



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **112537** (13) **C2**  
(51) МПК  
**C22B 34/12** (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД**

<p>(21) Номер заявки: <b>а 2013 07532</b></p> <p>(22) Дата подання заявки: <b>24.11.2011</b></p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: <b>26.09.2016</b></p> <p>(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: <b>2010/08970</b></p> <p>(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: <b>13.12.2010</b></p> <p>(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: <b>ZA</b></p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: <b>10.09.2013, Бюл.№ 17</b></p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>26.09.2016, Бюл.№ 18</b></p> <p>(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: <b>РСТ/IB2011/055275, 24.11.2011</b></p>	<p>(72) Винахідник(и): <b>ван Вуурен Девід Стейн (ZA), Сванепол Джако Джоханнес (ZA)</b></p> <p>(73) Власник(и): <b>СІЕСАЙАР, CSIR Campus, Lynnwood Road, 0002 Pretoria, South Africa (ZA)</b></p> <p>(74) Представник: <b>Гренчук Марія Олександрівна, реєстр. №120</b></p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: SU 353992 A1, 09.10.1972 US 1343441 A, 15.06.1920 US 5224986 A, 06.07.1993 Chen Y. Mechanically enhanced carbothermic synthesis of iron-TiN composite // J. Mater. Scien. Let. – 1997. – Vol.16, N.1. – P. 37 – 39</p>
--	--

**(54) МОДИФІКАЦІЯ МАТЕРІАЛУ, ЩО МІСТИТЬ ТИТАН**

**(57) Реферат:**

Спосіб модифікації титанистого матеріалу включає нітрування і відновлення титанистого матеріалу, який містить  $TiO_2$  і оксиди Fe за присутності азоту і вуглецю, для перетворення  $TiO_2$  на TiN і відновлення більшої частини оксидів Fe до Fe. Fe окислюється замість TiN з утворенням іонів  $Fe^{2+}$ , після чого іони  $Fe^{2+}$  видаляються, щоб одержати модифікований матеріал, що несе TiN і має низький вміст Fe.

UA 112537 C2



Даний винахід стосується модифікації матеріалу, що містить титан (інша назва такого матеріалу - титанистий матеріал). Зокрема, даний винахід стосується способу модифікації матеріалу, що містить титан.

Традиційні процеси, і зокрема традиційні комерційні процеси, одержання  $TiCl_4$  використовують вихідні титанисті матеріали з високим вмістом  $TiO_2$ .  $TiO_2$  реагує з хлором у високотемпературному хлораторі (близько  $900\text{ }^\circ\text{C}$ ) з утворенням  $TiCl_4$ , який використовується в крупно-масштабному виробництві для одержання пігменту  $TiO_2$  і металічного титану. Нажаль, хлор при високих температурах реагує не вибірково, внаслідок чого він споживається іншими складовими вихідних титанистих матеріалів.

Був би бажаним спосіб модифікації титанистих матеріалів, таких як титанистий залізняк (ільменіт), до форми, яка потребує менше хлору, або продукує менше хлоридних відходів з домішок у вихідному титанистому матеріалі і може утворювати  $TiCl_4$  на етапі технологічного процесу, що здійснюється при нижчій температурі. Було б також вигідно, якби такий спосіб був більш економічним і міг модифікувати титанисті матеріали низького класу, такі як шлак низького класу, що містить титан.

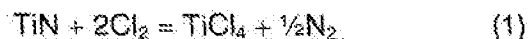
У відповідності до цього винаходу, тут пропонується спосіб модифікації титанистого матеріалу, який включає:

нітрування і відновлення титанистого матеріалу, який містить  $TiO_2$  і окисли Fe, в присутності азоту і вуглецю для перетворення  $TiO_2$  на  $TiN$  і відновлення більшої частини окислів Fe на Fe; окислення Fe замість  $TiN$  з утворенням іонів  $Fe^{2+}$ ; і видалення іонів  $Fe^{2+}$  з одержанням модифікованого матеріалу, що містить  $TiN$  при низькому вмісті Fe.

Типово, такий модифікований матеріал, що містить  $TiN$  при низькому вмісті Fe, являє собою суміш  $TiO$ ,  $TiN$  і  $TiC$ .

Певна кількість окислів Fe, наприклад  $Fe^{2+}$  і  $Fe^{3+}$ , буде таким чином присутньою в титанистому матеріалі. Окисли Fe в титанистому матеріалі за наявності вуглецю і високої температури відновлюються до Fe, тоді як  $TiO_2$  в титанистому матеріалі азотується до  $TiN$ . Перевагу дає те, що  $TiN$  є більш реактивним, ніж  $TiO_2$ , і хлор, інший ніж той, що зв'язується з Fe, реагує вибірково з  $TiN$  при значно нижчих температурах, ніж з  $TiO_2$ , наприклад при температурі близько  $170\text{ }^\circ\text{C}$ - $250\text{ }^\circ\text{C}$ , з утворенням  $TiCl_4$  і суттєво без утворення непотрібних хлоридів, за виключенням  $FeCl_2$  та/або  $FeCl_3$ .

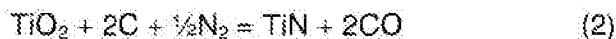
Таким чином, запропонований спосіб може включати хлорування модифікованого матеріалу, що несе  $TiN$  і має низький вміст Fe, завдяки чому  $TiN$  в ньому перетворюється на  $TiCl_4$ . Відповідну хімічну реакцію можна представити так:



Оскільки більшу частину, якщо суттєво не все, Fe у вигляді іонів  $Fe^{2+}$  було видалено при одержанні матеріалу, що несе  $TiN$  і має низький вміст Fe, хлорування  $TiN$  буде мати своїм наслідком те, що залізом буде споживатись мало хлору, а це вигідно поліпшить економічність способу за цим винаходом.

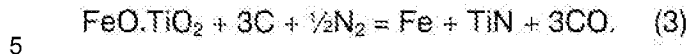
Хлорування  $TiN$  є вибірковою по відношенню до основної маси домішок, які можуть знаходитись в матеріалі, що несе  $TiN$  і має низький вміст Fe, таких як  $SiO_2$ ,  $CaO$ ,  $Al_2O_3$  і  $MgO$ . Ці сполуки не вступають в реакцію з хлором при низьких температурах, конкретно при температурі близько  $170\text{ }^\circ\text{C}$ - $250\text{ }^\circ\text{C}$ , коли  $TiN$  реагує з хлором ( $Cl_2$ ).

Нітрування і відновлення титанистого матеріалу, який містить  $TiO_2$  і окисли Fe за присутності вуглецю і азоту, для перетворення  $TiO_2$  на  $TiN$  і відновлення окислів Fe до Fe можуть здійснюватись будь-яким методом, відомим спеціалістам в цій галузі, таким як метод, описаний в публікації US 6,629,838. Типово, для здійснення нітрування і відновлення використовується велика піч, яка дає карбо-нітридний проміжний продукт, що містить  $TiN$  і Fe. Як має бути зрозумілим, для цього етапу способу необхідним є джерело азоту. Коли в наявності є установка або засоби розділення повітря для одержання кисню, використовуваного для подальшої обробки, доцільно для цілей нітрування застосовувати азот з установки розділення повітря. Хімічну реакцію нітрування  $TiO_2$  можна представити так:

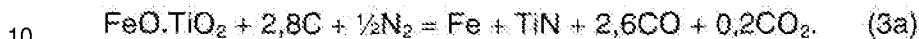


Однак, коли  $TiO_2$  є присутнім в основному у вигляді  $FeO \cdot TiO_2$ , як у випадку ільменіту, що є найбільш поширеною мінеральною сировиною, наразі використовуваною для добування титану,

FeO.TiO<sub>2</sub> може піддаватись карбо-термічному нітруванню з одержанням TiN і металічного Fe, а також одного або більше окислів вуглецю (тобто, CO та/або CO<sub>2</sub>). У спрощеному вигляді реакцію нітрування і відновлення для FeO.TiO<sub>2</sub> можна представити так:



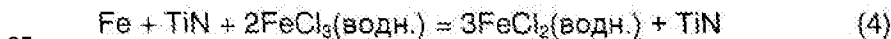
У більш складній формі реакцію нітрування і відновлення для FeO.TiO<sub>2</sub> можна описати за допомогою ілюстративної реакції (3а):



Окислення Fe замість TiN з утворенням іонів Fe може таким чином включати реакцію карбо-нітридного проміжного продукту, що містить TiN і Fe, з окислювальним аніоном для перетворення Fe на Fe<sup>2+</sup>. Типово, такий окислювальний аніон використовується у вигляді водного розчину солі.

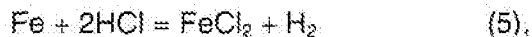
15  
20  
Таким водним розчином солі може бути розчин якогось хлориду, переважно розчин FeCl<sub>3</sub>. Перевагою є те, що і FeCl<sub>3</sub>, і FeCl<sub>2</sub> мають високу розчинність у воді. Однак слід розуміти, що є і інші солі, наприклад нітрати, які також можуть бути придатними для використання у способі за цим винаходом. Для того, щоб процес був ефективним і економічним, іони заліза мають бути у формі водорозчинної солі і відповідна сіль заліза також має бути водорозчинною, забезпечуючи водне вилугування солі заліза з карбо-нітридного проміжного продукту.

Коли FeCl<sub>3</sub> використовується у вигляді водного сольового розчину, наступна реакція, тобто реакція (4), описує окислення Fe замість TiN з утворенням іонів Fe<sup>2+</sup>:



Цю реакцію можна зручно здійснювати при температурі оточуючого середовища, але більш високі температури аж до температури кипіння розчину хлориду заліза (трёхвалентного) посилюють швидкість реакції між іонами Fe<sup>3+</sup> і Fe, а також підвищують розчинність як трёхвалентного, так і двухвалентного хлориду заліза.

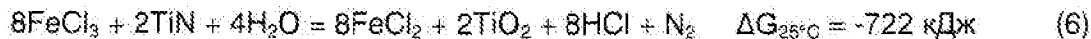
30  
35  
40  
Переважно, під час нітрування і відновлення титаністого матеріалу всі оксиди заліза відновлюються до металічного заліза, причому не тільки до його двухвалентної форми. Це типово трапляється у будь-якому випадку в сильно відновлювальних умовах при температурі близько 1300 °C, яка використовується для нітрування TiO<sub>2</sub> з утворенням TiN. Типово, залізо є присутнім у вигляді малих часточок, що є рівномірно перемішаними з малими часточками TiN, які спікаються разом з рештою титаністого матеріалу, тобто утворюють карбо-нітридний проміжний продукт, що містить TiN і Fe. Це дає ту перевагу, що дозволяє екстрагувати залізо як Fe<sup>2+</sup>, використовуючи FeCl<sub>3</sub> (хлорид трёхвалентного заліза) у відповідності до реакції (4) замість застосування соляної кислоти. Водень при цьому не утворюється, на відміну від випадку з екстракцією соляною кислотою у відповідності до реакції (5):



50  
55  
що дозволяє уникнути загроз, пов'язаних з утворенням водню, і проблем, викликаних утворенням піни. Більше того, реакція з FeCl<sub>3</sub> є швидкою порівняно з процесами, де FeO вилугуюють соляною кислотою, що робить можливим скорочений термін перебування в реакторі і менші розміри реактору. До того ж, окислення водного хлориду двухвалентного заліза киснем, тобто повітрям, для регенерації FeCl<sub>3</sub> вимагає значно менших витрат енергії. Перевагою є те, що хлорид двухвалентного заліза (FeCl<sub>2</sub>) може окислюватись (для цілей рециркуляції Fe<sup>3+</sup> і для цілей видалення побічного продукту оксиду заліза) в окремому реакторі, а не в реакторі, в якому Fe окислюється з утворенням іонів Fe<sup>2+</sup>, чим забезпечується краще відділення заліза від TiN і уможливується вибір таких робочих умов, які стимулюють ріст крупних кристалів оксиду заліза, що є доцільним для наступного використання або видалення оксидів заліза. Має бути зрозумілим також, що при використанні соляної кислоти для вилугування сполук заліза з TiN слід вжити заходів для вловлювання і промивання парів HCl. З іншого боку, тиск пари HCl над розчинами хлориду трёхвалентного заліза (розчинами FeCl<sub>3</sub>)

є на порядки величини меншим, ніж над розчинами HCl, що дозволяє використовувати значно простішу механічну конструкцію установки для реалізації способу за цим винаходом.

Неочікуваним було те, що TiN виявився незвичайно резистентним проти атаки FeCl<sub>3</sub>. Для винахідників було неочікуваним встановити, що навіть не дивлячись на значну зміну вільної енергії Гіббса в цій реакції, тобто в реакції (6):



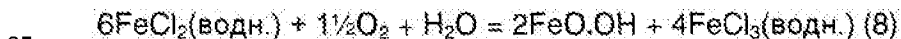
і навіть не дивлячись на очікувану високу реактивність дуже тонких часточок TiN, утворених при карбо-нітруванні титанистого матеріалу, такого як ільменіт, внаслідок дуже високого відношення їх поверхні до об'єму, окислення тонких часточок заліза в нітрованому ільменіті водними іонами трьохвалентного заліза (Fe<sup>3+</sup>) у відповідності до вищенаведеної реакції (4) відбувається значно швидше, ніж окислення часточок TiN іонами Fe<sup>3+</sup> у відповідності до реакції (6). Таким чином, металічне залізо в нітрованому титанистому матеріалі, такому як ільменіт, може перетворюватися на іони Fe<sup>2+</sup> і вилугуватись з TiN водним розчином відповідної солі, що містить Fe<sup>3+</sup>.

Видалення іонів Fe<sup>2+</sup> для одержання модифікованого матеріалу, що несе TiN, з низьким вмістом заліза типово включає відділення розчину Fe<sup>2+</sup> від карбо-нітридного проміжного продукту, що не прореагував, з одержанням матеріалу, що несе TiN і має низький вміст заліза, і розчину Fe<sup>2+</sup>. Таке розділення може здійснюватись на етапі фізичного розділення, наприклад з використанням фільтрації, осадження або центрифугування. Коли це необхідно або бажано, спосіб за цим винаходом може включати промивання матеріалу, що несе TiN і має низький вміст заліза, воднянистим текучим середовищем. Переважно, матеріал, що несе TiN і має низький вміст заліза, висушується перед тим, як його піддають хлоруванню.

Як вже зазначалось, спосіб за цим винаходом може включати етап регенерації іонів Fe<sup>3+</sup> з FeCl<sub>2</sub>(водн.), одержуваного при вилугуванні карбо-нітридного проміжного продукту хлоридом трьохвалентного заліза (FeCl<sub>3</sub>(водн.)).

Типово, тільки частина (наприклад, близько двох третин) FeCl<sub>2</sub> перетворюється на іони Fe<sup>3+</sup>, при цьому баланс підтримується побічним продуктом способу за цим винаходом, який містить залізо не у формі хлоридів. Регеновані іони Fe<sup>3+</sup> можуть рециркулюватись, щоб окислювати Fe замість TiN з утворенням іонів Fe<sup>2+</sup>.

Регенерація іонів Fe<sup>3+</sup> може включати окислення FeCl<sub>2</sub> киснем (типово повітрям під тиском від 1 до 2 бар і при температурі 90 °C), наприклад у відповідності до реакцій (7) і (8):



В залежності від умов протікання реакції в осад може випадати також Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Як варіант, регенерація іонів Fe<sup>3+</sup> може включати електрохімічне окислення FeCl<sub>2</sub> в електролізері, щоб одержувати FeCl<sub>3</sub> на аноді електролізера і електролітичне залізо на катоді цього електролізера. Електрохімічні реакції, за допомогою яких регенується хлорид трьохвалентного заліза і одержується електролітичне залізо, можна представити наступним чином (реакції 9, 10 і 11):



Як вже зазначалось, титанистим матеріалом може бути ільменіт. Як варіант, ним може бути шлак низького класу, наприклад такий, який виробляє Highveld Steel and Vanadium Corporation в Південній Африці або New Zealand Steel в Новій Зеландії, що містить 30 % TiO<sub>2</sub> і 5 % Fe. Титанистим матеріалом може бути також шлак сульфатного класу, який виробляють компанії Exhago Limited та Richards Bay Minerals, обидві з Південної Африки, що містить близько 80 % TiO<sub>2</sub> і 10 % FeO.

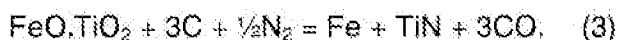
Цей винахід буде тепер описуватись, тільки в якості прикладу, з посиланням на супроводжуючі схематичні малюнки, на яких:

Фіг. 1 показує карту технологічного процесу одного варіанту здійснення способу модифікації титаністого матеріалу у відповідності до даного винаходу;

Фіг. 2 показує карту технологічного процесу іншого варіанту здійснення способу модифікації титаністого матеріалу у відповідності до даного винаходу.

5 На Фіг. 1 супроводжуючих малюнків позицією 10 загалом позначається спосіб модифікації титаністого матеріалу. Цей спосіб 10 включає етап нітрування 12, етап окислення заліза 14, етап видалення іонів  $Fe^{2+}$  16, етап окислення  $Fe^{2+}$  18 і етап фільтрації  $Fe_2O_3$  20.

10 Спосіб 10 використовується для обробки ільменіту з теоретичним складом  $FeO \cdot TiO_2$  для одержання продукту  $TiN$  з низьким вмістом  $Fe$ . Ільменіт, матеріал, що містить азот і вуглець, наприклад вугілля, подаються на етап нітрування 12, де  $FeO$  відновлюється до металічного заліза, а  $TiO_2$  нітрується до  $TiN$ . Це типово здійснюється у великій печі з вогнестійкою футеровкою, яка працює при температурі близько  $1300^\circ C$ . Після печі одержують карбо-нітридний проміжний продукт, який містить  $TiN$  і  $Fe$ ; цей проміжний продукт подається на етап окислення заліза 14. У відповідності до реакції (3), на етапі нітрування 12 утворюється монооксид вуглецю як газ, що відходить:



20 На етапі окислення заліза 14 карбо-нітридний проміжний продукт, який містить  $TiN$  і  $Fe$ , вилугується водним розчином  $FeCl_3$  як засобом для вилугування. Суттєво все залізо перетворюється на хлорид двохвалентного заліза ( $FeCl_2$ ), у відповідності до реакції (4):



25 Розчин хлориду трьохвалентного заліза може бути при температурі близько  $80^\circ C$ . На диво,  $TiN$  суттєво не окислюється хлоридом трьохвалентного заліза, тоді як суттєво все присутнє залізо перетворюється на іони двохвалентного заліза. Для того, щоб спосіб за цим винаходом працював ефективно, іони трьохвалентного заліза мають бути у формі водорозчинної солі і відповідна сіль двохвалентного заліза також повинна бути водорозчинною. Перевага віддається хлоридам, оскільки  $FeCl_3$  і  $FeCl_2$  мають високу розчинність у воді, але існують інші солі, наприклад нітрати, які також є придатними. Сульфати переважно не використовуються через низьку розчинність сульфату трьохвалентного заліза у воді.

30 Наступний етап способу 10 вимагає видалення іонів  $Fe^{2+}$  з карбо-нітридного проміжного продукту, підданого вилугуванню хлоридом трьохвалентного заліза. Це типово здійснюється шляхом фільтрації суспензії, що містить вилугуваний карбо-нітридний проміжний продукт і водний розчин хлориду двохвалентного заліза, в результаті чого утворюється продукт  $TiN$  з низьким вмістом заліза і потік розчину хлориду двохвалентного заліза. Типово, продукт  $TiN$  з низьким вмістом заліза піддають висушуванню. Коли бажано перетворити  $TiN$  на  $TiCl_4$ ,  $TiN$  хлорують хлором в хлораторі при температурі між  $170^\circ C$  і  $250^\circ C$ . Цей етап не є показаним на малюнках, але він може здійснюватись, наприклад, у відповідності до описаного в патенті США № 6,423,291.

40 Для того, щоб регенерувати іони  $Fe^{3+}$  для використання на етапі окислення заліза 14, розчин хлориду двохвалентного заліза окислюється на етапі окислення  $Fe^{2+}$  18 за допомогою повітря під тиском від 1 до 2 бар і при температурі  $90^\circ C$ . В залежності від температури і окислювального потенціалу, при якому ця реакція здійснюється, можна одержувати різні окисли заліза, такі як  $FeO \cdot OH$ ,  $Fe(OH)_3$  або  $Fe_2O_3$ . Хімія утворення різних окислів заліза з хлоридів двохвалентного заліза є добре документованою і відомою спеціалістам в цій галузі, в силу чого вона не буде розглядатись тут більш докладно.

50 У варіанті здійснення запропонованого способу, показаному на Фіг. 1, припускається, що етап окислення  $Fe^{2+}$  18 продукує  $Fe_2O_3$ , у відповідності до реакції (7):

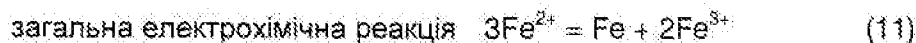


55  $Fe_2O_3$  є присутнім у формі суспензії  $Fe_2O_3$  і цей  $Fe_2O_3$  відділяється від суспензії, щоб одержати побічний продукт  $Fe_2O_3$  і розчин хлориду трьохвалентного заліза, причому розчин хлориду трьохвалентного заліза повертається на етап окислення заліза 14. Типово, близько двох третин хлориду двохвалентного заліза, що подається на етап окислення  $Fe^{2+}$  18,

перетворюються на хлорид трьохвалентного заліза, а баланс підтримується частиною побічного продукту  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

На Фіг. 2 супроводжуючих малюнків є показаним інший варіант здійснення способу за цим винаходом, призначеного для модифікації титанистого матеріалу, який позначається загалом позицією 100. Спосіб 100 є подібним до способу 10 і, коли не вказується інше, ті самі етапи технологічного процесу або ознаки позначаються тими самими позиціями.

Як буде зазначено далі, замість етапу окислення  $\text{Fe}^{2+}$  18 і етапу фільтрації  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  20 спосіб 100 включає етап електролітичного виділення Fe 102. Етап електролітичного виділення Fe 102 передбачає використання електролізера, в якому розчин хлориду двохвалентного заліза з етапу видалення іонів  $\text{Fe}^{2+}$  16 електролітичним шляхом перетворюється на розчин хлориду трьохвалентного заліза і залізо, що можна представити як реакцію (11):

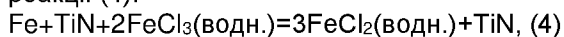


Спосіб за цим винаходом, як його представлено, демонструє низку переваг порівняно зі звичайними процесами, про які відомо заявнику, в яких замість TiN продукується  $\text{TiO}_2$  для наступного хлорування до  $\text{TiCl}_4$ .  $\text{TiO}_2$  є стабільною сполукою, і титан більше не може окислюватись. З іншого боку, TiN знаходиться у відновленій формі і може легко окислюватись до титану в четвертинному стані валентності. Це є важливим аспектом у вибіркового хлоруванні TiN проти не вибіркового карбо-хлорування  $\text{TiO}_2$ . Спосіб за цим винаходом уможливіє зниження капітальних витрат на реактори для хлорування TiN у порівнянні з реакторами, необхідними для хлорування  $\text{TiO}_2$ . Спосіб за цим винаходом, як його представлено, забезпечує зниження споживання хлору і не використовує відносно дорогого нафтового коксу в якості реагенту. Спосіб за цим винаходом, як його представлено, також не вимагає кальцинації ільменіту і наступного магнітного відділення невеликої кількості домішок низької якості, оскільки спосіб за цим винаходом може пристосувати ці домішки. Більше того, спосіб за цим винаходом, як його представлено, дозволяє модифікувати титанисті матеріали низького класу. До того ж, будь-яка обробка газу, що відходить з хлоратору, при використанні способу за цим винаходом, як його представлено, є простішою, оскільки об'єм і температура цього газу є значно нижчими, ніж у випадку хлораторів  $\text{TiO}_2$ , і цей газ не містить сублімованих хлоридів, таких як  $\text{FeCl}_3$ . Також очікується, що спосіб за цим винаходом буде забезпечувати зниження втрат  $\text{TiCl}_3$  з газами, що відходять з хлораторів.

#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб модифікації титанистого матеріалу, що містить  $\text{TiO}_2$  і оксиди Fe, для відновлення концентрації Fe та підвищення концентрації TiN, який включає нітрування і відновлення у сильно відновлювальних умовах вказаного титанистого матеріалу, що містить  $\text{TiO}_2$  і оксиди Fe за присутності азоту і вуглецю, для перетворення  $\text{TiO}_2$  на TiN і відновлення більшої частини оксидів Fe до Fe, причому TiN і Fe, одержані при нітруванні і відновленні титанистого матеріалу, є у вигляді карбонітридного проміжного продукту, який містить TiN і Fe;

окислення Fe замість TiN з утворенням іонів  $\text{Fe}^{2+}$ , причому окислення Fe включає реакцію карбонітридного проміжного продукту, який містить TiN і Fe, з розчином  $\text{FeCl}_3$  відповідно до реакції (4):



і видалення іонів  $\text{Fe}^{2+}$  для одержання модифікованого матеріалу, що несе TiN, з низьким вмістом Fe.

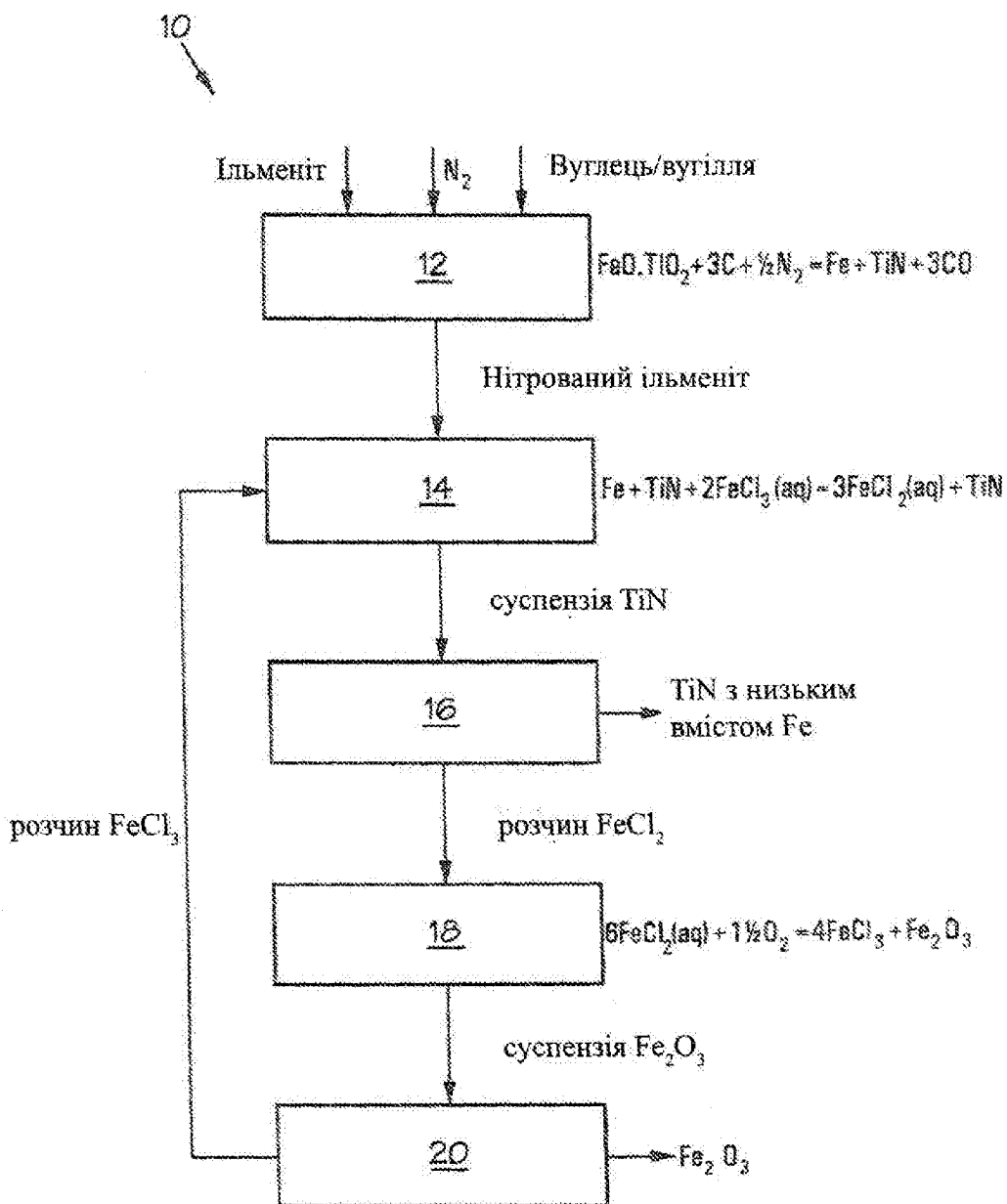
2. Спосіб за пунктом 1, який додатково включає хлорування модифікованого матеріалу, що несе TiN і має низький вміст Fe, тим самим перетворюючи TiN в ньому на  $\text{TiCl}_4$ , відповідно до реакції (1):



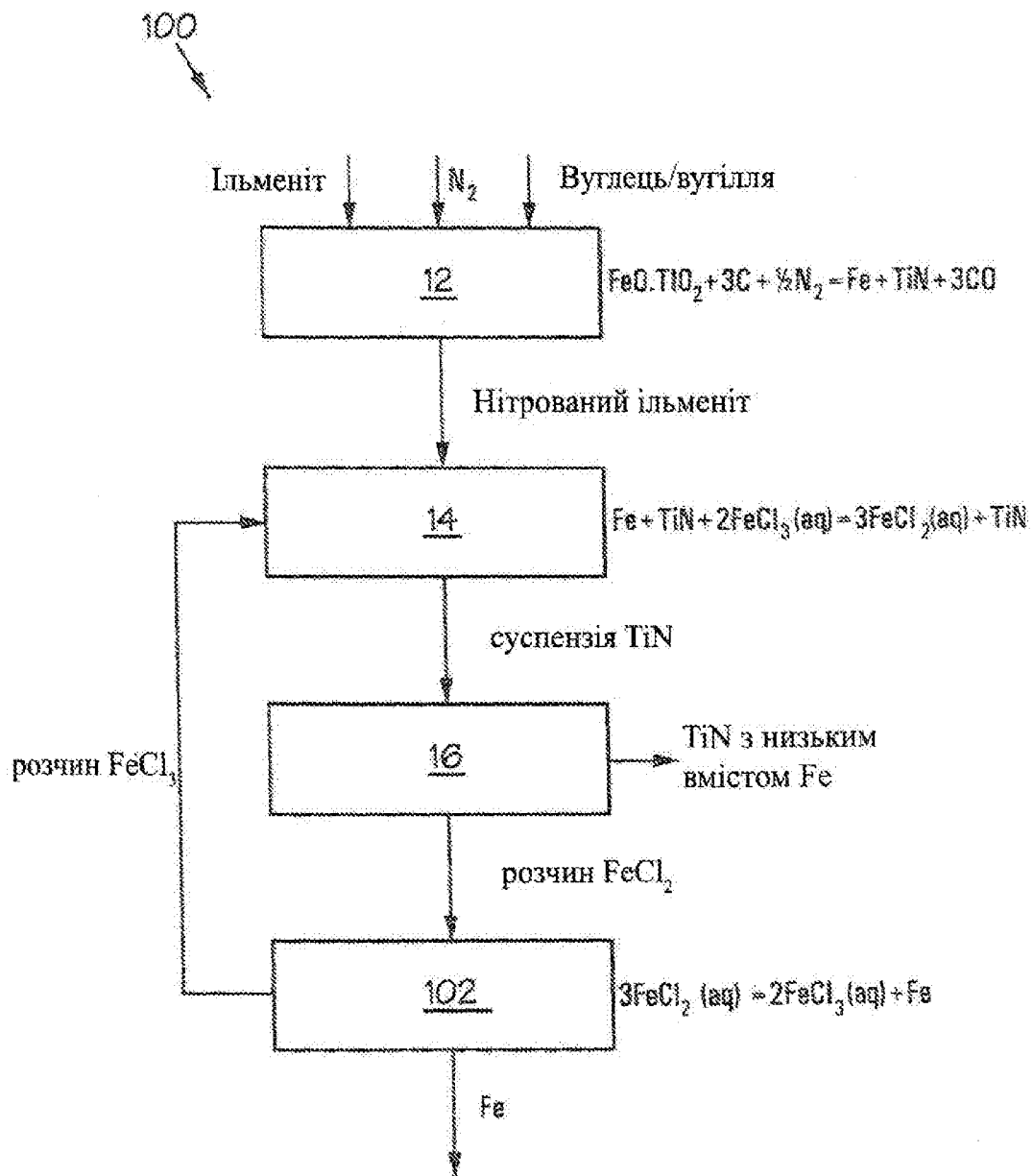
3. Спосіб за пунктом 1 або 2, в якому титанистим матеріалом є ільменіт, в якому  $\text{TiO}_2$  є присутнім в основному як  $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ , причому  $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$  нітрується карботермічно для одержання TiN і металічного Fe, а також одного або більше оксидів вуглецю.

4. Спосіб за будь-яким із пунктів 1-3, в якому реакцію (4) здійснюють при підвищеній температурі в інтервалі між температурою оточуючого середовища і температурою кипіння розчину хлориду тривалентного заліза ( $\text{FeCl}_3(\text{водн.})$ ) для підвищення швидкості реакції між іонами  $\text{Fe}^{3+}$  і Fe та підвищення розчинності як хлориду тривалентного заліза, так і хлориду двовалентного заліза.

5. Спосіб за будь-яким із пунктів 1-4, в якому під час нітрування і відновлення титанистого матеріалу весь оксид Fe відновлюють швидше до металічного заліза, ніж до двовалентної форми, причому це залізо має вигляд малих часточок, рівномірно перемішаних з малими часточками TiN, які спікаються разом в карбонітридному проміжному продукті, що містить TiN і Fe, тим самим забезпечуючи екстракцію заліза як  $Fe^{2+}$  з використанням  $FeCl_3$  відповідно до вищенаведеної реакції (4).
6. Спосіб за пунктом 5, який включає етап регенерації іонів  $Fe^{3+}$  з розчину хлориду двовалентного заліза ( $FeCl_2$ (водн.)), одержаного з реакції карбонітридного проміжного продукту розчином хлориду тривалентного заліза ( $FeCl_3$ (водн.)).
7. Спосіб за пунктом 6, в якому лише частина хлориду двовалентного заліза перетворюється на хлорид тривалентного заліза, причому решта двовалентного заліза перетворюється на побічний продукт, що містить залізо не у вигляді хлоридів.
8. Спосіб за пунктом 7, в якому регенеровані іони  $Fe^{3+}$  рециркулюють для повторного використання з метою окислення Fe замість TiN з утворенням іонів  $Fe^{2+}$ .
9. Спосіб за будь-яким із пунктів 6-8, в якому регенерація іонів  $Fe^{3+}$  включає окислення хлориду двовалентного заліза киснем відповідно до реакцій (7) і (8):  
 $6FeCl_2(водн.) + 1\frac{1}{2}O_2 = 4FeCl_3(водн.) + Fe_2O_3$ , (7)  
 $6FeCl_2(водн.) + 1\frac{1}{2}O_2 + H_2O = 2FeO \cdot OH + 4FeCl_3(водн.)$ . (8)
10. Спосіб за будь-яким із пунктів 6-8, в якому регенерація іонів  $Fe^{3+}$  включає електрохімічне окислення хлориду двовалентного заліза в електролізері для одержання хлориду тривалентного заліза на аноді електролізера і електролітичного заліза на катоді електролізера, причому електрохімічні реакції для регенерації хлориду тривалентного заліза і одержання електролітичного заліза здійснюються відповідно до реакцій (9), (10) і (11):  
реакція на катоді  $Fe^{2+} + 2e^- = Fe$ , (9)  
реакція на аноді  $2Fe^{2+} = 2Fe^{3+} + 2e^-$ , (10)  
загальна електрохімічна реакція  $3Fe^{2+} = Fe + 2Fe^{3+}$ . (11)
11. Спосіб за будь-яким із пунктів 1-10, в якому видалення іонів  $Fe^{2+}$  для одержання модифікованого матеріалу, що несе TiN і має низький вміст Fe, включає відділення розчину  $Fe^{2+}$  від карбонітридного проміжного продукту, що не прореагував, для одержання модифікованого матеріалу, що несе TiN і має низький вміст Fe, і розчину  $Fe^{2+}$ .
12. Спосіб за пунктом 11, в якому відділення являє собою етап фізичного відділення з наступним промиванням матеріалу, що несе TiN і має низький вміст Fe, водним середовищем.
13. Спосіб за пунктом 12, який включає сушіння модифікованого матеріалу, що несе TiN і має низький вміст Fe.



Фіг. 1



Фіг. 2

Комп'ютерна верстка М. Мацело

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601