titanhaltigen Materials als Anode, eines Metallmaterials als Kathode und einer Salzschnmelze als Elektrolyt und Durchführen einer Elektrolyse unter elektrolytischen Bedingungen, um metallisches Titan zu erhalten.

**[0011]** Zusätzlich schlägt die vorliegende Erfindung metallisches Titan vor, das durch das oben beschriebene Produktionsverfahren gewonnen wird.

**[0012]** Der Erfinder der vorliegenden Erfindung hat festgestellt, dass das titanhaltige Material im Falle eines gesteuerten, durchschnittlichen Porendurchmessers des titanhaltigen Materials von 1~10 mm und einer gesteuerten Porosität von 20~60% den Anforderungen für eine Anode entsprechen kann und dass sich die bei der Elektrolyse erzeugten Gase (z. B. CO, CO<sub>2</sub> usw.) erfolgreich ausbreiten können und die Reinheit und Ertragsrate des metallischen Titans daher sehr hoch sind. Darüber hinaus ist das bestehende Salzschnmelzelektrolyse-Verfahren für das carbothermische Reduktionsprodukt von Titanoxid typischerweise das MER-Verfahren, d. h. das Titanoxid und das kohlenstoffhaltige Reduktionsmittel werden in einer Kugelmühle gemahlen und gemischt, druckgepresst und gesintert, um die Anode zu bilden; oder das Titanoxid und das kohlenstoffhaltige Reduktionsmittel werden gemischt und gesintert und dann mit kohlenstoffhaltigem Reduktionsmittel und Bindemittel gemischt, druckgepresst und gesintert, um die Anode zu bilden. Der Erfinder der vorliegenden Erfindung

hat festgestellt, dass das Verfahren sehr komplex ist und die erhaltene Anode leicht zerbrechlich ist und den Anforderungen für die Anwendung nicht entspricht, wenn sie in der Herstellung nicht fest genug gepresst wurde, wohingegen schwerwiegende Probleme wie eine anodische Polarisation im elektrolytischen Prozess auftreten können, wenn die Anode zu fest gepresst wurde. Des Weiteren besitzt Anodenmaterial, welches durch Druckpressen und Sintern gewonnen wird, für gewöhnlich einen kleinen Porendurchmesser und geringe Porosität. Folglich ist es für die im elektrolytischen Prozess erzeugten Gase (z. B. CO) schwierig, sich auszubreiten und daher ist der elektrolytische Effekt nicht zufriedenstellend. Mit dem Verfahren zur Herstellung von titanhaltigem Material in einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird dagegen zunächst ein geschmolzenes, Titanoxid enthaltendes Rohmaterial mit einem kohlenstoffhaltigen Reduktionsmittel in Kontakt gebracht, so dass das Titanoxid in dem geschmolzenen, Titanoxid enthaltenden Rohmaterial vollständig oder teilweise zu  $TiO_x$  reduziert wird, um geschmolzene Titanschlacke zu erhalten, die das Reduktionsprodukt von  $TiO_x$  enthält. Anschließend wird die Titanschlacke, die das Reduktionsprodukt von  $TiO_x$  enthält, gekühlt, um geformt zu werden; dadurch kann das erhaltene Reduktionsprodukt einerseits zum Formen der Anode direkt gekühlt werden, ohne zusätzliche Behandlung (z. B. Mischen, Kugelmahlen und Pressen des Titanoxid enthaltenden Rohmaterials und des kohlenstoffhaltigen Reduktionsmittels zum Formen der Anode und anschließendes Sintern; oder Pressen der Mischung aus dem erhaltenen festen Reduktionsprodukte und Bindemittel zum Formen der Anode und anschließendes Sintern); daher ist das Verfahren vereinfacht; andererseits kann das durch Inkontaktbringen von Titanoxid enthaltendem Rohmaterial mit dem kohlenstoffhaltigen Reduktionsmittel erhaltene Reduktionsprodukt eines oder mehrere Mitglieder der Gruppe  $TiO$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $Ti_3O_5$  und  $Ti_4O_7$  enthalten. Das erhaltene Reduktionsprodukt wird durch Steuerung der Kontaktbedingungen in einem geschmolzenen Zustand gehalten und das geschmolzene Reduktionsprodukt wird zur Formung direkt gekühlt. Somit ist das Reduktionsprodukt in einem homogenen Zustand, die hierdurch erhaltene Anode hat eine homogene Zusammensetzung und der elektrolytische Vorgang ist stabil.

**[0013]** Weitere Charakteristika und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden in der folgenden Beschreibung der Ausführungsformen detailliert dargelegt.

Detaillierte Beschreibung der Ausführungsformen

**[0014]** Im Folgenden werden die Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung beschrieben. Es soll darauf hingewiesen werden, dass die hier dargelegten Ausführungsformen lediglich der Beschreibung

und Erklärung der vorliegenden Erfindung dienen und nicht als Einschränkung der vorliegenden Erfindung verstanden werden sollen.

**[0015]** Das Verfahren zur Herstellung von metallischem Titan, das von der vorliegenden Erfindung vorgeschlagen wird, umfasst: das Verwenden eines titanhaltigen Materials als Anode, eines Metallmaterials als Kathode und einer Salzschnmelze als Elektrolyt und die Durchführung einer Elektrolyse unter elektrolytischen Bedingungen, um metallisches Titan zu erhalten, wobei das titanhaltige Material eine poröse Struktur aufweist und einen durchschnittlichen Porendurchmesser von 1~10 mm, vorzugsweise 3~7 mm, und eine Porosität von 20~60%, vorzugsweise 40~60%, besitzt und wobei zumindest ein Teil des Titanelements in dem titanhaltigen Material in der Form von  $TiO_x$  vorliegt, wobei  $2 > x > 0$  ist.

**[0016]** Es ist dem Fachmann bekannt, dass das Fusions- und Elektrolyseverfahren verlangt, dass die Anode eine gewisse Löslichkeit im Salzschnmelzelektrolyt besitzen muss. Da Titanoxid jedoch eine sehr geringe, bzw. keine Löslichkeit im Salzschnmelzelektrolyt aufweist, kann es nicht direkt als Anode zur Gewinnung von metallischem Titan durch Elektrolyse genutzt werden, daher ist  $x \neq 2$ . Allerdings kann die Löslichkeit von Titanoxiden geringerer Wertigkeit von  $TiO_x$  ( $2 > x > 0$ ) die Anforderungen für eine Salzschnmelzelektrolyse erfüllen. Außerdem ist es aus dem Prinzip der Salzschnmelzelektrolyse bekannt, dass Titanoxide niedriger Wertigkeit von  $TiO_x$  ( $2 > x > 0$ ) auch andere Anforderungen an die Anode für eine Salzschnmelzelektrolyse erfüllen können. Daher ist der Wert von  $x$  in der vorliegenden Erfindung nicht spezifisch eingegrenzt, solange er im oben genannten Bereich liegt.

**[0017]** Obwohl der Anteil von  $TiO_x$  ( $2 > x > 0$ ) im titanhaltigen Material in einem weiten Bereich angesetzt und variiert werden kann, ist der Anteil an  $TiO_x$  im titanhaltigen Material in der vorliegenden Erfindung vorzugsweise bei  $\geq 45$  Gew.-% festgesetzt, um die Effizienz der Elektrolyse zu erhöhen.

**[0018]** Für das Produktionsverfahren des titanhaltigen Materials ist in der vorliegenden Erfindung keine spezifische Begrenzung definiert, so lange das Verfahren den durchschnittlichen Porendurchmesser und die Porosität im oben angegebenen Bereich steuern kann. Vorzugsweise wird das titanhaltige Material mit einem Produktionsverfahren hergestellt, das die folgenden Schritte umfasst:

(1) Inkontaktbringen eines geschmolzenen, Titanoxid enthaltenden Rohmaterials mit einem kohlenstoffhaltigen Reduktionsmittel, so dass das Titanoxid im Titanoxid enthaltenden Rohmaterial vollständig oder teilweise zu  $TiO_x$  reduziert wird, um

geschmolzene Titanschlacke zu erhalten, die das Reduktionsprodukt von  $TiO_x$  enthält;  
(2) Kühlen der zu formenden, geschmolzenen Titanschlacke, die das in Schritt (1) gewonnene Reduktionsprodukt von  $TiO_x$  enthält.

**[0019]** Hierbei wird festgestellt, dass das Kühlen ein natürliches Kühlen ohne Zuführung äußeren Drucks ist. Die Kühlungsbedingungen beinhalten für gewöhnlich Druck und Abkühlgeschwindigkeit. Um ein titanhaltiges Material zu erhalten, das den oben genannten Porendurchmesser und die genannte Porosität aufweist, erfolgt das Kühlen beispielsweise bei einem Druck von  $0,9 \times 10^5 \sim 1,2 \times 10^5$  Pa (Absolutdruck) und einer Abkühlgeschwindigkeit von 100~150°C/h.

**[0020]** In der vorliegenden Erfindung wird das geschmolzene, Titanoxid enthaltende Rohmaterial, wie oben dargestellt, mit einem kohlenstoffhaltigen Reduktionsmittel in Kontakt gebracht und die Kontaktbedingungen werden so gesteuert, dass die Reduktion der Titanverbindungen im Titanoxid enthaltenden Rohmaterial zu Titanverbindungen mit niedriger Wertigkeit (höher als nullwertig und niedriger als vierwertig) gewährleistet ist und die Produkte sich im geschmolzenen Zustand befinden, so dass die Reduktionsprodukte unterschiedlicher Wertigkeit miteinander interagieren können, um einen homogenen Zustand zu erreichen. Noch wichtiger ist, dass nachdem die Titanschlacke, die das geschmolzene Reduktionsprodukt von Titan mit niedriger Wertigkeit enthält, gekühlt ist. Um geformt zu werden, liegt darüber hinaus das titanhaltige Material in einer porösen Struktur vor, welche effektiv sicher stellt, dass sich die Gase ( $CO$ ,  $CO_2$  usw.), die während der Elektrolyse entstehen, erfolgreich ausbreiten und das Ergebnis der Elektrolyse damit sehr gut ist.

**[0021]** In der vorliegenden Erfindung ist es der Zweck des Inkontaktbringens des Titanoxid enthaltenden Rohmaterials mit dem kohlenstoffhaltigen Reduktionsmittel, das Titan mit hoher Wertigkeit im Titanoxid enthaltenden Rohmaterial zu Titan mit niedriger Wertigkeit zu reduzieren, welches Hohlräume besitzt und eine Art zwischen Leiter und Halbleiter aufweist. Daher hat das Titan mit niedriger Wertigkeit eine höhere elektrische Leitfähigkeit und kann im Salzschnmelzelektrolyt aufgelöst werden. Die Kontaktbedingungen beinhalten Kontakttemperatur, Kontaktdruck und Kontaktdauer, wobei die Kontaktbedingungen als geeignet angesehen werden können, solange durch sie gewährleistet ist, dass das Titanoxid im Titanoxid enthaltenden Rohmaterial zu Titan mit niedriger Wertigkeit reduziert werden kann und geschmolzene Titanschlacke gewonnen werden kann, die das Reduktionsprodukt des Titans mit niedriger Wertigkeit enthält. Vorzugsweise findet das Inkontaktbringen bei einer Temperatur von 1650~2000°C, einem Druck von -100~100 Pa (Absolutdruck) und inner-

halb von 2~10 h statt. Insbesondere findet die Inkontaktbringung bei einer Temperatur von 1650~1750°C, einem Druck von -50~50 Pa (Absolutdruck) und innerhalb von 3~5 h statt. Unter diesen Bedingungen wird das Titanoxid im Titanoxid enthaltenden Rohmaterial vollständig oder fast vollständig zu Titan mit niedriger Wertigkeit reduziert.

**[0022]** Aufgrund der Reduktionsfähigkeit des kohlenstoffhaltigen Reduktionsmittels kann Titanoxid statt zu einer simplen Substanz zu dem Produkt mit einer Wertigkeit unter vier reduziert werden, wie eine oder mehrere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $TiO$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $Ti_3O_5$  und  $Ti_4O_7$ , wenn die Redoxreaktion zwischen dem kohlenstoffhaltigen Reduktionsmittel und dem Titanoxid enthaltenden Rohmaterial stattfindet. Es ist dem Fachmann bekannt, dass das Fusions-Elektrolyse-Verfahren verlangt, dass die Anode eine gewisse Löslichkeit im Salzschnmelzelektrolyt aufweist. Da Titanoxid allerdings eine sehr geringe, bzw. keine Löslichkeit im Salzschnmelzelektrolyt aufweist, kann es nicht direkt als Anode verwendet werden, um metallisches Titan durch Elektrolyse zu gewinnen; daher ist  $x \neq 2$ . Allerdings kann die Löslichkeit von Titanoxiden von  $TiO_x$  ( $2 > x > 0$ ) im Salzschnmelzelektrolyt die Anforderung der Elektrolyse erfüllen. Darüber hinaus ist es aus dem Prinzip der Salzschnmelzelektrolyt bekannt, dass Titanoxide mit niedriger Wertigkeit von  $TiO_x$  ( $2 > x > 0$ ) auch andere Erfordernisse der Anode an die Salzschnmelzelektrolyt erfüllen können. Daher ist die Zusammensetzung des Reduktionsprodukts im von der vorliegenden Erfindung vorgeschlagenen Verfahren nicht spezifisch eingegrenzt, solange das Titanoxid zu Titanverbindungen mit niedriger Wertigkeit reduziert wird, zum Beispiel zu einer oder mehreren aus der Gruppe umfassend  $TiO$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $Ti_3O_5$  und  $Ti_4O_7$ .

**[0023]** In der vorliegenden Erfindung kann das Mengenverhältnis von titanischen Verbindungen im Titanoxid enthaltenden Rohmaterial zu Kohlenstoff im kohlenstoffhaltigen Reduktionsmittel über einen weiten Bereich variieren, z. B. berechnet für Titanoxid; das Molverhältnis von titanischen Verbindungen im Titanoxid enthaltenden Rohmaterial zu Kohlenstoff im kohlenstoffhaltigen Reduktionsmittel kann 1:1~3 betragen. Aufgrund der Tatsache, dass das Titanoxid enthaltende Rohmaterial darüber hinaus normalerweise weitere reduzierende Substanzen enthält, z. B. Eisenionen usw. ist die tatsächliche Menge an kohlenstoffhaltigem Reduktionsmittel oftmals geringfügig höher als die zur Verbesserung des Reduktionsergebnisses benötigte Menge. Vorzugsweise beträgt das für Titanoxid berechnete Molverhältnis von titanischen Verbindungen im Titanoxid enthaltenden Rohmaterial zu Kohlenstoff im kohlenstoffhaltigen Reduktionsmittel 1:1,5~3, insbesondere 1:1,5~2,5.

**[0024]** In der vorliegenden Erfindung kann das Titanoxid enthaltende Rohmaterial jedes beliebige Ti-

tanoxid enthaltende Rohmaterial sein. Das Titanoxid enthaltende Material kann zum Beispiel Titankonzentrat und/oder titanhaltige Schlacke sein. Die Titankonzentrate werden aus Ilmenit oder titanhaltigem Magnetit raffiniert und enthalten hauptsächlich Titanoxid (42~65 Gew.-%), Eisensequioxid (5~40 Gew.-%), Eisenoxid (5~40 Gew.-%) und einige chemische Verbindungen aus Phosphor-, Schwefel-, Magnesium- und Kalziumelementen (2~10 Gew.-%). Die titanhaltige Schlacke bezieht sich auf die Schlacke, die produziert wird, wenn andere wertvolle Metalle aus titanhaltigen Mineralien extrahiert werden und enthält hauptsächlich Titanoxid (15~30 Gew.-%), Kalziumoxid (10~25 Gew.-%), Aluminiumoxid (10~20 Gew.-%) und Siliziumdioxid (10~28 Gew.-%).

**[0025]** In der vorliegenden Erfindung kann das kohlenstoffhaltige Reduktionsmittel jedes beliebige kohlenstoffhaltige Reduktionsmittel sein, so lange es das Titanoxid im Titanoxid enthaltenden Rohmaterial zu Titanverbindungen mit niedriger Wertigkeit (z. B. dreiwertige und zweiwertige Titanverbindungen) reduzieren kann. Das kohlenstoffhaltige Reduktionsmittel kann zum Beispiel ein oder mehrere Stoffe aus der Gruppe bestehend aus magerer Steinkohle, Weichkohle, Holzkohle, Koks und raffiniertem Koks sein. Magere Steinkohle ist die Kohle mit dem höchsten Anteil an Inkohlung, einem hohen Kohlenstoffanteil (80 Gew.-% oder mehr) und einem geringen Anteil an flüchtigen Bestandteilen (unter 10 Gew.-%). Die Weichkohle besitzt einen Kohlenstoffanteil von 75~90 Gew.-%. Holzkohle besitzt einen Kohlenstoffanteil von 65~95 Gew.-%. Koks wird aus Weichkohle durch Erhitzen bei 950~1050°C, Trocknen, Thermolysieren, Schmelzen, Agglomerieren, Verfestigen, Kontraktieren usw. gewonnen und besitzt einen Kohlenstoffanteil von 75~85 Gew.-%. Das raffinierte Koks ist ein Produkt, das durch die Destillation von Rohöl zur Trennung von Leichtöl und Schweröl und anschließender Behandlung des Schweröls durch Pyrolyse gewonnen wird. Die Erscheinungsform des Koks sind schwarze Blöcke (oder Granulat) in unregelmäßiger Form und Größe und zeigt einen metallischen Glanz; das Koksgranulat hat eine poröse Struktur und einen Kohlenstoffanteil von 90 Gew.-% oder höher. Die restlichen Komponenten sind Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Metallelemente.

**[0026]** Die Art des Metalls für die Kathode ist in der vorliegenden Erfindung nicht spezifisch definiert, solange das Metallmaterial mit der Anode der vorliegenden Erfindung zur Erreichung der Elektrolyse und zur Herstellung von metallischem Titan zusammenarbeiten kann. Für die Verbesserung der Lebensdauer der Anode und der Reinheit des gewonnenen metallischen Titans kann das Metallmaterial für die Kathode jedoch vorzugsweise eines oder mehrere Metalle der Gruppe bestehend aus Karbonstahl, Molybdän, Kupfer und Nickel sein.

**[0027]** Normalerweise bezieht sich Elektrolyt auf eine chemische Verbindung, die nach Auflösung in Wasser oder im geschmolzenen Zustand Elektrizität leiten kann. In der vorliegenden Erfindung wird zum Zweck der Verbesserung der Reinheit des gewonnenen metallischen Titans und zur Verringerung des Eindringens von Fremdmaterial vorzugsweise ein Salzschnmelzematerial als Elektrolyt verwendet. Das Salzschnmelzematerial kann zum Beispiel eine aus Alkalichlorid und/oder einem Chlorid eines Erdalkalimetalls gebildete Salzschnmelze sein. Das Alkalichlorid kann zum Beispiel Natriumchlorid und/oder Kaliumchlorid sein. Das Chlorid eines Erdalkalimetalls kann Magnesiumchlorid und/oder Kalziumchlorid sein.

**[0028]** Obwohl die Elektrolysebedingungen keinen bedeutenden Einfluss auf die Reinheit des gewonnenen metallischen Titans haben, umfassen die Elektrolysebedingungen zum Ausgleich zwischen Effizienz und Ertrag in der vorliegenden Erfindung vorzugsweise eine Anodenstromdichte von  $0,05\sim 2\text{ A/cm}^2$  und eine Kathodenstromdichte von  $0,05\sim 2\text{ A/m}^2$ , insbesondere eine Anodenstromdichte von  $0,1\sim 1\text{ A/cm}^2$  und eine Kathodenstromdichte von  $0,1\sim 1\text{ A/cm}^2$ .

**[0029]** In der vorliegenden Erfindung kann die Temperatur der Salzschnmelze (d. h. die Temperatur der Elektrolyse) in einem weiten Bereich variieren, solange die Temperatur höher als der Schmelzpunkt des Salzes ist, welches die Salzschnmelze bildet, und niedriger als der Siedepunkt und die Zersetzungstemperatur des Salzes, welches die Salzschnmelze bildet. Die Temperatur der Elektrolyse kann zum Beispiel  $600\sim 900^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $600\sim 800^\circ\text{C}$ , betragen. Der Zeitpunkt der Elektrolyse kann je nach der Menge des zu elektrolysierenden Titans niedriger Wertigkeit und den Bedingungen der Elektrolyse gewählt werden, so dass mindestens 90% des Titans niedriger Wertigkeit zu metallischem Titan umgewandelt werden.

**[0030]** In der vorliegenden Erfindung neigt das durch Elektrolyse hergestellte metallische Titan dazu, bei der Temperatur der Elektrolyse mit dem Sauerstoff aus der Luft zu reagieren. Um die Reinheit des gewonnenen metallischen Titans zu verbessern, wird die Elektrolyse daher vorzugsweise in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Schutzgasatmosphäre kann wahlweise aus Stickstoff und einem oder mehreren Edelgasen aus dem Periodensystem der Elemente bestehen und ist vorzugsweise Argongas.

**[0031]** Ein weiteres von der vorliegenden Erfindung vorgeschlagenes Verfahren zur Herstellung von metallischem Titan umfasst die folgenden Schritte:

(1) Inkontaktbringen eines geschmolzenen, Titanoxid enthaltenden Rohmaterials mit einem kohlenstoffhaltigen Reduktionsmittel, so dass das Titanoxid im Titanoxid enthaltenden Rohmaterial voll-

ständig oder teilweise zu  $\text{TiO}_x$  reduziert wird, wobei  $2 > x > 0$  ist, um geschmolzene Titanschlacke zu erhalten, welche das Reduktionsprodukt von  $\text{TiO}_x$  enthält;

(2) Kühlen der zu formenden, geschmolzenen Titanschlacke, welche das in Schritt (1) erzeugte Reduktionsprodukt von  $\text{TiO}_x$  enthält, um ein titanhaltiges Material zu erhalten, wobei das Kühlen so durchgeführt wird, dass der durchschnittliche Porendurchmesser des titanhaltigen Materials  $1\sim 10\text{ mm}$  und die Porosität  $20\sim 60\%$  beträgt;

(3) Verwenden des in Schritt (2) erzeugten titanhaltigen Materials als Anode, eines Metallmaterials als Kathode und einer Salzschnmelze als Elektrolyt und Durchführen der Elektrolyse unter elektrolytischen Bedingungen, um metallisches Titan zu erhalten.

**[0032]** Die Art und Menge der Substanzen in den oben genannten Schritten, die Kontaktbedingungen für den Kontakt zwischen dem Titanoxid enthaltenden Rohmaterial und dem kohlenstoffhaltigen Reduktionsmittel, die Kühlungsbedingungen und die Elektrolysebedingungen wurden bereits vorstehend beschrieben und werden hier nicht weiter detailliert.

**[0033]** Des Weiteren schlägt die vorliegende Erfindung mittels des vorstehend beschriebenen Verfahrens gewonnenes metallisches Titan vor.

**[0034]** Im Folgenden werden weitere Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung im Detail beschrieben.

**[0035]** In den folgenden und vergleichenden Beispielen ist die Ertragsrate von metallischem Titan gleich dem tatsächlichen Ertrag von metallischem Titan  $\times 100\%$ , der durchschnittliche Porendurchmesser des titanhaltigen Materials wird mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM; von Hitachi, Modell S-4700) gemessen und die Porosität wird anhand einer Stickstoffadsorptionsanalyse ermittelt.

#### Beispiel 1

**[0036]** Es werden 100 g geschmolzene Titankonzentrate, hergestellt von Panzhihua (wobei  $\text{TiO}_2$ : 47, 5 Gew.-%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 5,74 Gew.-%, FeO: 34,48 Gew.-%, CaO: 1,42 Gew.-%, MgO: 6,22 Gew.-%), und 14 g magere Steinkohle (wobei Kohlenstoffanteil 78, 5 Gew.-%) in einen Elektroofen gegeben und für 5 h bei  $1750^\circ\text{C}$  Temperatur und  $-50\text{ Pa}$  Druck (Absolutdruck) geschmolzen, um geschmolzene Titanschlacke zu erhalten. Die geschmolzene Titanschlacke wird in eine  $\Phi 400 \times 600$  Gussstahlform gegossen und ohne Zuführung äußeren Drucks gekühlt (Druck:  $0,9 \times 10^5\text{ Pa}$ , Kühlungsrate:  $150^\circ\text{C/h}$ ), um ein titanhaltiges Material mit poröser Struktur zu erhalten, wobei der durchschnittliche Porendurchmesser

des titanhaltigen Materials 5,75 mm und die Porosität 45% beträgt. Das titanhaltige Material wird als Anode verwendet, eine  $\Phi 80 \times 600$  Karbonstahlstange als Kathode und NaCl-KCl (Gewichtsverhältnis 1:1) als Salzschnmelzelektrolyt und für 300 min bei 820°C unter Argonschutzgas elektrolysiert, wobei die Anodenstromdichte 0,2 A/cm<sup>2</sup> und die Kathodenstromdichte 0,2 A/cm<sup>2</sup> beträgt. Nach Vollendung der Elektrolyse wird die Kathode herausgenommen, natürlich gekühlt, mit 0,5 Gew.-% verdünnter Salzsäure und deionisiertem Wasser gewaschen und das Produkt anschließend getrocknet, um 22,5 g eines metallischen Titan enthaltenden Produkts zu erhalten. Die Ertragsrate des metallischen Titans beträgt 46,66%. Während des Vorgangs der Elektrolyse ist die Stromschwankung sehr gering, was auf die Stabilität der Elektrolyse hinweist. Die mit Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelten, enthaltenen Elemente des metallischen Titan enthaltenden Produkts verteilen sich wie folgt: Ti: 98,5 Gew.-%, Fe: 0,95 Gew.-%, O: 0,37 Gew.-% und H: 0,18 Gew.-%.

#### Beispiel 2

**[0037]** Es werden 60 g geschmolzene Titankonzentrate, hergestellt von Panzhihua (wobei TiO<sub>2</sub>: 47,5 Gew.-%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 5,74 Gew.-%, FeO: 34,48 Gew.-%, CaO: 1,42 Gew.-%, MgO: 6,22 Gew.-%), 40 g Titankonzentrate, hergestellt von Yunan (wobei TiO<sub>2</sub>: 49,85 Gew.-%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 9,68 Gew.-%, FeO: 36,50 Gew.-%, CaO: 0,24 Gew.-%, MgO: 1,99 Gew.-%), und 20 g magere Steinkohle (wobei Kohlenstoffanteil 78,5 Gew.-%) in einen Elektroofen gegeben und für 3 h bei 1650°C Temperatur und 50 Pa (Absolutdruck) geschmolzen, um geschmolzene Titanschlacke zu erhalten. Die geschmolzene Titanschlacke wird in eine  $\Phi 300 \times 600$  Gussstahlform gegossen und ohne Zuführen äußeren Drucks gekühlt (Druck:  $1,0 \times 10^5$  Pa, Abkühlungsgeschwindigkeit: 100°C/h), um ein titanhaltiges Material mit poröser Struktur zu erhalten, wobei der durchschnittliche Porendurchmesser des titanhaltigen Materials 6,5 mm und die Porosität 55,3% beträgt. Das titanhaltige Material wird als Anode verwendet, eine  $\Phi 60 \times 600$  Karbonstahlstange als Kathode und NaCl-KCl (Gewichtsverhältnis 1:1) als Salzschnmelzelektrolyt und für 300 min bei 900°C unter Schutzgas elektrolysiert, wobei die Anodenstromdichte 2 A/cm<sup>2</sup> und die Kathodenstromdichte 1 A/cm<sup>2</sup> beträgt. Während des Vorgangs der Elektrolyse ist die Stromschwankung sehr gering, was auf die Stabilität der Elektrolyse hinweist. Nach Vollendung der Elektrolyse wird die Kathode herausgenommen, natürlich gekühlt, mit 0,5 Gew.-% verdünnter Salzsäure und deionisiertem Wasser gewaschen und das Produkt anschließend getrocknet, um 14 g eines metallischen Titan enthaltenden Produkts zu erhalten. Die Ertragsrate des metallischen Titans beträgt 48,03%. Die mit Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelten, enthaltenen Elemente des metallischen Titan enthaltenden Produkts verteilen sich wie folgt: Ti: 97,78 Gew.-%,

%, Fe: 0,85 Gew.-%, O: 1,25 Gew.-% und H: 0,12 Gew.-%.

#### Beispiel 3

**[0038]** Es werden 100 g geschmolzene Titankonzentrate, hergestellt von Yunan (wobei TiO<sub>2</sub>: 49,85 Gew.-%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 9,68 Gew.-%, FeO: 36,50 Gew.-%, CaO: 0,24 Gew.-%, MgO: 1,99 Gew.-%), und 22 g Koks (wobei Kohlenstoffanteil 85,5 Gew.-%) in einen Elektroofen gegeben und für 4 h bei 1700°C Temperatur und 5 Pa (Absolutdruck) geschmolzen, um geschmolzene Titanschlacke zu erhalten. Die geschmolzene Titanschlacke wird in eine  $\Phi 200 \times 400$  Gussstahlform gegossen und ohne Zuführen äußeren Drucks gekühlt (Druck:  $1,2 \times 10^5$  Pa, Abkühlungsgeschwindigkeit: 120°C/h), um ein titanhaltiges Material mit poröser Struktur zu erhalten, wobei der durchschnittliche Porendurchmesser des titanhaltigen Materials 3,5 mm und die Porosität 60 % beträgt. Das titanhaltige Material wird als Anode verwendet, eine  $\Phi 50 \times 400$  Karbonstahlstange als Kathode und NaCl-KCl (Gewichtsverhältnis 1:1) als Salzschnmelzelektrolyt und für 210 min bei 850°C unter Schutzgas elektrolysiert, wobei die Anodenstromdichte 1 A/cm<sup>2</sup> und die Kathodenstromdichte 1,5 A/cm<sup>2</sup> beträgt. Während des Vorgangs der Elektrolyse ist die Stromschwankung sehr gering, was auf die Stabilität der Elektrolyse hinweist. Nach Vollendung der Elektrolyse wird die Kathode herausgenommen, natürlich gekühlt, mit 0,5 Gew.-% verdünnter Salzsäure und deionisiertem Wasser gewaschen und anschließend getrocknet, um 23,5 g eines metallischen Titan enthaltenden Produkts zu erhalten. Die Ertragsrate des metallischen Titans beträgt 46,33%. Die mit Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelten, enthaltenen Elemente des metallischen Titan enthaltenden Produkts verteilen sich wie folgt: Ti: 98,28 Gew.-%, Fe: 0,55 Gew.-%, O: 1,05 Gew.-% und H: 0,12 Gew.-%.

#### Beispiel 4

**[0039]** Es wird metallisches Titan mit dem in Beispiel 2 beschriebenen Verfahren hergestellt, mit folgendem Unterschied: Die Kontakttemperatur zwischen den von Panzhihua hergestellten, geschmolzenen Titankonzentraten und der mageren Steinkohle beträgt 1600°C. Nach Vollendung der Elektrolyse wird die Kathode herausgenommen, natürlich gekühlt, mit 0,5 Gew.-% verdünnter Salzsäure und deionisiertem Wasser gewaschen und das Produkt nachfolgend getrocknet, um 12 g eines metallischen Titan enthaltenden Produkts zu erhalten. Die Ertragsrate des metallischen Titans beträgt 41,05%. Während des Vorgangs der Elektrolyse ist die Stromschwankung sehr gering, was auf die Stabilität der Elektrolyse hinweist. Die mit Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelten, enthaltenen Elemente des metallischen Titan enthaltenden Produkts verteilen sich wie folgt: Ti: 97,5 Gew.-%,

%, Fe: 1,55 Gew.-%, O: 1,25 Gew.-% und H: 0,12 Gew.-%.

#### Vergleichendes Beispiel 1

**[0040]** Es wird metallisches Titan mit dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren hergestellt, mit folgendem Unterschied: Die Anode für die Herstellung von metallischem Titan wird mit folgendem Verfahren erzeugt:

Es werden 100 g geschmolzene Titankonzentrate, hergestellt von Panzhihua (wobei  $\text{TiO}_2$ : 47,5 Gew.-%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 5,74 Gew.-%,  $\text{FeO}$ : 34,48 Gew.-%,  $\text{CaO}$ : 1,42 Gew.-%,  $\text{MgO}$ : 6,22 Gew.-%), und 14 g magere Steinkohle (Kohlenstoffanteil 78,5 Gew.-%) in einen Elektrofen gegeben und für 5 h bei 1750°C Temperatur und -50 Pa (Absolutdruck) geschmolzen, um geschmolzene Titanschlacke zu erhalten. Die geschmolzene Titanschlacke wird gekühlt und dann in eine  $\Phi 400 \times 600$  Gussstahlform gegossen und unter 50000 psi Druck in die gewünschte Form gepresst, um geformtes, titanhaltiges Material zu erhalten, wobei der durchschnittliche Porendurchmesser des titanhaltigen Materials 200 nm und die Porosität 10% beträgt. Während des Vorgangs der Elektrolyse ist die Stromschwankung hoch, was auf die Instabilität der Elektrolyse hinweist. Nach Vollendung der Elektrolyse wird die Kathode herausgenommen, natürlich gekühlt, mit 0,5 Gew.-% verdünnter Salzsäure und deionisiertem Wasser gewaschen und das Produkt anschließend getrocknet, um 11,9 g eines metallischen Titan enthaltenden Produkts zu erhalten. Die Ertragsrate des metallischen Titans beträgt 24,30%. Die mit Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelten enthaltenen Elemente des metallischen Titan enthaltenden Produkts verteilen sich wie folgt: Ti: 97 Gew.-%, Fe: 1,95 Gew.-%, O: 0,57 Gew.-% und H: 0,48 Gew.-%.

#### Vergleichendes Beispiel 2

**[0041]** Es wird metallisches Titan mit dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren hergestellt, mit folgendem Unterschied: Die Anode für die Herstellung von metallischem Titan wird mit folgendem Verfahren erzeugt:

Es werden 100 g geschmolzene Titankonzentrate, hergestellt von Panzhihua (wobei  $\text{TiO}_2$ : 47,5 Gew.-%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 5,74 Gew.-%,  $\text{FeO}$ : 34,48 Gew.-%,  $\text{CaO}$ : 1,42 Gew.-%,  $\text{MgO}$ : 6,22 Gew.-%), und 14 g magere Steinkohle (wobei Kohlenstoffanteil 78,5 Gew.-%) in eine Kugelmühle gegeben und für 60 min gemahlen. Darauf wird die Mischung in eine  $\Phi 200 \times 400$  Gussstahlform gegeben, unter 50000 psi Druck in die gewünschte Form gepresst und dann für 5 h bei 1750°C Temperatur und unter -50 Pa (Absolutdruck) gesintert, um titanhaltiges Material zu erhalten, wobei der durchschnittliche Porendurchmesser des titanhaltigen Materials 300 nm und die Porosität 15% beträgt. Während des Vorgangs der Elektroly-

se ist die Stromschwankung hoch, was auf die Instabilität der Elektrolyse hinweist. Nach Vollendung der Elektrolyse wird die Kathode herausgenommen, natürlich gekühlt, mit 0,5 Gew.-% verdünnter Salzsäure und deionisiertem Wasser gewaschen und das Produkt anschließend getrocknet, um 12,1 g eines metallischen Titan enthaltenden Produkts zu erhalten. Die Ertragsrate des metallischen Titans beträgt 24,73%. Die mit Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelten enthaltenen Elemente des metallischen Titan enthaltenden Produkts verteilen sich wie folgt: Ti: 97,08 Gew.-%, Fe: 1,45 Gew.-%, O: 0,57 Gew.-% und H: 0,48 Gew.-%.

**[0042]** Aus dem Vergleich zwischen Beispiel 1 und den vergleichenden Beispielen 1 und 2 ist ersichtlich, dass sowohl die Ertragsrate als auch die Reinheit des Produktes höher sind, wenn das in der vorliegenden Erfindung vorgeschlagene Verfahren zur Herstellung von metallischem Titan verwendet wird. Außerdem befindet sich das in der vorliegenden Erfindung erhaltene Reduktionsprodukt in einem geschmolzenen Zustand, wodurch die Reduktionsprodukte in verschiedenen Wertigkeitsstadien miteinander interagieren können, um ein gewünschtes Ergebnis zu erzielen. Des Weiteren hat das erzeugte, titanhaltige Material, nachdem es zum Formen abgekühlt wurde, eine poröse Struktur, wodurch effektiv gewährleistet ist, dass sich die im Elektrolyseverfahren entstehenden Gase ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  usw.) erfolgreich ausbreiten und das Elektrolyseverfahren damit stabiler ist.

**[0043]** Während einige der bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung oben beschrieben sind, ist die vorliegende Erfindung nicht auf die Details dieser Ausführungsformen beschränkt. Fachleute können Änderungen und Variationen am technischen Konstrukt der vorliegenden Erfindung vornehmen, ohne vom Kern der vorliegenden Erfindung abzuweichen. Jedoch sollen alle Veränderungen und Variationen als unter den geschützten Bereich der vorliegenden Erfindung fallend angesehen werden.

**[0044]** Des Weiteren soll zur Kenntnis genommen werden, dass die spezifischen technischen Merkmale, die in den obigen Ausführungsformen beschrieben werden, in jeder angemessenen Weise kombiniert werden können, sofern daraus kein Widerspruch entsteht. Um unnötige Wiederholungen zu vermeiden, sind nicht alle möglichen Kombinationen der vorliegenden Erfindung spezifisch beschrieben.

**[0045]** Darüber hinaus können die verschiedenen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung so frei wie nötig kombiniert werden, so lange die Kombinationen nicht von der Kernidee der vorliegenden Erfindung abweichen. Jedoch sollen alle derartigen

Veränderungen als in den von der vorliegenden Erfindung offenbarten Bereich fallend angesehen werden.

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

- CN 201110293657 [\[0001\]](#)

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von metallischem Titan, umfassend:

Verwenden eines titanhaltigen Materials als Anode, eines Metallmaterials als Kathode und einer Salzschnmelze als Elektrolyt und Durchführen einer Elektrolyse unter elektrolytischen Bedingungen um metallisches Titan zu erzeugen;

wobei das titanhaltige Material eine poröse Struktur mit einem durchschnittlichen Porendurchmesser von 1~10 mm und 20~60% Porosität aufweist, und mindestens ein Teil des Titanelements im titanhaltigen Material in der Form von  $TiO_x$  vorliegt, wobei  $2 > x > 0$  ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der durchschnittliche Porendurchmesser des titanhaltigen Materials 3 7 mm und die Porosität 40~60% beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Anteil an  $TiO_x$  im titanhaltigen Material nicht geringer ist als 45 Gew.-%.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das titanhaltige Material mittels eines Verfahrens erzeugt wird, das die folgenden Schritte umfasst:  
(1) Inkontaktbringen eines geschmolzenen, Titanoxid enthaltenden Rohmaterials mit einem kohlenstoffhaltigen Reduktionsmittel, so dass das Titanoxid im Titanoxid enthaltenden Rohmaterial vollständig oder teilweise zu  $TiO_x$  reduziert wird, um geschmolzene Titanschlacke zu erhalten, die das Reduktionsprodukt von  $TiO_x$  enthält;  
(2) Kühlen der zu formenden, geschmolzenen Titanschlacke, die das in Schritt (1) erzeugte Reduktionsprodukt von  $TiO_x$  enthält.

5. Verfahren zur Herstellung von metallischem Titan, umfassend die folgenden Schritte:

(1) Inkontaktbringen eines geschmolzenen, Titanoxid enthaltenden Rohmaterials mit einem kohlenstoffhaltigen Reduktionsmittel, so dass das Titanoxid im Titanoxid enthaltenden Rohmaterial vollständig oder teilweise zu  $TiO_x$  reduziert wird, wobei  $2 > x > 0$  ist, um geschmolzene Titanschlacke zu erhalten, die das Reduktionsprodukt von  $TiO_x$  enthält;

(2) Kühlen der zu formenden Titanschlacke, die das in Schritt (1) erzeugte Reduktionsprodukt von  $TiO_x$  enthält, um ein titanhaltiges Material zu erhalten, wobei das Kühlen so durchgeführt wird, dass der durchschnittliche Porendurchmesser des titanhaltigen Materials 1~10 mm und die Porosität 20~60% beträgt;  
(3) Verwenden des in Schritt (2) erzeugten titanhaltigen Materials als Anode, eines Metallmaterials als Kathode und einer Salzschnmelze als Elektrolyt und Durchführung einer Elektrolyse unter elektrolytischen Bedingungen um metallisches Titan zu erzeugen.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, wobei das Kühlen unter einem Druck von  $0,9 \times 10^5 \sim 1,2 \times 10^5$  Pa durchgeführt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, wobei die Kühlung mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 100~150°C/h durchgeführt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, wobei das Inkontaktbringen in Schritt (1) bei einer Temperatur von 1650~2000°C und einem Druck von -100~100 Pa und für eine Dauer von 2~10 h durchgeführt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 8, wobei das in Schritt (1) für Titanoxid berechnete Molverhältnis der titanischen Verbindungen im Titanoxid enthaltenden Rohmaterial zu Kohlenstoff im kohlenstoffhaltigen Reduktionsmittel 1:1~3 beträgt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 9, wobei das Titanoxid enthaltende Rohmaterial in Schritt (1) aus Titankonzentraten und/oder titanhaltiger Schlacke besteht und das kohlenstoffhaltige Reduktionsmittel ein oder mehrere Stoffe aus der Gruppe bestehend aus magerer Steinkohle, Weichkohle, Holzkohle, Koks und raffiniertem Koks ist.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei das Metallmaterial für die Kathode wahlweise ein oder mehrere Materialien der Gruppe bestehend aus Kohlenstoffstahl, Molybdän, Kupfer und Nickel ist und die Salzschnmelze aus geschmolzenem Alkalichlorid und/oder einem Chlorid eines Erdalkalimetalls ist.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei die Elektrolysebedingungen eine Anodenstromdichte von 0,05~2 A/cm<sup>2</sup>, eine Kathodenstromdichte von 0,05~2 A/cm<sup>2</sup> und eine Elektrolysetemperatur von 600~900°C umfassen.

13. Metallisches Titan, hergestellt mittels dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen