

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7525482号
(P7525482)

(45)発行日 令和6年7月30日(2024.7.30)

(24)登録日 令和6年7月22日(2024.7.22)

(51)国際特許分類		F I			
C 2 2 B	7/04 (2006.01)	C 2 2 B	7/04	B	
C 0 1 G	23/04 (2006.01)	C 0 1 G	23/04	E	
C 2 2 B	1/02 (2006.01)	C 2 2 B	1/02		
C 2 2 B	3/08 (2006.01)	C 2 2 B	3/08		
C 2 2 B	3/44 (2006.01)	C 2 2 B	3/44	1 0 1 Z	
請求項の数 22 (全56頁)					
(21)出願番号 特願2021-522077(P2021-522077)		(73)特許権者 521166803			
(86)(22)出願日 令和1年12月16日(2019.12.16)				アヴェルタナ リミテッド	
(65)公表番号 特表2022-510772(P2022-510772 A)				ニュージーランド国, 1 0 5 2, オーク	
(43)公表日 令和4年1月28日(2022.1.28)				ランド, パーネル, バルフォー ロード	
(86)国際出願番号 PCT/NZ2019/050159		(74)代理人 100079108		2 4, ブルック ハウス	
(87)国際公開番号 WO2020/122740				弁理士 稲葉 良幸	
(87)国際公開日 令和2年6月18日(2020.6.18)		(74)代理人 100109346		弁理士 大貫 敏史	
審査請求日 令和4年12月13日(2022.12.13)				弁理士 100117189	
(31)優先権主張番号 749209		(74)代理人 100134120		弁理士 内藤 和彦	
(32)優先日 平成30年12月14日(2018.12.14)		(72)発明者 マクニコル, キャンベル スチュアート		ニュージーランド国, 1 0 5 2, オーク	
(33)優先権主張国・地域又は機関 ニュージーランド(NZ)				最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 チタン担持材料からの生成物の抽出方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ペロブスカイトを含むチタン担持材料からの1つ以上の生成物の回収のための方法であって、

a) 前記チタン担持材料を硫酸と接触させて、少なくとも硫酸チタニルを含むケーキを形成することと、

b) 前記ケーキを水および／または希硫酸と接触させて、少なくとも硫酸チタニルを含む硫酸化懸濁液を形成することと、

c) 前記硫酸化懸濁液中の液体から固体を分離して、少なくとも硫酸チタニルを含む第1の透過液と、少なくとも硫酸カルシウムおよびシリカを含む第1の保持液と、を生成することと、

d) 前記第1の透過液中の硫酸チタニルを加水分解して、二酸化チタン水和物を含む第1の液を生成することと、

e) 前記第1の液から二酸化チタン水和物を分離して、二酸化チタン水和物と、少なくとも硫酸アルミニウムを含む第2の液と、を生成することと、

f) 前記第2の液から硫酸アルミニウムを分離して、硫酸アルミニウムと、混合金属硫酸塩を含む第3の液と、を生成することと、を含み、

前記チタン担持材料が、チタン担持材料に対する硫酸の質量比として、0.75:1〜2:1の比率で硫酸と接触される、方法。

【請求項2】

ペロブスカイトを含むチタン担持材料からの1つ以上の生成物の回収のための方法であって、

a) 前記チタン担持材料を硫酸と接触させて、少なくとも硫酸チタニルを含むケーキを形成することと、

b) 前記ケーキを水および／または希硫酸と接触させて、少なくとも硫酸チタニルを含む硫酸化懸濁液を形成することと、

c) 前記硫酸化懸濁液中の液体から固体を分離して、少なくとも硫酸チタニルを含む第1の透過液と、少なくとも硫酸カルシウムおよびシリカを含む第1の保持液と、を生成することと、

d) 前記第1の透過液から硫酸アルミニウムを分離して、硫酸アルミニウムと、少なくとも硫酸チタニルを含む第1の液と、を生成することと、

e) 前記第1の液中の硫酸チタニルを加水分解して、二酸化チタン水和物を含む第2の液を生成することと、

f) 前記第2の液から二酸化チタン水和物を分離して、二酸化チタン水和物と、混合金属硫酸塩を含む第3の液と、を生成することと、を含み、

前記チタン担持材料が、チタン担持材料に対する硫酸の質量比として、 $0.75:1 \sim 2:1$ の比率で硫酸と接触される、方法。

【請求項3】

g) 炭酸カルシウムおよび前記第3の液を組み合わせ、硫酸カルシウムを含む混合金属硫酸塩を含む第1の組成物を生成するステップをさらに含む、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

h) 前記第1の組成物から硫酸カルシウムを分離して、硫酸カルシウムと、混合金属硫酸塩を含む第4の液と、を生成するステップをさらに含む、請求項3に記載の方法。

【請求項5】

前記第4の液における前記混合金属硫酸塩が硫酸マグネシウムを含み、

前記方法が、i) 前記第4の液から硫酸マグネシウムを分離して、硫酸マグネシウムと、混合金属硫酸塩を含む第5の液と、を生成するステップをさらに含む、請求項4に記載の方法。

【請求項6】

j) 水酸化カルシウムおよび前記第5の液を組み合わせ、混合金属酸化物および／もしくは水酸化物と、硫酸カルシウムと、を含む、第2の組成物を生成するか、または水酸化マグネシウムおよび前記第5の液を組み合わせ、混合金属酸化物および／もしくは水酸化物を含む、第2の組成物を生成するステップをさらに含む、請求項5に記載の方法。

【請求項7】

k) 前記第2の組成物から、前記混合金属酸化物および／もしくは水酸化物、または前記混合金属酸化物および／もしくは水酸化物および硫酸カルシウムを回収して、混合金属固体を生成するステップをさらに含む、請求項6に記載の方法。

【請求項8】

i) 水酸化カルシウムおよび前記第4の液を組み合わせ、混合金属酸化物および／もしくは水酸化物と、硫酸カルシウムと、硫酸マグネシウムと、を含む、第2の組成物を生成するか、または水酸化マグネシウムおよび前記第4の液を組み合わせ、混合金属酸化物および／もしくは水酸化物と、硫酸マグネシウムと、を含む、第2の組成物を生成するステップをさらに含む、請求項4に記載の方法。

【請求項9】

j) 前記第2の組成物から、前記混合金属酸化物および／もしくは水酸化物、または前記混合金属酸化物および／もしくは水酸化物と、硫酸カルシウムと、を分離して、混合金属固体、または混合金属固体と、硫酸カルシウムと、硫酸マグネシウムを含む第5の液と、を生成するステップをさらに含む、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

10

20

30

40

50

k) 前記第5の液から硫酸マグネシウムを回収して、硫酸マグネシウムを生成するステップをさらに含む、請求項9に記載の方法。

【請求項11】

炭酸カルシウムを前記第3の液と組み合わせて、pHを1～4の範囲とする、請求項3～10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】

水酸化カルシウムまたは水酸化マグネシウムを前記第4の液または第5の液と組み合わせて、pHを7～10の範囲とする、請求項6～11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項13】

ステップg)が、次の条件で実施される、請求項3～12のいずれか一項に記載の方法。

チタンが Ti^{4+} の形態で存在し、鉄が Fe^{2+} の形態で存在し、硫酸カルシウムと、1つ以上の酸化チタンおよび／または水酸化チタンと、を含む、第1の組成物を生成し、次いで、任意選択的に、前記第1の組成物から、硫酸カルシウムと、1つ以上の酸化チタンおよび／または水酸化チタンとを分離して、硫酸カルシウムと、1つ以上の酸化チタンおよび／または水酸化チタンと、混合金属硫酸塩を含む第4の液と、を生成する。

【請求項14】

ORPが、200mV～300mVの範囲である、請求項13に記載の方法。

【請求項15】

前記方法が、前記水和二酸化チタンをか焼して、二酸化チタンを生成するステップをさらに含む、請求項1～14のいずれか一項に記載の方法。

【請求項16】

ペロブスカイトを含む前記チタン担持材料が、スラグ、鉱石、改良スラグ、濃縮物、およびこれらの2つ以上の組み合わせを含む群から選択される、請求項1～15のいずれか一項に記載の方法。

【請求項17】

前記チタン担持材料が、製鉄スラグ、メルタースラグ、高炉スラグ、バナジウムチタノーマグネタイト鉱石、バナジウムチタノーマグネタイトスラグ、またはこれらの2つ以上の組み合わせを含む群から選択される、請求項16に記載の方法。

【請求項18】

チタン担持材料と硫酸の前記組み合わせが、130℃～250℃の温度に達するように、ステップa)が実施される、請求項1～17のいずれか一項に記載の方法。

【請求項19】

使用される硫酸の濃度が、少なくとも60%である、請求項1～18のいずれか一項に記載の方法。

【請求項20】

ステップa)が、30分～4時間の期間にわたって実施される、請求項1～19のいずれか一項に記載の方法。

【請求項21】

1つ以上の生成物が、二酸化チタン、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、シリカ、硫酸マグネシウム、混合金属固体および第1の保持液を含む群より選択される、請求項1～20のいずれか一項に記載の方法。

【請求項22】

請求項1～20のいずれか一項に記載のステップを含む、二酸化チタン顔料製造プロセスのための二酸化チタン原料を生成するための方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、チタン担持材料または二酸化チタンの生成のためのプロセスで生成された組成物から、生成物を抽出するためのプロセス、より具体的には、限定的ではないが、製鉄スラグから、二酸化チタンおよび／または1つ以上の他の生成物を抽出するためのプロセ

10

20

30

40

50

スに関する。

【背景技術】

【0002】

現在、経済的に実行可能および／または環境的に健全な手段では価値のある成分を回収することができない鉱物の数多くの埋蔵物がある。この理由の1つは、鉱物埋蔵量内のそのような成分のグレードが低すぎるため、大量の排水または副産物の高い生成率が生じることである。別の問題は、鉱物構造内のそのような成分の耐火性であり、それらを回収することを困難にする可能性がある。さらに、鉱物埋蔵物から価値のある成分を回収する従来の方法では、通常、大量のエネルギーおよび大量の有害化学物質の使用が必要であり、大量の廃棄物および潜在的に有毒な生成物を処分する必要がある。

10

【0003】

鉄鋼製造プロセスで副産物として生成されるメルタースラグは、チタン、アルミニウムおよびマグネシウムなどの低グレードの商業的に価値のある成分（components）を含む鉱物の1つである。溶融鉄の生成時に、不純物はメルタースラグとして除去される。一部の鉱床では、スラグは、主にペロブスカイト（チタン酸カルシウム）であり、20～40%の二酸化チタンを含有している場合がある。

【0004】

既知のメルタースラグ抽出プロセスは、チタンがスラグ内で最も高い濃度および最も高い値を有するため、チタンの抽出に焦点を合わせている。チタンは、塗料、紙、セメント、ポリマーの生成など、多くの商業用途で使用される価値のある顔料である。メルタースラグでは、チタンは、回収が困難なチタン-酸化カルシウムの結晶構造であるペロブスカイトの形態で存在する。チタンはまた、多くの天然に生じる鉱石にペロブスカイトの形態で存在する。

20

【0005】

ペロブスカイトからチタンを抽出する既知の方法の例としては、電気炉内で高温でペロブスカイトを炭素と反応させて炭化チタンを生成することが挙げられる。次に、炭化チタンを塩素化して四塩化チタンを生成する。残念ながら、この方法はエネルギーを大量に消費し、生成される炭化物は非常に高い融点を持っているため、炉内での取り扱いに問題が生じる。

【0006】

ペロブスカイトからチタンを抽出する別の方法は、CA1, 052, 581で公開されている方法である。この方法では、ペロブスカイトは硫化水素ガス中で1200℃で焙焼することによって処理される。これに続いて浸出してカルシウムおよび硫化鉄を除去し、チタンを酸化チタンとして残す。このプロセスの欠点は、高温、および非常に有毒なガスの使用である。

30

【0007】

鉱物からチタンを回収する他の方法としては、「硫酸塩プロセス」および「塩化物プロセス」として既知であるプロセスが挙げられる。硫酸塩プロセスでは、鉱物原料を濃硫酸（H₂SO₄）で処理した後、硫酸チタニル（TiOSO₄）を選択的に抽出し、二酸化チタンに変換する。塩化物プロセスでは、原料中の二酸化チタンが炭素で還元され、次に塩素で再び酸化される。液体TiCl₄は蒸留され、純粋な酸素炎またはプラズマ中で1200～1700℃の温度でTiO₂に変換される。塩化物プロセスでは、他の原料よりもはるかに希少な原料として、より純粋な鉱石またはルチルが必要である。原材料には、少なくとも70%のルチルが含まれている必要がある。

40

【0008】

硫酸塩および塩化物のプロセスは、伝統的にイルメナイトで行われており、イルメナイトは、理想化された式FeTiO₃のチタン-酸化鉄鉱物であり、チタンの回収がより容易である。ペロブスカイトからチタンを抽出するために、硫酸塩プロセスが提案されている。

【0009】

50

鉱物から販売可能な生成物を抽出するプロセスのわずかな改善でさえ、そのようなプロセスの効率、より具体的には商業的実行可能性に重大な影響を与える可能性がある。

【0010】

目的

本発明の目的は、ペロブスカイトまたは二酸化チタンの生成のためのプロセスで生成された組成物を含むチタン担持材料から1つ以上の生成物を回収する改善された方法を提供すること、または少なくとも公衆に便利な選択。

【発明の概要】

【0011】

第1の態様では、本発明は、ペロブスカイトを含むチタン担持材料からの1つ以上の生成物の回収のための方法を提供し、この方法は、

10

a) チタン担持材料を硫酸と接触させて、少なくとも硫酸チタニルを含むケーキを形成することと、

b) ケーキを水および／または希硫酸と接触させて、少なくとも硫酸チタニルを含む硫酸化懸濁液を形成することと、

c) 硫酸化懸濁液中の液体から固体を分離して、少なくとも硫酸チタニルを含む第1の透過液(LL)と、少なくとも硫酸カルシウムおよびシリカを含む第1の保持液と、を生成することと、

d) 第1の透過液中の硫酸チタニルを加水分解して、二酸化チタン水和物を含む第1の液を生成することと、

20

e) 第1の液から二酸化チタン水和物を分離して、二酸化チタン水和物と、少なくとも硫酸アルミニウムを含む第2の液(PHL)と、を生成することと、

f) 第2の液(PHL)から硫酸アルミニウムを分離して、硫酸アルミニウムと、混合金属硫酸塩を含む第3の液(PAL)と、を生成することと、を含む。

【0012】

第1の態様の一実施形態では、この方法は、

g) 炭酸カルシウムおよび第3の液(PAL)を組み合わせ、硫酸カルシウムを含む混合金属硫酸塩を含む第1の組成物(PAL')を生成するステップをさらに含む。

【0013】

第1の態様の別の実施形態では、この方法は、

30

h) 第1の組成物(PAL')から硫酸カルシウムを分離して、硫酸カルシウムと、混合金属硫酸塩を含む第4の液(PNL)と、を生成するステップをさらに含む。

【0014】

第1の態様の別の実施形態では、この方法は、

i) 第4の液(PNL)から硫酸マグネシウムを分離して、硫酸マグネシウムと、混合金属硫酸塩を含む第5の液(PML)と、を生成するステップをさらに含む。

【0015】

第1の態様の別の実施形態では、この方法は、

j) 水酸化カルシウムおよび第5の液(PML)を組み合わせ、混合金属水酸化物および／もしくは酸化物と、硫酸カルシウムと、を含む、第2の組成物(PML')を生成するか、または水酸化マグネシウムおよび第5の液(PML)を組み合わせ、混合金属水酸化物および／もしくは酸化物を含む、第2の組成物(PML')を生成するステップをさらに含む。

40

【0016】

第1の態様の別の実施形態では、この方法は、

k) 第2の組成物(PML')から、混合金属酸化物および／もしくは水酸化物、または混合金属酸化物および／もしくは水酸化物と、硫酸カルシウムと、を回収して、混合金属固体を生成するステップをさらに含む。

【0017】

第1の態様の別の実施形態では、この方法は、

50

i) 水酸化カルシウムおよび第4の液(PNL)を組み合わせ、混合金属酸化物および／もしくは水酸化物と、硫酸カルシウムと、硫酸マグネシウムと、を含む、第2の組成物(PNL')を生成するか、または水酸化マグネシウムおよび第4の液(PNL)を組み合わせ、混合金属酸化物および／もしくは水酸化物と、硫酸マグネシウムと、を含む、第2の組成物(PNL')を生成する代替ステップi)を含む。

【0018】

直前の段落に記載されている第1の態様の別の実施形態では、この方法は、

j) 第2の組成物(PNL')から、混合金属酸化物および／もしくは水酸化物、または混合金属酸化物および／もしくは水酸化物と、硫酸カルシウムと、を分離して、混合金属固体、または硫酸カルシウムおよび硫酸マグネシウムを含む第5の液(MRL)を含む混合金属固体を生成する代替ステップj)をさらに含む。

【0019】

直前の段落に記載されている第1の態様の別の実施形態では、この方法は、

k) 第5の液(MRL)から硫酸マグネシウムを回収して、硫酸マグネシウムを生成する代替ステップk)をさらに含む。

【0020】

第2の態様では、本発明は、ペロブスカイトを含むチタン担持材料からの1つ以上の生成物の回収のための方法を提供し、この方法は、

a) チタン担持材料を硫酸と接触させて、少なくとも硫酸チタニルを含むケーキを形成することと、

b) ケーキを水および／または希硫酸と接触させて、少なくとも硫酸チタニルを含む硫酸化懸濁液を形成することと、

c) 硫酸化懸濁液中の液体から固体を分離して、少なくとも硫酸チタニルを含む第1の透過液(LL)と、少なくとも硫酸カルシウムおよびシリカを含む第1の保持液と、を生成することと、

d) 第1の透過液(LL)から硫酸アルミニウムを分離して、硫酸アルミニウムと、少なくとも硫酸チタニルを含む第1の液と、を生成することと、

e) 第1の液中の硫酸チタニルを加水分解して、二酸化チタン水和物を含む第2の液(PHL)を生成することと、

f) 第2の液(PHL)から二酸化チタン水和物を分離して、二酸化チタン水和物と、混合金属硫酸塩を含む第3の液(PAL)と、を生成することと、を含む。

【0021】

第2の態様の一実施形態では、この方法は、

g) 炭酸カルシウムおよび第3の液(PAL)を組み合わせ、硫酸カルシウムを含む混合金属硫酸塩を含む第1の組成物(PAL')を生成するステップをさらに含む。

【0022】

第2の態様の別の実施形態では、この方法は、

h) 第1の組成物(PAL')から硫酸カルシウムを分離して、硫酸カルシウムと、混合金属硫酸塩を含む第4の液(PNL)と、を生成するステップをさらに含む。

【0023】

第2の態様の別の実施形態では、この方法は、

i) 第4の液(PNL)から硫酸マグネシウムを分離して、硫酸マグネシウムと、混合金属硫酸塩を含む第5の液(PML)と、を生成するステップをさらに含む。

【0024】

第2の態様の別の実施形態では、この方法は、

j) 水酸化カルシウムおよび第5の液(PML)を組み合わせ、混合金属酸化物および／もしくは水酸化物と、硫酸カルシウムと、を含む、第2の組成物(PML')を生成するか、または水酸化マグネシウムおよび第5の液(PML)を組み合わせ、混合金属酸化物および／もしくは水酸化物を含む、第2の組成物(PML')を生成するステップをさらに含む。

【0025】

第2の態様の別の実施形態では、この方法は、

k) 第2の組成物(PNL')から、混合金属酸化物および／もしくは水酸化物ならびに硫酸カルシウム、または混合金属酸化物および／もしくは水酸化物を回収して、混合金属固体または硫酸カルシウムを含む混合金属固体を生成するステップをさらに含む。

【0026】

第2の態様の別の実施形態では、この方法は、

i) 水酸化カルシウムおよび第4の液(PNL)を組み合わせ、混合金属酸化物および／もしくは水酸化物と、硫酸カルシウムと、硫酸マグネシウムと、を含む、第2の組成物(PNL')を生成するか、または水酸化マグネシウムおよび第4の液(PNL)を組み合わせ、混合金属酸化物および／もしくは水酸化物と、硫酸マグネシウムと、を含む、第2の組成物(PNL')を生成する代替ステップi)をさらに含む。

10

【0027】

直前の段落に記載されている第2の態様のさらなる実施形態では、この方法は、

j) 第2の組成物(PNL')から、混合金属酸化物および／もしくは水酸化物、または混合金属酸化物および／もしくは水酸化物と、硫酸カルシウムと、を分離して、混合金属固体または硫酸カルシウムおよび硫酸マグネシウムを含む第5の液(MRL)を含む混合金属固体を生成する代替ステップj)をさらに含む。

【0028】

直前の段落に記載されている第2の態様の別の実施形態では、この方法は、

k) 第5の液(MRL)から硫酸マグネシウムを回収して、硫酸マグネシウムを生成する代替ステップk)をさらに含む。

20

【0029】

第1または第2の態様の一実施形態では、炭酸カルシウムおよび第3の液(PAL)を組み合わせ、第1の組成物(PAL')を生成するステップは、チタンが Ti^{4+} 状態にあり、鉄が Fe^{2+} 状態にある条件下で、硫酸カルシウムと、1つ以上の酸化チタンおよび／または水酸化チタンと、混合金属硫酸塩と、を含む第1の組成物を生成するために実施される。一実施形態では、第1の組成物は、1つ以上の酸化アルミニウムおよび／または水酸化アルミニウムをさらに含む。この実施形態では、この方法は、組成物から、硫酸カルシウムと、1つ以上の酸化および／または水酸化アルミニウムおよび／またはチタン物と、を分離して、硫酸カルシウムと、1つ以上の酸化および／または水酸化アルミニウムおよび／またはチタンと、混合金属硫酸塩を含む第4の液(PNL)と、を生成するステップをさらに含む。一実施形態では、このステップは、約270mVのORPで実施される。

30

【0030】

第1または第2の態様の一実施形態では、1つ以上の生成物は、二酸化チタン、第1の保持液、硫酸カルシウム、シリカ、硫酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、および混合金属固体からなる群から選択される。別の実施形態では、1つ以上の生成物は、本発明の第1または第2の態様の方法で生成された、または本明細書でさらに説明される1つ以上の液または組成物からさらに選択される。

40

【0031】

第1または第2の態様の一実施形態では、2つ、3つ、4つ、5つ、6つ、または7つの生成物の組み合わせがプロセスで回収される。一実施形態では、二酸化チタンおよび硫酸アルミニウムの組み合わせが回収される。別の実施形態では、二酸化チタンおよび硫酸マグネシウムの組み合わせが回収される。別の実施形態では、二酸化チタン、硫酸マグネシウム、および硫酸アルミニウムの組み合わせが回収される。一実施形態では、二酸化チタン、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、および硫酸カルシウムの組み合わせが回収される。好ましい実施形態では、二酸化チタン、硫酸カルシウム、シリカ、硫酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、および混合金属固体の組み合わせが、本発明の方法で回収される。好ましい実施形態では、二酸化チタン、第1の保持液、硫酸カルシウム、硫酸アルミ

50

ニウム、硫酸マグネシウム、および混合金属固体の組み合わせが、本発明の方法で回収される。

【0032】

一実施形態では、二酸化チタンは、二酸化チタン水和物の形態で回収される。ある特定の実施形態では、 CaSO_4 は、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の形態で（例えば、第1または第2の組成物から）、上記方法の1つ以上のステップで回収される。ある特定の実施形態では、硫酸アルミニウムは、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ （式中、Xは14～18である）の形態で（例えば、第2の液（PHL）または第1の透過液（LL）から）、回収される。ある特定の実施形態では、硫酸マグネシウムは、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ または $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ または $\text{MgSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ の形態で（例えば、第4の液（PNL）または第5の液（MRL）から）、回収される。

10

【0033】

第1または第2の態様の一実施形態では、組成物または液から分離された二酸化チタン水和物、硫酸カルシウム、シリカ、硫酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、または混合金属酸化物および／もしくは水酸化物は、沈殿した形態である。ある特定の実施形態では、二酸化チタン水和物、硫酸カルシウム、シリカ、第1の保持液、硫酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、または混合金属酸化物および／もしくは水酸化物のうちの1つ以上を分離するステップは、濾過、遠心分離、蒸発、沈降、および／またはハイドロサイクロン分離のうちの1つ以上を含む。ある特定の実施形態では、連続分離法が使用される。

【0034】

第1または第2の態様の一実施形態では、硫酸化懸濁液中の液体から固体を分離するステップは、硫酸化懸濁液を濾過することを含む。

20

【0035】

第1または第2の態様の一実施形態では、二酸化チタン水和物を液から分離するステップは、二酸化チタン水和物を液から濾過するステップを含む。

【0036】

第1または第2の態様の一実施形態では、 CaSO_4 を第1の組成物から分離するステップは、第1の組成物を濾過することを含む。

【0037】

第1または第2の態様の一実施形態では、第2の組成物（PNL'またはPML'）から、混合金属水酸化物および／もしくは酸化物、または混合金属水酸化物および／もしくは酸化物ならびに硫酸カルシウムを分離するステップは、蒸発および／または第2の組成物を濾過することを含む。

30

【0038】

第1または第2の態様の一実施形態では、チタン担持材料および硫酸は、チタン担持材料に対して、約0.75:1～約2:1の硫酸の比率で接触される。好ましい実施形態では、硫酸とチタン担持材料との比率は、約1.3:1～約1.7:1である。

【0039】

第1または第2の態様の一実施形態では、使用される硫酸の濃度は、好ましくは、少なくとも約60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、または少なくとも約98%である。好ましい実施形態では、使用される硫酸の濃度は、約75%～約98%、より好ましくは約80%～約95%、または約80%～約90%である。

40

【0040】

第1または第2の態様の別の実施形態では、ステップa)は、チタン担持材料および硫酸の組み合わせが約130℃～約250℃の温度に達するように実施される。好ましい実施形態では、温度は約130～約220℃である。別の好ましい実施形態では、温度は約170または約180～約210℃である。

【0041】

第1または第2の態様の一実施形態では、ステップa)が実施される（すなわち、混合物が温度に保持される）か、または硫酸化混合物が反応器内に約30分～約4時間の期間

50

含まれる。1つの好ましい実施形態では、反応は、最大約3時間の期間にわたって実施される。別の好ましい実施形態では、反応は、最大約2時間実施される。

【0042】

第1または第2の態様の一実施形態では、チタン担持材料は、本明細書の詳細な説明に記載されているレベルの二酸化チタンを含む。別の実施形態では、材料は、本明細書の詳細な説明に記載されているレベルの酸化カルシウムを含む。別の実施形態では、材料は、本明細書の詳細な説明に記載されているレベルで、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、およびシリカのうちの少なくとも1つ以上を含む。

【0043】

第1または第2の態様の一実施形態では、チタン担持材料は、本明細書の詳細な説明に記載されるように、二酸化チタン対酸化カルシウム、二酸化チタン対酸化アルミニウム、および／または二酸化チタン対酸化マグネシウムの比率を有する。

10

【0044】

第1または第2の態様の一実施形態では、方法は、回収された二酸化チタン水和物をか焼して、か焼された二酸化チタンを形成するステップをさらに含む。1つの好ましい実施形態では、か焼された二酸化チタンは、粉碎、コーティング、洗浄、乾燥、かつ／または微粉化される。一実施形態では、二酸化チタンは、顔料グレードである。

【0045】

第1または第2の態様の一実施形態では、本発明の方法から回収された二酸化チタン（水和物または他の方法）は、二酸化チタン顔料製造プロセスの原料として使用するのに好適である。

20

【0046】

第1または第2の態様の一実施形態では、ペロブスカイトを含むチタン担持材料は、スラグ、鉱石、改良スラグ、および濃縮物からなる群から選択される。1つの特定の実施形態では、ペロブスカイトを含むチタン担持材料は、製鉄スラグである。一実施形態では、製鉄スラグは、メルタースラグまたは高炉スラグである。別の実施形態では、鉱石は、バナジウムチタノーマグネタイト鉱石である。別の実施形態では、スラグは、バナジウムチタノーマグネタイトスラグである。他の実施形態では、ペロブスカイトを含むチタン担持材料は、2つ以上の異なるチタン担持材料の供給源の組み合わせを含む。

【0047】

特定の実施形態では、チタン担持材料は、180 μm 未満の平均粒子サイズを有する粒子状材料の形態である。好ましい実施形態では、粒子状材料は、10～180 μm 、または40～110 μm の平均粒子サイズを有する。特定の実施形態では、粒子状材料は、約30 μm 、45 μm 、60 μm 、70 μm 、80 μm 、90 μm 、または100 μm の平均粒子サイズを有する。

30

【0048】

ある特定の実施形態では、本発明の方法は、第1～第4の態様のプロセスのステップa)の前にチタン担持材料を粉碎するステップをさらに含む。

【0049】

第1または第2の態様の一実施形態では、チタン担持材料は、連続反応器内で硫酸と接触させられる。一実施形態では、硫酸化ステップb)は、硫酸と、チタン担持材料と、硫酸チタニルとを含むケーキとの連続混合に適合された連続反応器内で行われる。

40

【0050】

好ましい実施形態では、本発明の第1または第2の態様の方法の1つ以上の追加のステップは、連続方式で実施される。第1～第4の態様の好ましい実施形態では、方法全体が連続方式で実施される。

【0051】

第3の態様では、本発明は、本発明の第1または第2の態様の方法によって生成された1つ以上の生成物、二酸化チタン、硫酸マグネシウム、第1の保持液、硫酸カルシウム、シリカ、硫酸アルミニウム、混合金属固体からなる群から選択される1つ以上の生成物を

50

提供する。

【0052】

ある特定の実施形態では、硫酸マグネシウムは、 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ または $MgSO_4 \cdot 1H_2O$ の形態である。ある特定の実施形態では、硫酸アルミニウムは、 $Al_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ の形態であり、式中、 x は、14～18である。ある特定の実施形態では、硫酸カルシウムは、 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ の形態である。

【0053】

第4の態様では、本発明は、第1または第2の態様の方法によって生成された1つ以上の液または組成物を提供する。一実施形態では、液または組成物は、第1の透過液、第1の液、第2の液、第3の液、第4の液、第5の液、第1の組成物または第2の組成物である。

10

【0054】

第5の態様では、本発明は、二酸化チタン、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、および／または混合金属固体の生成または回収のための、本発明の第1または第2の態様の方法によって生成された第1の透過液の使用を提供する。

【0055】

関連する態様では、本発明は、第1または第2の態様の方法によって生成された第1の透過液からの、二酸化チタン、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウムおよび／または混合金属固体の回収のための方法を提供し、この方法は、透過液または誘導体組成物から、二酸化チタン、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウムおよび／または混合金属固体を任意の順序で分離することを含む。

20

【0056】

第6の態様では、本発明は、二酸化チタン、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、および／または混合金属固体の生成または回収のための、本発明の第1または第2の態様の方法によって生成された第1の液の使用を提供する。

【0057】

関連する態様では、本発明は、第1または第2の態様の方法によって生成された第1の液からの、二酸化チタン、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウムおよび／または混合金属固体の回収のための方法を提供し、この方法は、液または誘導体組成物から、二酸化チタン、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウムおよび／または混合金属固体を任意の順序で分離することを含む。

30

【0058】

第7の態様では、本発明は、二酸化チタン、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、および／または混合金属固体の生成または回収のための、本発明の第1または第2の態様の方法によって生成された第2の液の使用を提供する。

【0059】

関連する態様では、本発明は、第1または第2の態様の方法によって生成された第2の液からの、二酸化チタン、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウムおよび／または混合金属固体の回収のための方法を提供し、この方法は、液または誘導体組成物から、二酸化チタン、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウムおよび／または混合金属固体を任意の順序で分離することを含む。

40

【0060】

第8の態様では、本発明は、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、および／または混合金属固体の生成または回収のための、本発明の第1または第2の態様の方法によって生成された第3の液の使用を提供する。

【0061】

関連する態様では、本発明は、第1または第2の態様の方法によって生成された第3の液からの、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウムおよび／または混合金属固体の回収のための方法を提供し、この方法は、液または誘導体組成物から、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウムおよび／または混合金属固体を任意の順序で分離することを含む。

50

【0062】

第9の態様では、本発明は、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、および／または混合金属固体の生成または回収のための、本発明の第1または第2の態様の方法によって生成された第4の液の使用を提供する。

【0063】

関連する態様では、本発明は、第1または第2の態様の方法によって生成された第4の液からの、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウムおよび／または混合金属固体の回収のための方法を提供し、この方法は、液または誘導体組成物から、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウムおよび／または混合金属固体を任意の順序で分離することを含む。

【0064】

第10の態様では、本発明は、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、および／または混合金属固体の生成または回収のための、本発明の第1または第2の態様の方法によって生成された第5の液の使用を提供する。

【0065】

関連する態様では、本発明は、第1または第2の態様の方法によって生成された第5の液からの、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウムおよび／または混合金属固体の回収のための方法を提供し、この方法は、液または誘導体組成物から、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウムおよび／または混合金属固体を任意の順序で分離することを含む。

【0066】

第11の態様では、本発明は、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、および／または混合金属固体の生成または回収のための、本発明の第1または第2の態様の方法によって生成された第1の組成物の使用を提供する。

【0067】

関連する態様では、本発明は、第1または第2の態様の方法によって生成された第1の組成物からの、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウムおよび／または混合金属固体の回収のための方法を提供し、この方法は、液体または誘導体組成物から、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウムおよび／または混合金属固体を任意の順序で分離することを含む。

【0068】

第12の態様では、本発明は、二酸化チタン、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、および／または混合金属固体の生成または回収のための、本発明の第1または第2の態様の方法によって生成された第2の組成物の使用を提供する。

【0069】

関連する態様では、本発明は、第1または第2の態様の方法によって生成された第2の組成物からの、二酸化チタン、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウムおよび／または混合金属固体を回収するための方法を提供し、この方法は、液または誘導体組成物から、二酸化チタン、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウムおよび／または混合金属固体を任意の順序で順次分離することを含む。

【0070】

第13の態様では、本発明は、二酸化チタン、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、シリカ、第1の保持液、硫酸マグネシウム、および／または混合金属固体の生成または回収のための、本発明の第1または第2の態様の方法によって生成されたケーキまたは硫酸化懸濁液の使用を提供する。

【0071】

関連する態様では、本発明は、第1または第2の態様の方法によって生成された第1の透過液からの、二酸化チタン、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、シリカ、第1の保持液、硫酸マグネシウムおよび／または混合金属固体を回収するための方法を提供し、この方法は、ケーキまたは硫酸化懸濁液または誘導体組成物から、二酸化チタン、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、シリカ、第1の保持液、硫酸マグネシウムおよび／または混合金属固体を任意の順序で分離することを含む。

【0072】

第14の態様では、本発明は、二酸化チタンの生成のためのプロセスで生成された組成物からの、1つ以上の生成物の回収のための方法を提供し、この方法は、少なくとも

a) 炭酸カルシウムおよび組成物を組み合わせて、硫酸カルシウムを含む組成物(A)を生成するステップと、

b) 組成物(A)から硫酸カルシウムを分離して、硫酸カルシウムと、混合金属硫酸塩を含む組成物(B)と、を生成するステップと、を含む。

【0073】

一実施形態では、この方法は、

c) 組成物(B)から硫酸マグネシウムを分離して、硫酸マグネシウムと、混合金属硫酸塩を含む組成物(C)と、を生成するステップをさらに含む。

【0074】

別の実施形態では、この方法は、

d) 水酸化カルシウムおよび組成物(C)を組み合わせて、混合金属酸化物および／または水酸化物と、硫酸カルシウムと、を含む組成物(D)を生成するステップ、または

d1) 水酸化マグネシウムおよび組成物(C)を組み合わせて、混合金属酸化物および／または水酸化物を含む組成物(D)を生成するステップ、をさらに含む。

【0075】

別の実施形態では、この方法は、

e) 組成物(D)から、混合金属酸化物および／もしくは水酸化物ならびに硫酸カルシウム、または混合金属酸化物および／もしくは水酸化物を回収して、混合金属固体または硫酸カルシウムを含む混合金属固体を生成するステップ、をさらに含む。

【0076】

第15の態様では、本発明は、二酸化チタンの生成のためのプロセスで生成された組成物からの、1つ以上の生成物の回収のための方法を提供し、この方法は、少なくとも

a) 炭酸カルシウムおよび組成物を組み合わせて、硫酸カルシウムを含む組成物(A)を生成するステップと、

b) 組成物(A)から硫酸カルシウムを分離して、硫酸カルシウムと、混合金属硫酸塩を含む組成物(B)と、を生成するステップと、を含む。

【0077】

一実施形態では、この方法は、

c) 水酸化カルシウムおよび組成物(B)を組み合わせて、硫酸マグネシウムと、混合金属酸化物および／または水酸化物と、硫酸カルシウムと、を含む組成物(C')を生成するステップ、または

c1) 水酸化マグネシウムおよび組成物(B)を組み合わせて、硫酸マグネシウムと、混合金属酸化物および／または水酸化物と、を含む組成物(C')を生成するステップをさらに含む。

【0078】

一実施形態では、この方法は、

d) 組成物(C')から、混合金属酸化物および／もしくは水酸化物ならびに硫酸カルシウム、または混合金属酸化物および／もしくは水酸化物を分離して、硫酸カルシウムまたは混合金属固体および硫酸マグネシウムを含む組成物(D')を含む混合金属固体を生成するステップをさらに含む。

【0079】

一実施形態では、この方法は、

e) 組成物(D')から硫酸マグネシウムを回収して、硫酸マグネシウムを生成するステップをさらに含む。

【0080】

第14または第15の態様の一実施形態では、ステップa)は、チタンが Ti^{4+} 状態にあり、鉄が Fe^{2+} 状態にある条件下で、硫酸カルシウムと、1つ以上の酸化チタンおよび／または水酸化チタンと、を含む組成物(A)を生成するために実施される。一実施

10

20

30

40

50

形態では、第1の組成物は、1つ以上の酸化アルミニウムおよび／または水酸化アルミニウムをさらに含む。この実施形態では、ステップb)は、組成物(A)から、硫酸カルシウムと、1つ以上の酸化および／または水酸化アルミニウムおよび／またはチタンと、を分離して、硫酸カルシウムと、1つ以上の酸化および／または水酸化アルミニウムおよび／またはチタンと、混合金属硫酸塩を含む組成物(B)と、を生成することを含み得る。一実施形態では、ステップ(a)は、約270mVのORPで実施される。

【0081】

一実施形態では、二酸化チタンの生成のためのプロセスで生成される組成物は、酸性廃棄物組成物である。一実施形態では、組成物は、二酸化チタンの生成のためのプロセスで二酸化チタンの回収後に生成される酸性組成物である。一実施形態では、組成物は、二酸化チタンの生成のためのプロセスで二酸化チタンおよびアルミニウムの回収後に生成される酸性組成物である。

【0082】

第16の態様では、本発明は、以下のうちの1つを含む二酸化チタン顔料製造プロセスのための二酸化チタン原料を生成するための方法を提供する。

－第1の態様のステップa)～e)

－第2の態様のステップa)～f)

一実施形態では、この方法は、この方法で回収された水と二酸化チタンをか焼することをさらに含む。

【0083】

別の態様では、本発明は、二酸化チタン顔料製造プロセスのための二酸化チタン原料として、本明細書に記載される本発明の方法によって回収された二酸化チタンの使用を提供する。

【0084】

一実施形態では、二酸化チタン顔料製造プロセスは、塩化物プロセスである。

【0085】

本発明はまた、本出願の明細書において、個別にまたは集合的に、当該部品、要素または特徴のうちの2つ以上の任意またはすべての組み合わせで言及または示される部品、要素および特徴を含み、特定の整数が本明細書で言及される場合、本発明が関連する当技術分野で既知の同等物を有する場合、そのような既知の同等物は、個別に記載されているかのように本明細書に組み込まれるとみなされる。

【0086】

そのすべての新規の態様で考慮されるべきである本発明のさらなる態様は、以下の説明を読むと当業者に明らかになるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0087】

本発明の実施形態は、以下を含む添付の図面を参照して、一例としてのみ本明細書に記載される。

【図1】本発明の一実施形態を示すプロセスフロー図を示す。

【図2】本発明の好ましい実施形態を示すプロセスフロー図を示す。

【図3】本発明の一態様によるプロセスの2つの代替実施形態を示すプロセスフロー図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0088】

本発明者らは、メルタースラグから、多くの生成物の商業的に実行可能な抽出のための新規な方法および装置を以前に実証した。これらの生成物には、少なくとも二酸化チタン、硫酸アルミニウム、および硫酸マグネシウムを含めることができる。継続的な研究の間に、本発明者らは、そのようなプロセスの効率および経済性に重要な利点を提供するだけでなく、それらの環境への影響を低減する多くの改善を特定した。本発明者らの研究は、メルタースラグから価値のある生成物の回収のためのプロセスに焦点を合わせてきたが、

発明者らは、プロセスが、例えば、天然に生じる鉱石、濃縮物、他のスラグ、改良スラグ、赤泥、および二酸化チタンの生成プロセスで生成された組成物を含む他のチタン担持材料から、そのような生成物の回収において、同様に有用であると信じている。

【0089】

定義

特に定義されていない限り、この明細書全体で使用される次の用語は、次のように定義される。

明細書および以下の特許請求の範囲全体を通じて、文脈上別段の必要がない限り、「含む」という言葉、ならびに「含む」および「含むこと」などの変形は、排他的な意味ではなく包括的な意味で、つまり、「含むがこれに限定されない」という意味で解釈されるべきである。

10

【0090】

本明細書で使用される場合、文脈上別段の必要がない限り、「チタン担持材料」は、ペロブスカイトの形態の二酸化チタンを含む任意の適切な材料である。好ましい実施形態では、チタン担持材料はまた、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化カルシウム、二酸化ケイ素、酸化鉄、酸化バナジウムのうちの1つ以上を含む。ある特定の実施形態では、材料は、酸化マンガンおよび酸化クロムも含む。一実施形態では、材料は、二酸化チタン、酸化マグネシウム、および酸化アルミニウムを含む。別の実施形態では、材料は、二酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、および酸化カルシウムを含む。ある特定の実施形態では、チタン担持材料は、スラグ、改良スラグ、鉱石、濃縮物を含む。ある特定の実施形態では、スラグは、製鉄スラグ、またはバナジウム-チタン-マグネタイト (VTM) スラグである。一実施形態では、製鉄スラグは、メルタースラグまたは高炉スラグである。別の実施形態では、チタン担持材料は、赤泥である。ある特定の実施形態では、チタン担持材料は、2つ以上の異なる形態のチタン担持材料の組み合わせを含む。

20

【0091】

「スラグ」とは、鉱石の製錬または精製中に金属から分離された任意の廃棄物である。ある特定の実施形態では、スラグは、製鉄スラグ、またはバナジウムチタノ-マグネタイトスラグである。

【0092】

「製鉄スラグ」とは、鉄鋼または鉄の製造プロセスで発生するスラグである。ある特定の実施形態では、製鉄スラグは、メルター（またはスメルター）スラグまたは高炉スラグである。

30

【0093】

「改良スラグ」は、例えばパイロ冶金技術を使用して、1つ以上の他の金属種を分離および除去することによって、標的金属酸化物の濃度が増加した材料である。

【0094】

「VTMスラグ」は、VTM含有鉱石などのVTM含有材料から生成物（例えば、鋼および鉄）の処理または製造中に得られるスラグである。

【0095】

「濃縮物」は、例えば、重量分離、フロート分離、または磁気分離などの濃縮形態を使用して、1つ以上の他の金属種を分離および除去することによって、標的金属酸化物の濃度が増加した材料である。

40

【0096】

「鉱石」は、金属または鉱物が抽出される可能性のある天然に生じる固体材料である。一実施形態では、鉱石は、バナジウムチタノ-マグネタイト鉱石である。

【0097】

「ケーキ」という用語は、本明細書では、チタン担持材料の硫酸化の結果として生成される硫酸チタニルを含む固体材料を指すために使用され、プロセス中に形成され得るケーキの粒子状または粉末状の形態への言及を含む。

【0098】

50

「Ca l S i」という用語は、本明細書で使用される場合がある。これは、本発明のプロセスの第1の保持液を指す。Ca l S iは、硫酸カルシウムとシリカで構成されている。特定の実施形態では、残留物は、未反応の金属酸化物をさらに含み得る。

【0099】

「遊離酸」または「遊離酸性度」という用語は、組成物または液の硫酸含有量を指す。

【0100】

「反応器」という用語は、本発明の材料を処理、混合、および／または加熱することができる、1つ以上の容器および／もしくは塔または配管構成からなる任意のデバイスを含む。本発明の反応器の例には、連続またはバッチ注入反応器が含まれる。好ましい実施形態では、反応器（複数可）は、連続プロセスを実行するように適合されている。1つの好ましい実施形態では、本発明の様々な態様の硫酸化ステップで使用される反応器は、そのステップで形成されるケーキを粉末状または粒子状の形態に分解するように適合されている。

10

【0101】

「ペロブスカイト」は、チタン酸カルシウムCaTiO₃からなるチタン酸化カルシウム鉱物を指す。ペロブスカイトは通常、立方晶構造を有するが、本明細書で使用される用語は、任意の形態のチタン酸カルシウムを指すことを意図している。ペロブスカイトおよびチタン酸カルシウムという用語は同じ意味で使用され得る。

【0102】

「水」という用語は、本明細書では、例えば、記載されたプロセスを達成するための溶質または反応物であるとされる。水という用語は、純水が使用されることを意味するものではないことが当業者には理解されるであろう。水は、1つ以上の他の成分を含む水溶液であり得る。

20

【0103】

元素（例えば鉄）の濃度またはパーセンテージに言及する場合、当業者は、元素が他の種、例えば硫酸鉄などのイオン性塩に結合する可能性が高いことを理解するであろう。しかしながら、分析技術では、サンプル中の元素の合計量の表現が可能となる。これらの場合、それは、言及されている、結合されている、または結合されていないサンプル内の元素の合計量である。

【0104】

「か焼」とは、物質が高温であるが、融点または溶融点よりも低い温度に加熱され、水分の損失、還元または酸化、および炭酸塩および他の化合物の分解を引き起こすプロセスを指す。

30

【0105】

「生成物」は、本発明のプロセスで回収することができる任意の化合物または化合物の混合物であり、非限定的な例としては、二酸化チタン、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、第1の保持液、混合金属固体である。ある特定の実施形態では、「生成物」は、本発明のプロセスで生成される1つ以上の液または組成物であり得る。

【0106】

1つの化合物または複数の化合物（一実施形態では、例えば、本発明の1つの生成物または複数の生成物）を「回収する」ことに言及される場合、生成物が100%の純度で回収されることを意味すると解釈されるべきではない。また、特定の化合物の「精製すること」（または精製などの同様の用語）に言及される場合、化合物が100%の純度で回収されることを意味すると解釈されるべきではない。他の化合物による化合物のある程度の汚染が発生し、許容される可能性があることが理解されよう。同様に、化合物（一実施形態では、例えば、本発明の1つの生成物または複数の生成物）を組成物または液から、または互いに「分離する」ことに言及される場合、液または組成物から、1つの化合物または複数の化合物が完全に互いに分離されていることを意味すると解釈されるべきではない。一方が他方によってある程度汚染されることが存在し得、かつ許容され得ることが理解されよう。

40

50

【0107】

液体から固体を分離することに言及される場合、例えば、濾過、遠心分離、沈下、沈降、フロート分離などを含む任意の適切な手段を使用することができる。ある特定の実施形態では、連続分離法が好ましい。そのような方法は、例えば、バスケット遠心分離機またはコニカルプレート遠心分離機を利用することができる。

【0108】

本明細書で使用される場合、特定の化学元素（例えば、チタン、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、シリコン、および混合金属）の酸化物、水酸化物および硫酸塩などの化合物への言及は、文脈上別段の必要がない限り、任意の水和状態または無水状態のそれらの化合物への言及を含むと解釈されるべきである。

10

【0109】

本明細書では、「二酸化チタン顔料製造プロセスのための二酸化チタン原料」を回収、分離、および／または生成することに言及され得る。これは、二酸化チタンを含み、二酸化チタン顔料製造プロセスに供給され得る本発明のプロセスから回収された任意の適切な組成物を包含することを意図している。本発明に関連する当業者は、二酸化チタン顔料製造プロセスで使用され得る本発明の方法からの適切な二酸化チタン原料を容易に理解するであろう。しかしながら、例として、原料は、本発明のプロセスから回収された二酸化チタン水和物または焼かれた二酸化チタンを含み得る。さらに、当業者は、関連性のある二酸化チタン顔料製造プロセスを容易に理解するであろう。しかしながら、例として、本発明の方法によって生成された二酸化チタン原料は、「塩化物プロセス」として既知であるプロセスで使用することができる。

20

【0110】

本明細書で言及される「二酸化チタン水和物」または同様の語句は、二酸化チタンおよび二酸化チタン水和物の両方を含む組成物を包含することを意図している。当業者は、硫酸チタニルの加水分解の生成物が二酸化チタンと二酸化チタン水和物の混合物であることを理解するであろう。文脈上別段の必要がない限り、二酸化チタン水和物という用語が本明細書で言及される場合、二酸化チタンも存在し得ることが理解されるであろう。本明細書で言及される他の化合物についても同じことが理解されるべきである。

【0111】

原料中の二酸化チタンの割合、比率、またはパーセンテージに言及される場合、二酸化チタンの実際の形態は、精製するのに適切な形態ではない可能性があることが当業者によって理解されるであろう。例えば、ペロブスカイトにおける二酸化チタンの形態は、主にチタン酸カルシウム (CaTiO_3) である。二酸化チタンに言及する分析結果または文言が提供される場合、それらの分析結果または文言は、例えばチタン酸カルシウムにおいて他の元素と結合し得る二酸化チタンの量として読まれることを意図している。本明細書で言及される他の金属酸化物についても同じことが理解されるべきである。

30

【0112】

「ルチル二酸化チタンを生成する」などの表現は、純粋な100%ルチル二酸化チタンが形成されることを意味すると解釈されるべきではない。存在する主な種はルチル二酸化チタンであるが、汚染物質または他の形態の二酸化チタンによるある程度の汚染が存在するであろうことは、当業者によって理解されるであろう。

40

【0113】

「ドーパント」とは、結晶成長特性および形態変化特性を変化させるために、通常は比較的少量で物質に添加される不純物である。

【0114】

本明細書で言及される「硫酸」は、任意の濃度であってよく、水溶液中の重量パーセント (%w/w) 濃度の重量と呼ばれる。他の命名法には、m%または単に%が含まれる場合がある。これらは交換可能に使用されることを意図しており、当業者によってそのように理解されるであろう。

【0115】

50

本明細書で使用される「混合金属固体」は、本発明の方法で標的金属種を除去した後、存在する金属種のバランスを指す。混合金属固体は、例えば、1つ以上（一実施形態では、2つ以上の混合物）の金属酸化物および／または金属水酸化物を含み得る。一実施形態では、混合金属固体はまた、硫酸カルシウムを含む。ある特定の実施形態では、混合金属固体は、チタン、アルミニウム、マグネシウム、鉄、マンガン、バナジウム、クロム、ニオブおよびジルコンのうちの1つ以上の酸化物および／または水酸化物を含み得る。

【0116】

「沈殿する」、「沈殿物」および同様の用語は、化合物が溶液から固体形態で堆積されるプロセスを指すために本明細書で使用される。これらの用語は、化合物の晶出または結晶化、および加水分解反応からの不溶性生成物への言及を含むと解釈されるべきである。化合物の「沈殿物」への言及は、そのような沈殿プロセスから生じる固体を指し、化合物の結晶形態への言及を含むと理解されるべきである。

10

【0117】

「組成物」は、2つ以上の化合物の混合物を含むように広く解釈されるべきである。組成物は、水性、懸濁液、または1つ以上の固体および／もしくは液体の混合物の他の形態であり得る。例えば、本発明のある特定の実施形態では、組成物X（例えば、液）は水性形態であってよく、中和剤が添加されて別の組成物Yを形成し得る。組成物Yは、元の組成物Xに含まれるある特定の化合物を沈殿させた可能性がある中和剤の存在として1つ以上の固体および液体を含み得る。沈殿物材料が存在する液体から分離されるまで、それは組成物Yの一部を形成するとみなされる。

20

【0118】

本明細書では、組成物または液または誘導体組成物から、生成物を分離または回収することに言及することができる。「誘導体組成物」は、特定の組成物（液への言及を含む）の下流の組成物（液への言及を含む）である。例えば、本発明のある特定の実施形態では、第3の液は、硫酸カルシウムを含む第1の組成物を形成するためのステップの対象となる。硫酸カルシウムは、第1の組成物から分離されて、混合金属硫酸塩を含む第4の液を生成する。次に、第4の液から硫酸マグネシウムを回収して、硫酸マグネシウムと、混合金属硫酸塩を含む第5の液と、を生成する。この例では、第1の組成物、第4の液および第5の液は、第3の液の誘導体組成物であり、第4の液および第5の液は、第1の組成物の誘導体組成物であり、第5の液は、第4の液の誘導体である。

30

【0119】

言及されている酸と原料の比率は、重量ベースの重量、すなわち所与の重量の原料（鉱石やスラグなど）と反応するために使用される酸の重量である。

【0120】

LLは、浸出液を意味する。PHLは、ポスト加水分解液を意味する。PALは、ポストアルミニウム液を意味する。PNLは、ポスト中和液を意味する。PMLは、ポストマグネシウム液を意味する。MRLは、マグネシウムが豊富な液を意味する。本発明のプロセスの様々な組成物に関するそのような説明は、読者が本発明を理解するのを助けるために本明細書で使用され、文脈が明らかに他のことを要求しない限り、いかなる方法でも本発明の範囲を限定するものと解釈されるべきではない。

40

【0121】

本明細書には、「硫黄（sulfur）」、「硫酸化（sulfation）」、「硫酸塩（sulfate）」などの単語の代替スペルが含まれる場合がある。例えば、「硫黄（sulphur）」、「硫酸塩（sulphation）」、「硫酸塩（sulphate）」などである。

【0122】

プロセス

広範な分析に続いて、本発明者らは、ペロブスカイトを含むチタン担持材料から1つ以上の生成物を回収するための改善された方法、または二酸化チタンの生成のためのプロセスで生成された組成物から生成物を回収するための方法を考案した。これらの生成物には

50

、二酸化チタン、硫酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、シリカ、硫酸カルシウムおよびシリカ（例えば、第1の保持液）、ならびに混合金属固体の組み合わせを含む組成物のうち1つ以上、2つ以上、3つ以上、4つ以上、5つ以上、6つまたはすべてが含まれる。一実施形態では、生成物は、二酸化チタン顔料製造プロセスのための原料である。

【0123】

本発明のプロセスを設計する際に、本発明者らは、例えば、ペロブスカイトの耐火性、環境への影響、生成物回収の効率、コスト、エネルギー要件、様々な生成物の相対的回収、様々な生成物の回収のタイミングを含む、多くの問題およびしばしば競合する要件を克服しなければならなかった。例えば、ある生成物の回収のために方法が最適化されている場合、他の生成物の回収およびプロセスの効率などが、例えば、低下する可能性がある。さらに、発生する廃棄物の量が、望ましくない場合がある。本発明者らは、本発明のプロセスで使用されるステップおよび／または試薬の新規の組み合わせが、商業的に実行可能な方法で、望ましい収率で生成物（複数可）の効率的な回収を提供すると考えている。

10

【0124】

本発明者らは、本発明の方法で使用されるステップの順序および／または試薬の組み合わせが、最も価値のある材料の収率を最適化する上で重要な要因であることを見出した。例えば、硫酸チタニル加水分解の前のプロセスからの硫酸アルミニウムの回収は、本発明の文脈において実行可能であるが、本発明者らは、硫酸アルミニウムが硫酸チタニル加水分解後に回収される場合、二酸化チタンのより高い効率およびより高い収率を見出した。したがって、一実施形態では、後者が好ましい。

20

【0125】

さらに、混合金属固体の回収前のプロセスからの硫酸マグネシウムの回収は、本発明の文脈において実行可能であるが、本発明者らは、混合金属固体が最初に回収される場合、硫酸マグネシウムのより高い効率、より高い収率および改善された純度を見出した。ある特定の実施形態では、それは、硫酸マグネシウム生成物からマンガンおよび／または鉄のレベルを低減または排除することを可能にする。さらに、本発明者らは、混合金属硫酸塩が最初に回収された場合、硫酸マグネシウム結晶がより望ましい形態であり、例えば、結晶は、濾過がより容易であり、液の除去が、改善されることを発見した。

【0126】

さらに、硫酸マグネシウムの沈殿および回収のステップは、硫酸アルミニウムの回収および二酸化チタンの回収の後に実行される。硫酸アルミニウムまたは二酸化チタンのいずれかの回収前に硫酸マグネシウムの沈殿を行う場合、これらの成分の硫酸マグネシウムとの共沈殿が、方法の経済的実行可能性を低減させ、生成物が得られ得る純度を低減させる。

30

【0127】

本発明者らはまた、本発明の方法の関連するステップにおいて、中和剤として CaCO_3 および Ca(OH)_2 または Mg(OH)_2 を使用する2ステップ中和プロセスの使用が有利であることを見出した。 CaCO_3 および Ca(OH)_2 または Mg(OH)_2 の使用は、pHを段階的に上昇させることができ、任意の廃水の酸性度を最小限に抑えながら、硫酸カルシウム、混合金属固体、および硫酸マグネシウムの回収に最適な条件を提供する。これにより、発生する廃棄物を最小限に抑えながら、生成物の品質を改善させることもできる。本発明者らは、二酸化チタンの生成のためのプロセスから誘導される組成物からそのような生成物の効率的な回収を提供することができる独立した方法を形成するこれらのステップを企図している。これは、処分が必要な廃棄物であると慣例上考えられてきたそのような組成物の利用を増やし、そのようなプロセスからさらなる価値を引き出すことを可能にし、それらの環境への影響を低減するという利点があるかもしれない。

40

【0128】

本発明のプロセスは、本明細書の前の「発明の概要」のセクションに記載されている。方法の様々な態様、実施形態、およびステップのさらなる説明が以下で提供される。

【0129】

50

本発明のプロセスまたは本発明のプロセスの1つ以上の個別のステップは、バッチ方式または連続方式で実施することができる。好ましい実施形態では、1つ以上のステップが連続方式で実施される。当業者は、連続的なステップまたはプロセスを実行するために採用することができる方法および装置を容易に理解するであろう。一実施形態では、すべてのステップは連続方式で実施される。別の実施形態では、浸出ステップおよび／または加水分解ステップは、バッチ式に実施される。

【0130】

原料

一態様では、本発明のプロセスで使用される原料は、ペロブスカイトを含む任意のチタン担持材料であり得る。しかしながら、ある特定の実施形態では、チタン担持材料は、スラグ、改良スラグ、鉱石、濃縮物から選択される。好ましい実施形態では、スラグは、製鉄スラグである。1つの特定の実施形態では、製鉄スラグは、New Zealand Steelから入手したメルタースラグである。他の実施形態では、製鉄スラグは、南アフリカから入手したメルタースラグ、または中国もしくはロシアから入手した高炉スラグである。別の実施形態では、材料は、鉱石である。ある特定の実施形態では、鉱石は、北アメリカまたは南アメリカに見られる天然埋蔵物である。

【0131】

ある特定の実施形態では、ペロブスカイトを含むチタン担持材料は、2つ以上の異なる材料の組み合わせを含み得る。例えば、それは、天然に生じる鉱石とスラグの組み合わせを含み得る。

【0132】

ある特定の実施形態では、ペロブスカイトに加えて、本発明の方法で使用されるチタン担持材料は、好ましくは、酸化アルミニウムおよび酸化マグネシウムのうちの1つ以上も含むであろう。ある特定の実施形態では、材料はまた、酸化鉄および酸化バナジウムのうちの1つ以上を含む。他の実施形態では、材料はまた、酸化クロムおよび／または酸化マンガンを含み得る。

【0133】

一実施形態では、チタン担持材料は、少なくとも約5%～少なくとも約65%w/wの二酸化チタンを含む。ある特定の実施形態では、チタン担持材料は、少なくとも約5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、または65%w/wの二酸化チタンを含む。ある特定の実施形態では、チタン担持材料は、約5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、または65%w/wの二酸化チタンを含む。ある特定の実施形態では、チタン担持材料は、約15%～約60%の二酸化チタンまたは約65%の二酸化チタンを含む。ある特定の実施形態では、チタン担持材料は、約30%～約40%の二酸化チタンを含む。一実施形態では、チタン担持材料は、約30%～約35%w/wの二酸化チタンを含む。別の実施形態では、チタン担持材料は、約25%～約45%の二酸化チタンを含む。一実施形態では、チタン担持材料は、約5%～約25%の二酸化チタンを含む。

【0134】

一実施形態では、チタン担持材料は、製鉄スラグであり、少なくとも約5%～少なくとも約40%w/wの二酸化チタンを含む。ある特定の実施形態では、チタン担持材料は、少なくとも約5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、または40%w/wの二酸化チタンを含む。ある特定の実施形態では、製鉄スラグは、約5%～約65%、約5%～約60%、約5%～約55%、約5%～約50%、約5%～約45%、約5%～約40%、約5%～約35%、約5%～約30%w/wの二酸化チタンを含む。ある特定の実施形態では、材料は、約5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、または65%w/wの二酸化チタンを含む。ある特定の実施形態では、製鉄スラグは、約15%～約40%の二酸化チタン、約15%～約35%、または約15%～約30%w/wの二酸化チタンを含む。ある特定の実施

形態では、製鉄スラグは、約 20 %、21 %、22 %、23 %、24 %、25 %、26 %、27 %、28 %、29 %、30 %、31 %、32 %、33 %、34 % または 35 % の二酸化チタンを含む。他の実施形態では、製鉄スラグは、約 36 %、37 %、38 %、39 %、または 40 % の二酸化チタンを含む。

【0135】

別の実施形態では、チタン担持材料は鉱石であり、少なくとも約 15 %～少なくとも約 60 % w/w の二酸化チタンを含む。ある特定の実施形態では、鉱石は、少なくとも約 5 %、10 %、15 %、20 %、25 %、30 %、35 %、40 %、45 %、50 %、55 %、または 60 % w/w の二酸化チタンを含む。ある特定の実施形態では、鉱石は、約 5 %、10 %、15 %、20 %、25 %、30 %、35 %、40 %、45 %、50 %、55 %、または 60 % w/w の二酸化チタンを含む。

10

【0136】

別の実施形態では、チタン担持材料は鉱石濃縮物であり、少なくとも約 15 %～少なくとも約 45 %、または少なくとも約 25 %～少なくとも約 45 % w/w の二酸化チタンを含む。ある特定の実施形態では、鉱石濃縮物は、少なくとも約 15 %、20 %、25 %、30 %、35 %、40 %、または 45 % w/w の二酸化チタンを含む。ある特定の実施形態では、鉱石濃縮物は、約 15 %、20 %、25 %、30 %、35 %、40 %、または 45 % w/w の二酸化チタンを含む。

【0137】

別の実施形態では、チタン担持材料は赤泥であり、少なくとも約 5 %～少なくとも約 25 % w/w の二酸化チタンを含む。一実施形態では、赤泥は、約 5 %～約 35 % の二酸化チタンを含む。ある特定の実施形態では、赤泥は、約 5 %、10 %、15 %、20 %、または 25 % の二酸化チタンを含む。

20

【0138】

一実施形態では、チタン担持材料は、少なくとも約 2 %～少なくとも約 60 % w/w の酸化カルシウムを含む。一実施形態では、それは、約 2 %～約 60 % の酸化カルシウムを含む。一実施形態では、チタン担持材料は、約 5 %～約 60 % の酸化カルシウムを含む。一実施形態では、材料は、約 5 %～約 25 % w/w の酸化カルシウムを含む。1つの特定の実施形態では、チタン担持材料は、約 10 %～約 20 % w/w の酸化カルシウムを含む。別の実施形態では、チタン担持材料は、約 25 %～約 40 % w/w の酸化カルシウムを含む。別の実施形態では、チタン担持材料は、約 10 %～約 60 % の酸化カルシウムを含む。別の実施形態では、材料は、約 2 %～約 10 % の酸化カルシウムを含む。ある特定の実施形態では、チタン担持材料は、約 5 %、10 %、15 %、20 %、25 %、30 %、35 %、40 %、45 %、50 %、55 %、または 60 % w/w の酸化カルシウムを含む。

30

【0139】

一実施形態では、チタン担持材料は、製鉄スラグであり、少なくとも約 5 %～少なくとも約 40 % w/w の酸化カルシウムを含む。一実施形態では、スラグは、約 5 %～約 40 %、約 5 %～約 35 %、約 5 %～約 30 %、または約 5 %～約 25 % w/w の酸化カルシウムを含む。ある特定の実施形態では、スラグは、約 5 %、10 %、15 %、20 %、25 %、30 %、35 %、40 %、または 45 % w/w の酸化カルシウムを含む。1つの特定の実施形態では、スラグは、約 10 %～約 30 % w/w の酸化カルシウムを含む。一実施形態では、スラグは、約 10 %、11 %、12 %、13 %、14 %、15 %、16 %、17 %、18 %、19 %、20 %、21 %、22 %、23 %、24 %、25 %、26 %、27 %、28 %、29 %、30 %、31 %、32 %、33 %、34 %、または 35 % の酸化カルシウムを含む。

40

【0140】

別の実施形態では、チタン担持材料は鉱石であり、少なくとも約 10 %～少なくとも約 60 % w/w の酸化カルシウムを含む。一実施形態では、鉱石は、約 10 %～約 60 % w/w の酸化カルシウムを含む。ある特定の実施形態では、鉱石は、約 10 %、15 %、20 %、25 %、30 %、35 %、40 %、45 %、50 %、55 % または 60 % w/w の

50

酸化カルシウムを含む。

【0141】

別の実施形態では、チタン担持材料は鉱石濃縮物であり、少なくとも約15%～少なくとも約40%w/wの酸化カルシウムを含む。他の実施形態では、それは、約15%～約40%、約20%～約40%、または約25%～約40%w/wの酸化カルシウムを含む。ある特定の実施形態では、鉱石濃縮物は、約15%、20%、25%、30%、35%、または40%w/wの酸化カルシウムを含む。

【0142】

別の実施形態では、チタン担持材料は赤泥であり、少なくとも約2%～少なくとも約10%w/wの酸化カルシウムを含む。一実施形態では、赤泥は、約2%～約10%w/wの酸化カルシウムを含む。ある特定の実施形態では、赤泥は、約2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、または10%の酸化カルシウムを含む。

【0143】

一実施形態では、チタン担持材料は、少なくとも約1%～少なくとも約50%w/wのシリカを含む。一実施形態では、チタン担持材料は、約1%～約50%w/wのシリカを含む。一実施形態では、材料は、約1%～約40%のシリカを含む。別の実施形態では、材料は、約3%～約50%のシリカを含む。ある特定の実施形態では、チタン担持材料は、約5%～約25%w/wのシリカを含む。1つの特定の実施形態では、チタン担持材料は、約10%～約20%w/wのシリカを含む。別の実施形態では、チタン担持材料は、約1%～約40%のシリカを含む。別の実施形態では、チタン担持材料は、約10%～約35%のシリカを含む。ある特定の実施形態では、チタン担持材料は、約1%、2%、3%、4%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、または40%w/wのシリカを含む。

【0144】

一実施形態では、チタン担持材料は、製鉄スラグであり、少なくとも約5%～少なくとも約30%w/wのシリカを含む。一実施形態では、スラグは、約5%～約30%w/wのシリカを含む。ある特定の実施形態では、スラグは、約5%、10%、15%、20%、25%、30%w/wのシリカを含む。1つの特定の実施形態では、スラグは、約10%～約20%w/wのシリカを含む。一実施形態では、スラグは、約10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、28%、29%、または30%のシリカを含む。

【0145】

別の実施形態では、チタン担持材料は、鉱石であり、少なくとも約1%～少なくとも約40%w/wのシリカを含む。一実施形態では、チタン担持材料は、鉱石であり、約1%～約40%w/wのシリカを含む。ある特定の実施形態では、チタン担持材料は、鉱石であり、約5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、または40%w/wのシリカを含む。

【0146】

別の実施形態では、チタン担持材料は、鉱石濃縮物であり、少なくとも約10%～少なくとも約35%w/wのシリカを含む。一実施形態では、チタン担持材料は、鉱石濃縮物であり、約10%～約35%w/wのシリカを含む。ある特定の実施形態では、チタン担持材料は、鉱石濃縮物であり、約10%、15%、20%、25%、30%、または35%w/wのシリカを含む。

【0147】

別の実施形態では、チタン担持材料は、赤泥であり、少なくとも約3%～少なくとも約50%w/wのシリカを含む。一実施形態では、赤泥は、約3%～約50%w/wのシリカを含む。ある特定の実施形態では、赤泥は、約3%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、40%、45%、または50%w/wのシリカを含む。

【0148】

一実施形態では、チタン担持材料は、少なくとも約0%～少なくとも約20%w/wの酸化マグネシウムを含む。一実施形態では、チタン担持材料は、約0%～約20%w/wの酸化マグネシウムを含む。一実施形態では、チタン担持材料は、約1%～約20%、または5%～約20%の酸化マグネシウムを含む。別の実施形態では、材料は、約10%～約15%の酸化マグネシウムを含む。別の実施形態では、材料は、約1%～約5%の酸化マグネシウムを含む。ある特定の実施形態では、チタン担持材料は、約1%、2%、3%、4%、5%、10%、15%、または20%、w/wの酸化マグネシウムを含む。

【0149】

一実施形態では、チタン担持材料は、製鉄スラグであり、少なくとも約5%～約20%w/wの酸化マグネシウムを含む。ある特定の実施形態では、チタン担持材料は、約5%、10%、15%、または20%、w/wの酸化マグネシウムを含む。1つの特定の実施形態では、チタン担持材料は、約10%～約15%w/wの酸化マグネシウムを含む。一実施形態では、チタン担持材料は、約10%、11%、12%、13%、14%または15%の酸化マグネシウムを含む。

【0150】

別の実施形態では、チタン担持材料は、鉱石であり、少なくとも約0%～少なくとも約5%の酸化マグネシウムを含む。一実施形態では、鉱石は、約0%～約5%の酸化マグネシウムを含む。一実施形態では、鉱石は、少なくとも約1%～少なくとも約5%の酸化マグネシウムを含む。一実施形態では、鉱石は、約1%～約5%の酸化マグネシウムを含む。ある特定の実施形態では、鉱石は、約1%、2%、3%、4%または5%w/wの酸化マグネシウムを含む。

【0151】

別の実施形態では、チタン担持材料は、鉱石濃縮物であり、少なくとも約1%～少なくとも約5%の酸化マグネシウムを含む。一実施形態では、鉱石濃縮物は、約1%～約5%の酸化マグネシウムを含む。ある特定の実施形態では、鉱石は、約1%、2%、3%、4%または5%w/wの酸化マグネシウムを含む。一実施形態では、鉱石濃縮物は、約2%～約3%、例えば、2.5%を含む。

【0152】

一実施形態では、チタン担持材料は、少なくとも約0%～少なくとも約～少なくとも約25%w/wの酸化アルミニウムを含む。一実施形態では、材料は、約0%～約25%の酸化アルミニウムを含む。一実施形態では、材料は、約10%～約25%w/wの酸化アルミニウムを含む。1つの特定の実施形態では、材料は、約15%～約20%w/wの酸化アルミニウムを含む。別の実施形態では、材料は、約10%～約20%w/wの酸化アルミニウムを含む。別の実施形態では、材料は、約0%～約15%の酸化アルミニウムを含む。一実施形態では、材料は、約1%～約15%の酸化アルミニウムを含む。別の実施形態では、材料は、約1%～約10%の酸化アルミニウムを含む。ある特定の実施形態では、材料は、約1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、または25%の酸化アルミニウムを含む。

【0153】

一実施形態では、チタン担持材料は、製鉄スラグであり、少なくとも約10%～少なくとも約25%w/wの酸化アルミニウムを含む。一実施形態では、スラグは、約10%～約25%w/wの酸化アルミニウムを含む。ある特定の実施形態では、スラグは、約10%、15%、20%、25%w/wの酸化アルミニウムを含む。1つの特定の実施形態では、スラグは、約10%～約20%w/wの酸化アルミニウムを含む。一実施形態では、スラグは、約10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%または20%の酸化アルミニウムを含む。

【0154】

別の実施形態では、チタン担持材料は、鉱石であり、少なくとも約0%（または少なくとも約1%）～少なくとも約15%の酸化アルミニウムを含む。一実施形態では、鉱石は

10

20

30

40

50

、約 0 %（または約 1 %）～約 15 %の酸化アルミニウムを含む。一実施形態では、鉱石は、少なくとも約 1 %～少なくとも約 10 %の酸化アルミニウムを含む。一実施形態では、鉱石は、約 1 %～約 10 %の酸化アルミニウムを含む。ある特定の実施形態では、鉱石は、約 1 %、2 %、3 %、4 %、5 %、6 %、7 %、8 %、9 %または 10 %w/wの酸化アルミニウムを含む。

【0155】

別の実施形態では、チタン担持材料は鉱石濃縮物であり、少なくとも約 1 %～少なくとも約 10 %の酸化アルミニウムを含む。一実施形態では、鉱石濃縮物は、約 1 %～約 10 %の酸化アルミニウムを含む。ある特定の実施形態では、鉱石は、約 1 %、2 %、3 %、4 %、5 %、6 %、7 %、8 %、9 %または 10 %w/wの酸化アルミニウムを含む。一実施形態では、鉱石濃縮物は、約 5 %～約 8 %の酸化アルミニウムを含む。

10

【0156】

一実施形態では、チタン担持材料は、赤泥であり、少なくとも約 10 %～少なくとも約 20 %の酸化アルミニウムを含む。一実施形態では、赤泥は、約 10 %～約 20 %の酸化アルミニウムを含む。ある特定の実施形態では、赤泥は、約 10 %、11 %、12 %、13 %、14 %、15 %、16 %、17 %、18 %、19 %または 20 %の酸化アルミニウムを含む。

【0157】

一実施形態では、チタン担持材料は、少なくとも約 0 %～少なくとも約 60 %w/wの酸化鉄を含む。一実施形態では、チタン担持材料は、約 0 %～約 60 %w/wの酸化鉄を含む。一実施形態では、材料は、約 30 %～約 60 %w/wの酸化鉄を含む。一実施形態では、チタン担持材料は、約 0 %～約 10 %w/wの酸化鉄を含む。一実施形態では、チタン担持材料は、約 1 %～約 5 %w/wの酸化鉄を含む。ある特定の実施形態では、チタン担持材料は、約 1 %、2 %、3 %、4 %、5 %、6 %、7 %、8 %、9 %または 10 %w/wの酸化鉄を含む。他の実施形態では、材料は、約 30 %、35 %、40 %、45 %、50 %、55 %、または 60 %の酸化鉄を含む。

20

【0158】

一実施形態では、チタン担持材料は、製鉄スラグであり、少なくとも約 0 %～少なくとも約 10 %w/wの酸化鉄を含む。一実施形態では、スラグは、約 0 %～約 10 %の酸化鉄を含む。一実施形態では、スラグは、少なくとも約 1 %～少なくとも約 5 %の酸化鉄を含む。一実施形態では、スラグは、約 1 %～約 5 %の酸化鉄を含む。ある特定の実施形態では、スラグは、約 1 %、2 %、3 %、4 %、5 %または 6 %の酸化鉄を含む。

30

【0159】

別の実施形態では、チタン担持材料は、鉱石または鉱石濃縮物であり、少なくとも約 0 %～少なくとも約 10 %w/wの酸化鉄を含む。一実施形態では、鉱石または濃縮物は、約 0 %～約 10 %、または約 0 %～約 5 %の酸化鉄を含む。ある特定の実施形態では、鉱石または鉱石濃縮物は、約 0 %、1 %、2 %、3 %、4 %、5 %、6 %、7 %、8 %、9 %または 10 %の酸化鉄を含む。

【0160】

一実施形態では、チタン担持材料は、赤泥であり、少なくとも約 30 %～少なくとも約 60 %の酸化鉄を含む。一実施形態では、赤泥は、約 30 %～約 60 %の酸化鉄を含む。ある特定の実施形態では、赤泥は、約 30 %、35 %、40 %、45 %、50 %、55 %または 60 %w/wの酸化鉄を含む。

40

【0161】

他の実施形態では、チタン担持材料は、酸化バナジウムをさらに含む。ある特定の実施形態では、材料は、少なくとも約 0 %～少なくとも約 2 %の酸化バナジウムを含む。一実施形態では、材料は、約 0 %～約 2 %の酸化バナジウムを含む。ある特定の実施形態では、材料は、製鉄スラグ、鉱石または鉱石濃縮物であり、約 0 %～約 1 %、または約 0 %～約 0.5 %、または約 0.25 %～0.5 %の酸化バナジウムを含む。ある特定の実施形態では、スラグ、鉱石または鉱石濃縮物は、約 0.1 %、0.2 %、0.3 %、0.4 %

50

、0.5%、0.6%、0.7%、0.8%、0.9%または1%の酸化バナジウムを含む。

【0162】

一実施形態では、チタン担持材料の原料は、鉄または鋼の製造プロセスの結果として生成される製鉄スラグである。製鉄スラグ成分の例を以下の表1に示す。この表は、ニュージーランドでNZ Steelの鋼製造プロセスによって生成されたメルタースラグの成分について詳しく説明している。値は、蛍光X線分析技術を使用して判定される。

【表1】

表1：NZ Steelメルタースラグ

成分	m%
TiO ₂	32.1-33.3
Al ₂ O ₃	17.8-19
MgO	13.2-13.3
CaO	15.5-15.9
SiO ₂	12.8-15.2
Fe ₂ O ₃	2.34-3.9
V ₂ O ₅	0.2

【0163】

製鉄スラグ成分のさらなる例は、この文書の「実施例」セクションの表14に記載されている。

【0164】

好ましい実施形態では、チタン担持材料は、スラグであり、約15%～約65%の二酸化チタン、約5%～約40%の酸化カルシウム、約5%～約20%の酸化マグネシウム、および約10%～約25%の酸化アルミニウムを含む。一実施形態では、スラグはまた、約5%～約30%のシリカを含む。

【0165】

一実施形態では、チタン担持材料中の二酸化チタンと酸化カルシウムの比率（TiO₂：CaO）は、約0.2～約3である。ある特定の実施形態では、比率は、約0.2～約2.5、または約0.2～約2である。

【0166】

一実施形態では、チタン担持材料中の二酸化チタンと酸化マグネシウムの比率（TiO₂：MgO）は、約0.5～約25である。別の実施形態では、比率は、約0.5～約18である。一実施形態では、比率は、約0.5～約10である。ある特定の実施形態では、比率は、約0.7もしくは約0.8～約3もしくは約4、または約4～約10である。

【0167】

一実施形態では、チタン担持材料中の二酸化チタンと酸化アルミニウムの比率（TiO₂：Al₂O₃）は、約0.2～約21である。別の実施形態では、比率は、約0.2～約6である。別の実施形態では、比率は、約0.2～約2.6である。一実施形態では、

比率は、約 0.5 ～ 約 2.5 である。別の実施形態では、比率は、約 1 ～ 約 5 である。

【0168】

好ましい実施形態では、チタン担持材料は、スラグであり、約 0.5 ～ 約 2.5 の二酸化チタンと酸化アルミニウムの比率、約 0.2 ～ 約 2.5 の二酸化チタンと酸化カルシウムの比率、および約 0.7 ～ 約 4 の二酸化チタンと酸化マグネシウムの比率を含む。好ましい実施形態では、チタン担持材料は、スラグ（例えば、製鉄スラグまたは V T M スラグ）である。

【0169】

本発明の方法のためのチタン担持材料原料は、当業者によって理解されるように、任意の好適な形態で使用する事ができ、かつ／または本発明の方法に供給する前に、その元の状態から 1 つ以上の方法で処理することができる。ほんの一例として、チタン担持材料は、本発明の方法に供給される前に、例えば、濃縮された、または粒子状形態に処理された、汚れまたは粘土または 1 つ以上の不要な化合物を除去または低減するための選鉱プロセスに供され得る。好ましい実施形態では、チタン担持材料は粒子状形態である。粒子状材料は、粉碎などの既知の方法に従って調製することができる。

【0170】

特定の実施形態では、材料は、本発明の方法で生成物として回収されるチタン担持材料内の金属酸化物の各種と硫酸との接触を可能にするのに十分な粒子サイズを有する粒子状材料の形態である。一実施形態では、特定の材料は、180 μm 未満の平均粒子サイズを有する。好ましい実施形態では、粒子状材料は、10 ～ 180 μm、または 40 ～ 110 μm の平均粒子サイズを有する。特定の実施形態では、粒子状材料は、約 30 μm、45 μm、60 μm、70 μm、80 μm、90 μm、または 100 μm の平均粒子サイズを有する。一実施形態では、チタン担持材料は、D90 の目標サイズが約 250 ミクロン未満となるよう処理される。

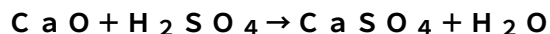
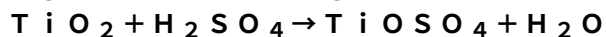
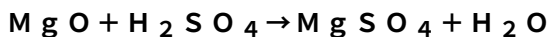
【0171】

ある特定の実施形態では、本発明の方法は、第 1 ～ 第 2 の態様のプロセスのステップ a) の前にチタン担持材料を粉碎するステップをさらに含む。当業者は、チタン担持材料を粉碎し、粒子サイズを測定する手段を容易に理解するであろう。しかしながら、例として、ボールミルを使用して粉碎が行われる場合や、レーザー回折を使用して粒子サイズが測定される場合がある。

【0172】

金属硫酸化

一実施形態では、チタン担持材料および所望の量の硫酸を組み合わせ、硫酸化反応において硫酸化混合物を形成する。例えば、材料は適切な反応器に導入され、そこで硫酸と組み合わせられる。条件は、例えば、以下の反応において、原料に存在する酸化物を硫酸塩に変換するようなものである。



存在する Si は、いずれも反応しない。

【0173】

一実施形態では、水を加えて発熱反応を開始し、水を加えると、反応器内の温度が約 100 °C 以上に上昇する。一実施形態では、外部加熱も適用することができる。外部加熱は、任意の既知の手段を使用して適用することができる。しかしながら、例として、加熱された空気もしくは蒸気の追加、加熱された熱流体を備えたジャケット付き反応器もしくは蒸気を備えたジャケット付き反応器の使用、間接赤外線加熱または接触電気ヒートトレース。

【0174】

別の実施形態では、例えば、硫酸化ステップが連続的に実行される場合、チタン担持材

料は、所望の量の硫酸と事前に混合され、混合物が反応器に供給される。一実施形態では、材料は、所望の量の硫酸と事前に混合され、水が加えられ、次いで、混合物が反応器に供給される。一実施形態では、反応器は予熱される。反応器は、直前の段落で例示されたものを含む、任意の既知の手段を使用して加熱することができる。一実施形態では、反応器は約100℃に予熱される。別の実施形態では、例えば、プロセスが連続的または半連続的である場合、反応器は、所望の硫酸化温度で動作している。

【0175】

チタン担持材料に存在する酸化物を硫酸塩に変換するために、本発明の方法のこのステップで様々な硫酸化条件を使用することができるが、本発明者らは、本明細書に概説される特定の条件、特に以下の特定の条件の組み合わせの使用が、チタン担持原料からの二酸化チタン、特に顔料グレードの二酸化チタンの効率的な回収を可能にする。特に、本発明者らは、これらの条件が、浸出するステップで生成される浸出液の品質を改善し、その結果、後続の二酸化チタン加水分解ステップの効率を改善するという利点を有すると考えている。本発明者らは、これらの条件は、二酸化チタンが少ない可能性のある原料、例えばスラグに特に適していると考えている。

【0176】

反応は、好ましくは、大気圧で実施され、硫酸化混合物が約130℃～約250℃の温度に達するように外部熱が加えられる。一実施形態では、温度は約130～約220℃である。好ましい実施形態では、温度は、約170または約180～約210℃である。1つの好ましい実施形態では、温度は、約210℃未満である。

【0177】

反応は、原料中に存在する所望の量の酸化物を硫酸塩に変換するのに十分な時間継続することができる。一実施形態では、反応は、スラグ中の酸化物の少なくとも約70%、75%、80%または少なくとも約85%または約90%が硫酸塩に変換されることを可能にするために十分長い時間実行される。

【0178】

一実施形態では、反応が実施される（すなわち、混合物が温度に保持される）か、または硫酸化混合物が、約30分～約4時間の期間、反応器内に含まれる。特定の実施形態では、反応は、約30分～約4時間の期間にわたって実施される。1つの好ましい実施形態では、反応は、最大約3時間、例えば、約30分～約3時間の期間にわたって実施される。別の好ましい実施形態では、反応は、最大約2時間、例えば、約30分～約2時間、約30分～約90分、または約30分～約1時間実施される。別の好ましい実施形態では、反応は、約2時間未満実施される。ある特定の好ましい実施形態では、反応時間は、約30分、約45分、約60分、約75分、約90分、約105分、または約2時間である。別の実施形態では、反応時間は約3時間または約4時間である。

【0179】

本発明の特に好ましい実施形態では、反応器は、連続反応器である。本発明では、任意の好適な連続反応器を使用することができる。しかしながら、反応が完了すると、硫酸塩は反応器内で固化するので、連続反応器は、好ましくは、固体反応生成物を反応器内を移動できる粒子状または粉末状の硫酸塩ケーキに変換するように適合される。1つの好ましい実施形態では、連続混合に適合されたパグミルまたは反応器を使用することができる。好ましい実施形態では、供給材料は、反応器に連続的に添加され、反応したケーキもまた、適切な反応時間を可能にする速度で連続的に除去される。一実施形態では、反応時間は、前の段落に記載されている通りであり、好ましくは最大3時間、より好ましくは最大約2時間または2時間未満である。

【0180】

硫酸化反応で使用する硫酸の濃度は、好ましくは、少なくとも約60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、または少なくとも約98%である。好ましい実施形態では、使用される硫酸の濃度は、約75%～約98%、より好ましくは約80%～約95%または約80%～約90%である。

【0181】

硫酸化反応に使用される硫酸とチタン担持材料との比率は、好ましくは、約0.75：1～約2：1である。一実施形態では、比率は、約1.3：1を超える。好ましい実施形態では、硫酸とチタン担持材料との比率は、約1.3：1～約1.7：1、例えば、約1.3：1、約1.4：1、約1.5：1、約1.6：1～約1.7：1である。

【0182】

好ましい実施形態では、反応は、約75%～約98%（好ましくは約80%～約95%または約80%～約90%、例えば75、80、85、90、または95%）硫酸を使用して、約170～約210℃の温度で実施される。反応は、好ましくは、最大約3時間（または最大もしくは約2時間未満—例えば、約30、約45、約60、約75、約90、約105）の時間実施される。使用される硫酸とチタン担持材料の比率は、好ましくは約0.75：1～2：1（より好ましくは約1.3：1以上、または約1.3：1～1.7：1、例えば1.4：1、1.5：1、1.6：1または1.7：1）である。これらの好ましい実施形態では、使用される反応器は、好ましくは、固体反応生成物を粒子状または粉末状の硫酸塩ケーキに変換するように適合されたものである。好ましい実施形態では、チタン担持材料は、スラグ、より好ましくは製鉄スラグまたはVTMスラグである。

【0183】

ある特定の実施形態では、本発明の方法で使用される硫酸の少なくとも一部は、本発明のプロセスが実行される場所に同じ場所に配置された硫黄燃焼炉によって生成される。例えば、本発明のプロセスの硫酸化ステップから生成された任意の硫黄オフガスは、捕捉され、硫黄燃焼炉に供給されて、硫酸化ステップにフィードバックされ得る硫酸を生成し得る。硫黄燃焼炉はまた、外部エネルギー要件を低減するために本発明のプロセスのうちの1つ以上のステップで利用することもできる熱およびエネルギーを生成する。さらに、生成された蒸気は、本発明のプロセスにおける加熱の必要性、または本発明のプロセスで回収された二酸化チタンのジェットミリングに使用することができる。これらの方法のうちの1つ以上に硫黄燃焼炉を統合すると、プロセス全体の二酸化炭素排出量を低減するのに役立ち得る。

【0184】

浸出

硫酸化反応からの粉末状硫酸塩ケーキは、ケーキから少なくとも硫酸塩種を抽出するために浸出するステップに供される。

【0185】

一実施形態では、浸出するステップは、硫酸化懸濁液を形成するためにケーキを水と混合することを含む。好ましい実施形態では、このステップはまた、TiO₂の早期加水分解を回避するために、水：ケーキの混合物へのいくつかの硫酸の添加を含み得る。したがって、代替の実施形態では、このステップは、硫酸化懸濁液を形成するためにケーキを希硫酸と混合することを含む。

【0186】

一実施形態では、鉄またはアルミニウムなどの薬剤を混合物に添加して、液中の酸化還元電位（ORP）を低下させる。一実施形態では、ORPは、約-50mV～約-250mV、例えば、約-100mVに低下する。別の実施形態では、ORPは、正の値からゼロ以下に低下する。別の実施形態では、本発明のプロセスが、コークス炉を有する施設（製鉄または鉄鋼製造プラントなど）と同じ場所に配置された場所で実施される場合、および還元剤として鉄やアルミニウムなどの薬剤を使用する代わりに、またはそれに加えて、コークス炉からの還元ガスを浸出に供給し、浸出混合物を通してバブリングすることができる。このようにコークス炉を統合すると、プロセス全体の二酸化炭素排出量を削減するのに役立つ場合がある。

【0187】

浸出するステップは、任意の適切な温度で実施することができる。しかしながら、好ましい実施形態では、それは、約30℃～約95℃で実施される。一実施形態では、それは

、約30℃～約80℃で実施される。ある特定の実施形態では、それは、約35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、または95℃で実施される。

【0188】

水は、好ましくは、約0.75：1～約2：1、例えば、約1：1の比率でケーキと混合される。希硫酸を使用する場合、ケーキを浸出させるために使用される液体の約0.05または約0.1%～約15%の濃度で使用する。一実施形態では、硫酸は、ケーキを浸出させるために使用される液体の約0.1%～約15%の濃度で使用する。他の実施形態では、約0.5%～約15%、約5%～約15%、または約5%～約10%の濃度が、使用される。一実施形態では、希硫酸が使用される場合、ケーキを浸出させるために使用される液体のpHは、約2以下である。

10

【0189】

浸出するステップは、ケーキからの硫酸塩種の所望のレベルの抽出を可能にするのに十分な時間実行される。一実施形態では、浸出は、少なくとも約70%、75%、80%、85%、90%、または95%の硫酸塩種がケーキから抽出されることを可能にするのに十分な時間実行される。好ましい実施形態では、硫酸塩種の少なくとも約90%が抽出される。ある特定の実施形態では、浸出は、約30分～約4時間の期間実行される。一実施形態では、浸出は、約30分、1時間、2時間、3時間または4時間実行される。

【0190】

浸出は、当業者によって容易に理解されるように、任意の好適な容器内で実施することができる。

20

【0191】

チタン担持材料に存在する硫酸塩種（例えば、硫酸チタニル、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウムを含む）は、 CaSO_4 、 SiO_2 、および任意の他の未反応の酸化物を除いて、浸出中に溶解するであろう。

【0192】

一実施形態では、本発明の方法の浸出ステップから生じる透過液（例えば、液）は、約120g以下の二酸化チタン/Lの透過液、例えば、約30～約120gの二酸化チタン/Lの透過液、約40～約110gの二酸化チタン/Lの透過液、または約50～約100gの二酸化チタン/Lの透過液に相当するチタンを含む。他の実施形態では、組成物は、約100g以下の二酸化チタン/Lの透過液、例えば、約95、90、85、80、75、70、65または60g/L以下の二酸化チタン/Lの透過液を含む。一実施形態では、これらの実施形態で使用される原料は、スラグ、好ましくは製鉄スラグまたはVTMスラグである。

30

【0193】

第1の透過液および第1の保持液の分離

硫酸化懸濁液は、溶解していない化合物から溶解した硫酸塩種（例えば、硫酸チタニル、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム）を分離するために（すなわち、固体を液体から分離するために）分離ステップに供される。濾過が好ましいが、他の方法を使用することもできる。分離により、少なくとも硫酸チタニル（ならびに好ましくは硫酸マグネシウムおよび硫酸アルミニウム）を含む第1の透過液と、少なくとも CaSO_4 および SiO_2 を含む第1の保持液が生じる。第1の保持液は、耐火材料によってカプセル化された結果として、または供給材料の不完全な反応のために、他の未反応の酸化物（ケイ酸塩など）を含み得る。

40

【0194】

当業者に既知であるように、硫酸化混合物の濾過は、任意の好適な濾過手段を使用して行うことができる。しかしながら、例として、濾過手段は、フィルタおよびフィルタプレスを含み得る。一実施形態では、濾過ユニットは、フィルタ全体の差圧勾配によって支援される。好ましくは、圧力差が、少なくとも1パールである。特定の実施形態では、混合物は、液体が通過することを可能にする濾過ユニットを通して循環され、一方、固体は、

50

フィルタの表面上に収集される。特定の実施形態では、フィルタ全体の圧力差は、2～10バールである。好ましくは、圧力差は、約6バールである。他の例では、濾過は、濃化、続いて、ドラム式濾過、遠心分離、および真空ベルト濾過を含み得る。例えば、パーライトなどの濾過助剤を使用して、濾過を容易にすることができる。

【0195】

分離ステップは、第1の透過液と第1の保持液との実質的な分離を可能にするのに十分な時間実施される。しかしながら、ある特定の実施形態では、分離ステップは、約15分～約3時間までの期間、例えば、約15分、30分、45分、1時間、2時間または3時間実施される。

【0196】

分離ステップは、液中の金属塩の凝固点を超える温度で実施される。

【0197】

硫酸カルシウム／シリカの回収

本発明の方法の原料であるチタン担持材料は、ペロブスカイトを含む。このような原料には、ある量のシリカおよび酸化カルシウムが含まれる。これらの成分は比較的価値が低く、二酸化チタンなどのより価値の高い材料を含む組成物を汚染する問題のある廃棄物としてみなされることがよくある。しかしながら、広範な試験を通して、本発明者らは、これらの成分が、シリカおよび別個に硫酸カルシウムとしての形態で抽出され得ることを発見した。どちらの生成物も、産業界で使用されている。本発明者らは、酸化カルシウムの硫酸化および硫酸チタン加水分解の前の不溶性残留物としての除去が、これらの成分の回収の特に効率的かつ費用効果の高い方法を提供することを見出した。さらに、シリカおよび硫酸カルシウムを含む不溶性残留物の除去が、任意の後の方法ステップにおいて、回収された二酸化チタン、および存在する任意の硫酸アルミニウムおよび硫酸マグネシウムの改善された純度を可能にする。全体として、これらのステップおよびその順序は、最小限の廃棄物で当該生成物を回収するための独創的で費用効果が高く、産業的に効率的な方法を提供することに貢献する。

【0198】

本発明の方法において、第1の保持液は、この形態（すなわち、シリカおよび硫酸カルシウムおよび存在し得る他の任意の化合物の組み合わせ）で、将来の使用のために回収され得るか、またはさらに処理され得る。例えば、一実施形態では、硫酸カルシウムおよびシリカを含む第1の保持液は、好ましくは、水と、存在する任意の酸を少なくとも部分的かつ好ましくは実質的に中和することができる化合物との混合物で、洗浄される。一実施形態では、その化合物は、 CaO または Ca(OH)_2 である。次に、第2の濾過ステップを実施して、 $\text{CaSO}_4:\text{SiO}_2$ が豊富な固体を形成する。

【0199】

別の実施形態では、硫酸カルシウムおよび／またはシリカは、1つ以上のさらなる処理ステップを使用して、第1の保持液または $\text{CaSO}_4:\text{SiO}_2$ が豊富な固体とは別に回収することができる。

【0200】

回収後、第1の保持液、硫酸カルシウムおよび／またはシリカは、その使用目的を考慮して、標準的な方法を使用してさらに処理することができる。しかしながら、例として、生成物は、洗浄または再スラリー化（または再パルプ化）され、再濾過され得る。さらなる例として、それは乾燥され得る。

【0201】

硫酸チタニルの加水分解

第1の透過液（または第1の液）中に存在する硫酸チタニルの加水分解は、以下の反応によって起こる： $\text{TiOSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 。次に、酸化物形態のチタンを、それが存在する組成物（例えば、第1の透過液（本発明の第1の態様）または液（本発明の第2の態様））中に存在する他の種から分離することができる。

【0202】

当業者に既知であるように、加水分解は、MecklenburgプロセスまたはBlumenfeldプロセスによって行われ得る。しかしながら、例として、プロセスはそれぞれUS 1758528およびUS 1795467に記載されている。

【0203】

一実施形態では、Blumenfeld法を使用して、硫酸チタニルを含む組成物（例えば、第1の透過液（本発明の第1の態様）または液（本発明の第2の態様））を水と接触させて、二酸化チタン水和物を含む別の組成物（例えば、第1の液（本発明の第1の態様）または第2の液（本発明の第2の態様））を形成する。この実施形態では、水は、所望のまたは十分な量の加水分解が生じることを可能にするために、任意の適切な量で使用され得る。

【0204】

好ましい実施形態では、Mecklenburgプロセスが使用され、加水分解反応は、第1の透過液または第1の液をTiO₂核と接触させることによって生じる。二酸化チタン粒子は、均一な粒子形成を達成するために、結晶化のための核形成部位として機能する。当業者は、特に本明細書で言及されるMecklenburgプロセスを考慮して、本発明における使用の核およびそれらの生成のための方法を容易に理解するであろう。しかしながら、一実施形態では、TiO₂核はアナターゼまたはルチルであり得る。別の実施形態では、アナターゼとルチルのシードの混合物が存在する。好ましくは、TiO₂核の粒子サイズは、2 nm～10 nm、より好ましくは3～6 nmまたは約5 nmである。

【0205】

好ましい実施形態では、TiO₂核は、水に懸濁され、核と水の混合物は、硫酸チタニルを含む組成物（例えば、第1の透過液（本発明の第1の態様）または第1の液（本発明の第2の態様））と接触する。TiO₂核：水混合物は、当業者によって理解されるように、任意の適切な濃度のTiO₂核を含み得る。

【0206】

硫酸チタニルを含む組成物（例えば、第1の透過液（本発明の第1の態様）または第1の液（本発明の第2の態様））に添加されるTiO₂核および／または水の体積は変動し得る。しかしながら、一実施形態では、使用される体積は、加水分解反応によって生成されるTiO₂の予測される量に基づいて計算される。

【0207】

加水分解反応は、好ましくは、昇温状態および大気圧で行われる。ある特定の実施形態では、第1の液は、約75～約120℃、約80～約120℃、約85～約110℃、約90～約110℃、約90～約105℃の加水分解反応温度に加熱される。

【0208】

反応温度は、TiO₂形成の所望の収率を可能にするのに十分な期間維持される。1つの特定の実施形態では、反応温度は、TiOSO₄から少なくとも約70%、少なくとも約80%、少なくとも約85%、少なくとも約90%、または少なくとも約95%のTiO₂の収率を可能にするように一定期間維持される。一実施形態では、温度は、TiOSO₄のTiO₂への実質的に完全な加水分解を可能にするために一定期間維持される。他の実施形態では、温度は、約70%、75%、80%、85%、90%、または95%の加水分解を可能にするのに十分な期間維持される。当業者は、標準的な手順を使用して、TiO₂の収率を判定することができるであろう。ある特定の実施形態では、反応温度は、好ましくは、約60分～約3時間、約90分～約3時間、約90分～約2時間、約60分、約100分、約2時間または約3時間の期間、維持される。

【0209】

加水分解反応は、当業者に既知である任意の適切な容器内で行うことができる。しかしながら、例として、それはタンクである。例として、第1の透過液（本発明の第1の態様）または第1の液（本発明の第2の態様）は、浸出するステップから加水分解タンクに供給される。次に、第1の透過液または第1の液の温度を所望の温度に上げ、TiO₂核、水および／またはTiO₂核：水混合物を第1の透過液（本発明の第1の態様）または第

10

20

30

40

50

1の液（本発明の第2の態様）に加えて、第1の液または第2の液を（それぞれ）形成し、次に、温度を加水分解温度まで上昇させ、温度は、所望の量の硫酸チタニルが水和TiO₂に変換されるのに十分な時間その温度に保持されるであろう。

【0210】

一実施形態では、本発明の方法のこのステップで使用される組成物（浸出液、例えば、第1の透過液または第1の液）は、約120g以下の二酸化チタン/Lの組成物、例えば、約30～約120gの二酸化チタン/Lの組成物、約40～約110gの二酸化チタン/Lの組成物、または約50～約100gの二酸化チタン/Lの組成物のチタン相当物を含む。他の実施形態では、組成物は、約100g以下の二酸化チタン/Lの組成物、例えば、約95、90、85、80、75、70、65または60g/L以下の二酸化チタン/Lの組成物を含む。一実施形態では、これらの実施形態で使用される原料は、スラグ、好ましくは製鉄スラグまたはVTMスラグである。

10

【0211】

液からの水和二酸化チタンの分離

水和二酸化チタンをそれが存在する組成物（例えば、第1の液）から分離することは、当業者に既知であるいくつかの方法のうちのいずれか1つによって達成することができる。特定の実施形態では、分離は、組成物（例えば、第1の液または他の実施形態では第2の液）を受け取り、二酸化チタン水和物を分離するように適合された分離ユニットで実施される。

【0212】

特定の実施形態では、分離ユニットは、液を受け取り、二酸化チタン水和物を含む保持液と、硫酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、および他の金属硫酸塩のうちの1つ以上を含む透過液と、を生成するように適合された濾過ユニットを含む。代替の実施形態では、分離ユニットは、二酸化チタン水和物を分離するように適合された遠心分離ユニットを含む。

20

【0213】

ある特定の実施形態では、分離された水和二酸化チタンは、その後、さらなる処理の前に洗浄され得る。本発明者らは、洗浄するステップが、TiO₂・H₂O・H₂SO₄種から任意の可溶性物質および過剰の非結合酸を除去することを企図している。

【0214】

本発明の一実施形態では、分離された水和二酸化チタンは、任意選択的に漂白することができる。これは、当業者に既知であるように、任意の適切な容器で行われ得る。漂白に続いて、次に、TiO₂水和物を濾過し、例えば、水で洗浄され得る。

30

【0215】

本発明の方法で生成されたTiO₂水和物は、二酸化チタン顔料製造プロセスの原料として使用することができる。

【0216】

TiO₂のか焼

加水分解反応から回収された二酸化チタンは、酸化環境でか焼（加熱）され、いかなる残留硫酸および水も除去し得る。

40

【0217】

当業者に既知であるように、か焼は、任意の適切な装置で行われ得る。通常、か焼は、関連する装置で生成物に加熱された空気を通すことを必要とする。

【0218】

温度および加熱期間は、水和されたTiO₂から所望のレベルの硫酸および水を除去するのに十分な任意の量および時間であり得る。好ましい実施形態では、二酸化チタンは、適切な反応器内で、約800～約1100℃、約800～約1050、約850～約1050、約900～約1000、または約800～約900℃の温度に加熱される。ある特定の実施形態では、温度は、約800、810、820、830、840、850、860、870、880、または900℃である。ある特定の実施形態では、加熱期間は、約3

50

0分～約4時間である。好ましい実施形態では、加熱期間は、約30分～約2時間、約45分～約1時間45分、約1時間～約1時間30分である。

【0219】

ある特定の実施形態では、 TiO_2 水和物は、1つ以上のドーパントの存在下で焼される。一実施形態では、ドーピングは、 TiO_2 がか焼炉床を通過するときに行われる。任意の1つ以上の適切なドーパントを使用することができる。しかしながら、ある特定の実施形態では、マグネシウム、リン、亜鉛、アルミニウム、および／またはカリウムを使用することができる。

【0220】

か焼に続いて、二酸化チタン生成物は、その意図された最終用途のために、所望の規格へさらに処理されるかまたは仕上げられ得る。そのような仕上げをするステップは、本発明が関係する当業者によって容易に理解されるであろう。しかしながら、例として、か焼された二酸化チタンは、粉碎され、コーティングされ、洗浄され得る。ある特定の実施形態では、生成物を仕上げることは、当技術分野で既知である標準的な機器を使用して、乾式粉碎、湿式粉碎、コーティング処理、濾過、乾燥、および微粉化を含む。

【0221】

本発明の方法で生成されたか焼された二酸化チタンは、二酸化チタン顔料製造プロセスの原料として使用され得る。

【0222】

硫酸アルミニウムの回収

硫酸アルミニウムは、適切な段階で本発明の方法から回収される。一実施形態では、硫酸アルミニウムは、硫酸チタニルが TiO_2 水和物に加水分解された後、沈殿され、第2の液（またはポストチタン加水分解液（PHL））から分離される。別の実施形態では、硫酸アルミニウムは、硫酸チタニルが TiO_2 水和物に加水分解される前に、沈殿され、第1の透過液から分離される。

【0223】

本発明者らは、加水分解および二酸化チタン除去後に硫酸アルミニウムの沈殿を実行することにより、二酸化チタンのより高い収率を達成できることを見出した。硫酸アルミニウムの沈殿が加水分解の前に実行される場合、硫酸チタニルの一部が硫酸アルミニウムとともに失われ、したがって TiO_2 の収率が低減すると考えられるが、これは本発明の文脈では依然として実行可能な選択肢である。さらに、本発明者らは、チタン加水分解後のポスト加水分解液（PHL）の酸性度の増加が、硫酸アルミニウムの回収を助けることを見出した。硫酸アルミニウムを最初に回収する場合、金属塩含有量が高いため、液の凍結を防ぐために浸出液を加熱することを継続する必要があるなどのプロセス上の利点が存在し得る。

【0224】

硫酸アルミニウムは、当技術分野で理解される任意の適切な方法論を使用して、本発明のプロセスから回収することができる。しかしながら、例として、それは沈殿し、次いで残っている液（例えば、一実施形態では、ポストアルミニウム液（PAL）、または別の実施形態では、第1の液）から分離され得る。ある特定の実施形態では、沈殿は、硫酸アルミニウムが沈殿する温度まで冷却することによって起こり得る。一実施形態では、硫酸アルミニウムを含む組成物は、硫酸アルミニウムが溶解する温度まで加熱され、次いで冷却されて、組成物中の硫酸アルミニウムを沈殿させて回収する。例として、それは、約4℃および約10℃、好ましくは約5℃に冷却することによって沈殿させることができる。別の実施形態では、沈殿は、周囲温度（例えば、約15℃～約30℃、例えば約25℃）で起こる。一実施形態では、温度は、時間とともに選択された温度（例えば、25℃）まで徐々に低下して、硫酸アルミニウムが沈殿する。別の実施形態では、蒸発結晶化を使用することができる。例えば、真空濃縮を使用する。一実施形態では、例えば、本文書の「実施例」の項において詳述されるように、液の濃縮と冷却による沈殿との組み合わせを使用することができる。

【0225】

ある特定の実施形態では、このステップは、硫酸アルミニウムシードでシードされ得る。これは、得られたスラリーの濾過性、ひいては沈殿した硫酸アルミニウムの分離に役立ち得る。当業者は、本発明で使用する硫酸アルミニウムシードを容易に理解するであろう。しかしながら、例として、シードは、純粋な硫酸アルミニウムおよび硫酸溶液から最初に結晶化された硫酸アルミニウム、または本発明のプロセスで得られ、このステップに再循環される硫酸アルミニウムであり得る。好ましい実施形態では、反応は、予想される硫酸アルミニウム収率の約2%～約20%でシードされる。

【0226】

沈殿した硫酸アルミニウムの分離は、いくつかの既知の方法のいずれかによって生じ得る。しかしながら、例として、それは、濾過、遠心分離、沈降、および／または沈下を含み得る。好ましい実施形態では、濾過が使用され、例えば、ベルト濾過である。

10

【0227】

ある特定の実施形態では、本発明の方法において、硫酸アルミニウムの少なくとも約70%、75%、80%、85%、90%または95%が、組成物（例えば、硫酸チタニルをTiO₂水和物に加水分解した後の第2の液（またはポストチタン加水分解液（PHL））、または硫酸チタニルをTiO₂水和物へ加水分解する前の第1の透過液）から回収される。

【0228】

回収後、硫酸アルミニウムは、その使用目的を考慮して、標準的な方法を使用してさらに処理することができる。しかしながら、例として、それは、洗浄および／または乾燥され得る。

20

【0229】

ある特定の実施形態では、このステップで形成された硫酸アルミニウムは、 $Al_2(SO_4)_3 \cdot XH_2O$ （式中、Xは、約14～18、好ましくは18である）を含む。

【0230】

遊離酸の中和および硫酸カルシウムの回収

本発明の一実施形態では、炭酸カルシウム（CaCO₃）を第3の液（PAL）と組み合わせて、硫酸カルシウムおよび他の金属硫酸塩（硫酸マグネシウムを含む）を含む第1の組成物（PAL'）を生成する。

30

【0231】

炭酸カルシウムは、好ましくは、存在する任意の硫酸を少なくとも部分的に中和するため液中のpHを上昇させるのに十分な任意の量で液に添加される。好ましい実施形態では、炭酸カルシウムを添加して、pHを約1～約4に上げる。ある特定の実施形態では、炭酸カルシウムを添加して、pHを約1、約2、約3、または約4に上げる。このステップで形成される硫酸カルシウムは、好ましくはCaSO₄・2H₂Oである。

【0232】

当業者によって理解されるように、中和ステップは、所望の中和を達成するために任意の適切な時間または温度で実施することができる。しかしながら、一実施形態では、温度は、組成物（例えば、第3の液（PAL））の沸点より低く維持される。ある特定の実施形態では、温度は、中和中、約85℃以下または約80℃以下、約60℃以下、または約40℃以下に維持され得る。一実施形態では、中和ステップは、室温または周囲温度（例えば、約15～約30℃、例えば、約25℃）で実施される。

40

【0233】

硫酸カルシウムは、当技術分野で理解されるように、任意の適切な方法論を使用して、第1の組成物から回収することができる。炭酸カルシウムを液に添加し、結果として生じるpHは、硫酸カルシウム沈殿物をもたらす、これは、その後、それが残っている組成物から分離され得る。その沈殿物の分離は、いくつかの既知の方法のいずれかによって生じ得る。しかしながら、例として、それは、濾過、遠心分離、沈降、および／または沈下を含み得る。好ましい実施形態では、濾過、例えば、ベルト濾過またはフィルタプレスを使用

50

する濾過が使用される。

回収後、硫酸カルシウムは、その使用目的を考慮して、標準的な方法を使用してさらに処理することができる。しかしながら、例として、それは、洗浄および／または乾燥され得る。

【0234】

本発明の好ましい実施形態では、このステップは、チタンが Ti^{4+} 状態になり、鉄が Fe^{2+} 状態になるであろう条件下で実施される。一実施形態では、そのステップの ORP は、制御または調整される。一実施形態では、ORP は、約 200 mV ～ 約 300 mV、例えば、約 270 mV である。この実施形態は、硫酸カルシウムを用いた遊離酸中和ステップで生成された第 1 の組成物に存在するチタンの回収を増加させるのに役立ち、存在する任意の鉄を本発明の方法で回収された混合金属固体に確実に伝えるのに役立つ。それはまた、第 1 の組成物から硫酸カルシウムとともに存在する任意のアルミニウムの回収レベルを増加させ、その後の任意の回収ステップに伝えるアルミニウムの量を低減する可能性がある。当業者は、ORP を判定する方法を容易に理解するであろう。この実施形態では、チタンおよび／またはアルミニウムは、1 つ以上の酸化物および／または水酸化チタンおよびアルミニウムの形態で、硫酸カルシウムとともに回収されであろう。この実施形態は、図 3（オプション 1）に示されている。

【0235】

本発明の方法は、試験せずに実行することができるが、条件を調整および／または制御して、チタンが Ti^{4+} 状態になり、また鉄が Fe^{2+} 状態になるであろうことを確実にする（例えば、ORP を調整または制御することによって）。本発明者らは、この実施形態による方法を実施することは、廃棄物を削減し、その方法によって生成される生成物の利用およびプロセスの全体的な経済効率を改善できるので、有利であることを強調する。例えば、この方法を実施することにより、本発明の方法で生成される他の生成物と比較してより価値の低い生成物とみなされる、生成される混合金属固体の合計量を低減することができる。硫酸カルシウムは、ある量のアルミニウムおよびチタンを含んでいるが、他の石膏源の代替として（例えば、建築業界に）販売される可能性があるほど十分に低いレベルである。

【0236】

遊離酸中和ステップのこの実施形態（チタンが Ti^{4+} 状態になり、鉄が Fe^{2+} 状態になるであろう条件を調整または制御すること）は、好ましくは、 $Ca(OH)_2$ ではなく $Mg(OH)_2$ を使用する後の金属中和ステップの実施形態と組み合わせて実行されるが、どちらでも使用できる。

【0237】

一実施形態では、遊離酸中和ステップ条件は、所望の ORP を達成するように調整または制御される。当業者は、これを行う方法を容易に理解するであろう。しかしながら、例として、一実施形態では、このステップは、酸化条件下で実施される。「酸化条件」には、第 3 の液（PAL）と組み合わせる前に酸化された炭酸カルシウム（ $CaCO_3$ ）組成物を使用すること、または炭酸カルシウムと組み合わせる前に酸化された第 3 の液を使用すること、または炭酸カルシウムおよび第 3 の液を組み合わせたときに酸化すること、を含むことができる。酸化は、任意の適切な手段によって、例えば、空気を組成物または液に通してバブリングして、関連する酸化電位を達成することによって生じ得る。酸化は、任意の適切な温度で実施することができるが、例として、周囲温度（例えば、約 15 ～ 約 30 °C）で実施するか、または約 45 または約 50 °C に加熱することができる。

【0238】

硫酸カルシウム（チタンおよびアルミニウムを含む）は、本明細書で前述した任意の適切な方法論を使用して、第 1 の組成物から回収することができる。同様に、硫酸カルシウム（チタンおよびアルミニウムを含む）は、本明細書で前述したような標準的な方法を使用して、さらに処理することができる。

【0239】

硫酸マグネシウムの回収

硫酸マグネシウムは、適切な段階で本発明の方法から回収される。本発明者らは、少なくとも二酸化チタンおよびアルミニウムの回収後に硫酸マグネシウムを回収することが、得られる硫酸マグネシウム沈殿物の純度が、この順序で実施される場合に増加するので、好ましいことを見出した。これは、硫酸マグネシウムを沈殿させるのに適切な条件下では、硫酸アルミニウムおよび硫酸チタニルも共沈し、その後に実質的に純粋な化合物を分離しなければならないことが困難で不経済であるためである。二酸化チタンおよび硫酸アルミニウムの収率が、低下する可能性がある。

【0240】

一実施形態では、硫酸マグネシウムは、混合金属固体がプロセスで回収される前に、本発明のプロセスで（例えば、第4の液（または第1の態様ではポスト中和液（PNL）から）回収される。本発明者らは、この順序でステップを実施することに経済的利点があることを見出した。特に好ましい実施形態では、硫酸マグネシウムは、混合金属固体がプロセスで回収された後に、（例えば、第2の態様では第5の液（またはポスト混合金属液）から）回収される。本発明者らは、MMS後に硫酸マグネシウムを回収することにより、硫酸マグネシウムのより高い純度が達成され、同時にその値が増加することを見出した。例えば、ある特定の実施形態では、そのようなプロセスから回収された硫酸マグネシウムに存在し得るマンガンなどの汚染物質が低減されるか、または実質的に排除される。これは、特に使用される原料がマンガンを多く含む、農産業における回収された硫酸マグネシウムの潜在的な有用性を改善するという利点を有する可能性がある。

【0241】

硫酸マグネシウムは、当技術分野で理解されるであろう任意の適切な方法論を使用して、本発明のプロセスから回収することができる。しかしながら、例として、それは沈殿し、次いでそれが残る液または組成物（例えば、一実施形態では第5の液（またはMRL）または別の実施形態では第4の液（PML））から分離され得る。一実施形態では、沈殿は、硫酸マグネシウムが沈殿する温度まで冷却することによって生じ得る。例として、それは、約4℃以下、または約0℃～約4℃、好ましくは約3℃に冷却することによって沈殿させることができる。好ましい実施形態では、蒸発結晶化が使用され、例えば、真空濃縮を使用する。一実施形態では、蒸発結晶化は、約50℃未満の温度で実行される。

【0242】

硫酸マグネシウムの分離または回収は、いくつかの既知の方法のうちのいずれかによって行われ得る。しかしながら、例として、それは、濾過、遠心分離、沈降、および／または沈下を含み得る。好ましい実施形態では、硫酸マグネシウムは、濾過、例えばベルト濾過を使用して分離される。

【0243】

ある特定の実施形態では、硫酸マグネシウムの少なくとも約75%、80%、85%、90%または95%が、本発明の方法のこのステップへ供給する組成物または液から回収される。

【0244】

回収後、硫酸マグネシウムは、その使用目的を考慮して、標準的な方法を使用してさらに処理することができる。しかしながら、例として、それは、洗浄および／または乾燥され得る。

【0245】

このステップで回収される硫酸マグネシウムは、好ましくは、 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ および／または $MgSO_4 \cdot 1H_2O$ （キーゼル石）である。例として、 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ または $6H_2O$ を回収し、次に乾燥させて $MgSO_4 \cdot 1H_2O$ を回収してもよい。

【0246】

混合金属固体が硫酸マグネシウムの前に回収される本発明の一実施形態では、その方法で分離または回収される硫酸マグネシウムは、少なくとも約75%～約90%の純度、好

ましくは少なくとも約90%の純度である。

【0247】

金属の中和ならびに混合金属固体および硫酸カルシウムの回収

一実施形態では、水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) が関連する組成物に添加されて、混合金属酸化物および／または水酸化物と、硫酸カルシウムと、を含む組成物を生成する。一実施形態では、水酸化カルシウムを第5の液 (PML) に添加して、混合金属酸化物および／または水酸化物と、硫酸カルシウムと、を含む第2の組成物 (PML') を生成する。好ましい実施形態では、このステップは、本発明のプロセスにおいて硫酸マグネシウムを回収するステップの前に行われる。例えば、水酸化カルシウムを第4の液 (PNL) に加えて、硫酸マグネシウムと、混合金属酸化物および／または水酸化物と、硫酸カルシウムと、を含む第2の組成物 (PNL') を生成する。

10

【0248】

水酸化カルシウムは、好ましくは、組成物中のpHを上昇させて、組成物中に存在する任意の H_2SO_4 を少なくとも部分的に中和するのに十分な任意の量で、関連する組成物に添加される。好ましい実施形態では、水酸化カルシウムを添加して、pHを約7～約10に上げる。ある特定の実施形態では、水酸化カルシウムを添加して、pHを約7、約8、約9、または約10に上げる。このステップで形成される硫酸カルシウムは、好ましくは $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ である。

【0249】

当業者によって理解されるように、このステップは、所望の中和を達成するために任意の適切な時間または温度で実施することができる。しかしながら、例として、温度は、組成物の沸点より低く維持される。ある特定の実施形態では、中和中、温度は約85℃以下に維持され得るか、または温度は約80℃以下に維持され得るか、温度は約60℃以下または約40℃以下に維持され得る。一実施形態では、中和ステップは、室温または周囲温度 (例えば、約15～約30℃、例えば、約25℃) で実施される。

20

【0250】

混合金属固体および／または硫酸カルシウムは、当技術分野で理解されるであろう任意の適切な方法論を使用して、組成物 (例えば、液PNL'およびPML') から回収することができる。水酸化カルシウムを液に添加し、結果として生じるpHは、混合金属酸化物および／または水酸化物ならびに硫酸カルシウムを沈殿させ、これらは、その後、それらが残っている組成物から固体として分離することができる。その沈殿物の分離は、いくつかの既知の方法のいずれかによって生じ得る。しかしながら、例として、それは、濾過、遠心分離、沈降、および／または沈下を含み得る。好ましい実施形態では、濾過が使用される。好ましい実施形態では、フィルタプレスまたはベルト濾過が使用される。

30

【0251】

好ましい実施形態では、混合金属固体および硫酸カルシウムが混合物として回収される。他の実施形態では、混合金属固体および硫酸カルシウムは、別々に回収され得る。一実施形態では、この方法は、混合金属固体から硫酸カルシウムを分離することを含み得る。当業者は、これを行うための適切な方法論を理解するであろう。

【0252】

回収後、混合金属固体および／または硫酸カルシウムは、その使用目的を考慮して、標準的な方法を使用してさらに処理される。しかしながら、例として、それは、洗浄および／または乾燥され得る。

40

【0253】

金属の中和および混合金属固体の回収

一実施形態では、水酸化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) が関連する組成物に添加されて、混合金属酸化物および／または水酸化物を含む組成物を生成する。一実施形態では、水酸化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) を第5の液 (PML) に添加して、混合金属酸化物および／または水酸化物を含む第2の組成物 (PML') を生成する。好ましい実施形態では、このステップは、本発明のプロセスにおいて硫酸マグネシウムを回収するステッ

50

プの前に行われる。例えば、水酸化マグネシウムを第4の液（PNL）に添加して、硫酸マグネシウムと、混合金属酸化物および／または水酸化物と、を含む第2の組成物（PNL'）を生成する。

【0254】

水酸化マグネシウムは、好ましくは、組成物中のpHを上昇させて、組成物中に存在する任意のH₂SO₄を少なくとも部分的に中和するのに十分な任意の量で、関連する組成物に添加される。好ましい実施形態では、水酸化マグネシウムを添加して、pHを約7～約10に上げる。ある特定の実施形態では、水酸化マグネシウムを添加して、pHを約7、約8、約9、または約10に上げる。

【0255】

当業者によって理解されるように、このステップは、所望の中和を達成するために任意の適切な時間または温度で実施することができる。しかしながら、例として、温度は、組成物の沸点を下回って維持される。ある特定の実施形態では、中和中、温度は、約85℃以下に維持され得るか、または温度は、約80℃以下に維持され得るか、または約60℃以下もしくは約40℃以下に維持され得る。一実施形態では、中和ステップは、室温または周囲温度（例えば、約15～約30℃、例えば、約25℃）で実施される。

【0256】

混合金属固体は、当技術分野で理解されるであろう任意の適切な方法論を使用して、組成物（例えば、液PNL'およびPML'）から回収することができる。水酸化マグネシウムを液に添加し、結果として生じるpHは、混合金属酸化物および／または水酸化物を沈殿させ、これらは、その後、それらが残っている組成物から固体として分離することができる。その沈殿物の分離は、いくつかの既知の方法のうちのいずれかによって生じ得る。しかしながら、例として、それは、濾過、遠心分離、沈降、および／または沈下を含み得る。好ましい実施形態では、濾過が使用される。好ましい実施形態では、フィルタプレスまたはベルト濾過が使用される。

【0257】

回収後、混合金属固体は、その使用目的を考慮して、標準的な方法を使用してさらに処理することができる。しかしながら、例として、混合金属固体生成物は、洗浄および／または乾燥され得る。

【0258】

本発明者らは、本発明のプロセス（例えば、二酸化チタンの生成プロセスで生成されたチタン担持材料または組成物から生成物の1つまたは組み合わせを回収するためのプロセス）における金属中和ステップの包含およびそのステップにおけるCa(OH)₂の使用が、これらの材料からそのような生成物を回収するための既存の方法に比べて大きな利点を提供することを特定する一方で、本発明者らは、金属中和ステップにおいて試薬としてのMg(OH)₂の使用が、これまで認識されていなかった利点を提供すると判断した。例えば、Mg(OH)₂の使用には、生成され、混合金属固体生成物に伝わる可能性のある赤い石膏の量を回避するか、少なくとも減らすという利点がある。ある特定の実施形態では、水酸化鉄は、混合金属固体の主成分である。一実施形態では、水酸化鉄は、混合金属固体中の他の成分から分離され、別個の生成物として販売され得る。

【0259】

本発明者らは、チタン担持材料、二酸化チタンの生成のためプロセスで生成される組成物、または本明細書に記載の他の任意の組成物（例えば、第4の液（PNL）または第5の液（PML））が、比較的高いまたは望ましくない鉄のレベルを含む場合に、Ca(OH)₂を使用する実施形態よりも本発明のこの実施形態がより好適であることを考察する。本発明者らは、Ca(OH)₂を使用する実施形態は、チタン担持材料、二酸化チタンの生成のためのプロセスで生成される組成物、または本明細書に記載の他の任意の組成物（例えば、第4の液（PNL）または第5の液（PML））は、比較的低レベルまたは許容レベルの鉄を含む場合に、より好適であり得るということを企図する。

【0260】

廃水の処理

本発明者らは、本発明のプロセスを出る廃水は、最小限の環境リスクのものであると考察する。しかしながら、それは、環境ハザードとみなされるリスクを最小限に抑えるために、任意選択的に、任意の数の既知の水処理プロセスの対象となる場合がある。一実施形態では、本発明の方法中に、例えば1つ以上の洗浄ステップで生成された廃水は、ゼロ液体排出（ZLD）プロセスに供給されて、水をプロセスに再利用させることができる。廃水は、存在する可能性のある任意の溶質を除去するために処理される場合がある。例えば、廃水は、蒸発によって処理されて、水蒸気および固体残留物を生成し得る。水蒸気は捕捉されて凝縮され、その後プロセスに再利用され得る。固体残留物を回収し、本発明の方法の浸出するステップから回収された硫酸カルシウムおよびシリカを含む保持液と組み合わせ、組み合わせた生成物を形成することができた。

10

【0261】

二酸化チタンの生成のためのプロセスで生成された組成物からの生成物の回収

本発明者らは、チタン担持材料（本明細書で前述したもの、または例えばイルメナイトを含む任意の形態の二酸化チタンを含む任意の他のチタン担持材料など）から二酸化チタンの生成のための硫酸塩プロセスで生成された組成物から硫酸カルシウムと、混合金属固体および／または硫酸マグネシウムと、を回収するためのプロセスを開発した。このプロセスは、そのような廃棄物組成物から比較的低濃度の金属分（カルシウム、混合金属、および／またはマグネシウム）を、それらが販売可能な生成物とみなされる形態で回収することに驚くほど効率的である。したがって、本発明者らによって開発されたプロセスは、原料から二酸化チタンを回収するための従来の方法の経済性を改善するか、または代替の収入源を提供するという利点を有する。また、処分される必要のある廃棄物を最小限に抑え、そのようなプロセスの環境への影響を低減するという利点もある。

20

【0262】

一態様では、本発明は、二酸化チタンの生成のための硫酸塩プロセスで生成された組成物から、硫酸カルシウム、混合金属固体、および／または硫酸マグネシウムのうちの1つ以上を回収する方法を提供する。ある特定の実施形態では、a) 硫酸カルシウム、b) 硫酸カルシウムおよび混合金属固体、c) 硫酸カルシウム、混合金属固体および硫酸マグネシウム、またはd) 硫酸カルシウムおよび硫酸マグネシウムは、その方法から回収される。ある特定の実施形態では、回収された硫酸カルシウムは、例えば、代替の石膏源として使用されてもよく、硫酸マグネシウムは、例えば、植物肥料用途において使用され得る。

30

【0263】

当業者は、硫酸塩法を使用して二酸化チタンを生成または回収する方法を容易に理解するであろう。しかしながら、例として、二酸化チタンを含む（例えば、イルメナイトまたはペロブスカイトを含む）原料は、硫酸を使用して硫酸化され、特定の方法において、浸出ステップに続いて、固相および液相が分離される。次に、硫酸化チタン塩（例えば、硫酸チタニル）を含む相を加水分解反応に供して、水和二酸化チタンを生成する。水和二酸化チタンは、通常、それが存在する組成物中の他の成分から分離され、次にか焼されて二酸化チタンを生成する。本明細書に記載の方法は、二酸化チタンの生成のための方法のさらに詳細な例を提供する。

40

【0264】

二酸化チタンの生成のためのそのようなプロセスの間に、組成物—二酸化チタンを回収した後に残った組成物などが生成され得る。当業者は、本発明で使用され得る二酸化チタン生成プロセスで生成された他の組成物を容易に理解するであろう。一実施形態では、二酸化チタンの生成または回収のための硫酸塩法に由来する組成物は、硫酸塩法で生成または回収された任意の酸性組成物であり得る。一実施形態では、組成物は少なくともマグネシウムを含む。一実施形態では、組成物はまた、鉄および／またはアルミニウムおよび／またはチタンおよび／またはカルシウムを含む。マグネシウム、鉄、チタン、およびアルミニウムは、通常、硫酸塩の形態で存在し、例えば、硫酸マグネシウム、硫酸鉄、硫酸チタニル、および硫酸アルミニウムである。好ましい実施形態では、組成物は、二酸化チタン

50

の生成または回収のための硫酸塩法の廃棄物とみなされる。一実施形態では、組成物は、二酸化チタンの生成のための硫酸塩法中に水和二酸化チタンを加水分解および回収した後に生成または回収される酸性組成物である。ほんの一例として、本明細書に記載されている他の方法との関連で、それはポスト加水分解液（PHL）であり得る。別の実施形態では、組成物は、二酸化チタンの生成のための硫酸塩法でアルミニウムの回収後に生成または回収される酸性組成物である。一実施形態では、組成物は、水和二酸化チタンの加水分解および回収、ならびに二酸化チタンの生成のための硫酸塩法におけるアルミニウムの回収後に生成または回収される酸性組成物である。さらなる例として、本発明の第1の態様のステップe)での二酸化チタン水和物の分離は、第2の液（PHL）をもたらし、本発明の第2の態様のステップf)での二酸化チタン水和物の分離は、第3の液（PAL）を

10

【0265】

一実施形態では、本発明のこの態様の方法は、少なくとも炭酸カルシウムおよび二酸化チタンの生成のためのプロセスで生成された組成物を添加して、硫酸カルシウムおよび1つ以上の他の金属硫酸塩（硫酸マグネシウムを含む）を含む組成物（A）を生成するステップを含む。次に、組成物（A）から硫酸カルシウムを分離して、硫酸カルシウムと、硫酸マグネシウムおよび1つ以上の他の金属硫酸塩を含む第2の組成物（B）と、を生成する場合がある。次に、必要に応じて、組成物（B）から硫酸マグネシウムを分離して、硫酸マグネシウムと、混合金属硫酸塩を含む第3の組成物（C）と、を生成することができる。次に、水酸化カルシウムまたは水酸化マグネシウムを第3の組成物（C）と混合して、混合金属酸化物および／または水酸化物ならびに硫酸カルシウム（水酸化カルシウムを使用する場合）、または混合金属酸化物および／または水酸化物（水酸化マグネシウムを使用する場合）を含む第4の組成物（D）を生成することができる。次に、必要に応じて、第4の組成物（D）から、混合金属酸化物および／もしくは水酸化物ならびに硫酸カルシウム、または混合金属酸化物および／もしくは水酸化物を分離することができる。

20

【0266】

好ましい代替の実施形態では、硫酸マグネシウムの回収前に、混合金属固体を回収する。この順序を使用すると、回収された硫酸マグネシウムの純度を改善させることができる。この実施形態では、方法は、二酸化チタンの生成のための硫酸塩プロセスで生成された組成物に炭酸カルシウムを添加して、硫酸カルシウムおよび1つ以上の他の金属硫酸塩（硫酸マグネシウムを含む）を含む組成物（A）を生成するステップを含む。次に、組成物（A）から硫酸カルシウムを分離して、硫酸カルシウムと、硫酸マグネシウムおよび1つ以上の他の金属硫酸塩を含む第2の組成物（B）と、を生成する。次に、水酸化カルシウムまたは水酸化マグネシウムを第2の組成物（B）と混合して、混合金属酸化物および／または水酸化物ならびに硫酸カルシウム（水酸化カルシウムを使用する場合）、または混合金属酸化物および／または水酸化物（水酸化マグネシウムを使用する場合）を含む第3の組成物（C'）を生成することができる。次に、必要に応じて、第3の組成物（C'）から、混合金属酸化物および／もしくは水酸化物ならびに硫酸カルシウム、または混合金属酸化物および／もしくは水酸化物を分離して、硫酸カルシウムを含む混合金属固体、または混合金属固体および硫酸マグネシウムを含む第4の組成物（D'）を生成する。次に、第4の組成物（D'）から硫酸マグネシウムを分離して、硫酸マグネシウムを生成することができる。本発明のこの実施形態による方法は、図3（オプション2）に示されている。

30

40

【0267】

本発明のこの態様の一実施形態では、炭酸カルシウムおよび組成物を組み合わせる第1のステップにおいて、条件が、チタンが Ti^{4+} 状態となり、鉄が Fe^{2+} 状態になり、硫酸カルシウムと、1つ以上の酸化チタンおよび／または水酸化チタンと、を含む組成物（A）が生成されるようなものである。好ましい実施形態では、このように条件を制御することにより、組成物（A）は、1つ以上の酸化アルミニウムおよび／または水酸化アルミニウムを含むであろう。この実施形態では、次のステップは、組成物（A）から、硫酸カ

50

ルシウムと、1つ以上の酸化および／または水酸化アルミニウムおよび／またはチタンと、を分離して硫酸カルシウムと、1つ以上の酸化および／または水酸化アルミニウムおよび／またはチタンと、硫酸マグネシウムを含む混合金属硫酸塩を含む組成物（B）と、を生成することを含み得る。本発明のこの実施形態による好ましい方法は、図3（オプション1）に示されている。

【0268】

本発明のこの態様の方法のステップは、本明細書の前述のように、および以下の実施例に例示されるように、本発明の他の態様の方法の同等のステップを使用して実行することができる。特定の液または組成物を参照してその方法が本明細書に記載されている場合、これらの参照は、本発明のこの態様の関連する組成物を参照して置き換えることができることが理解されよう。

【0269】

本発明のこの態様のある特定の実施形態では、二酸化チタンの生成のためのプロセスで生成された組成物は、方法の第1のステップの前に取り扱われる、または処理され得る（すなわち、組成物を炭酸カルシウムと組み合わせる）。

【実施例】

【0270】

実施例1

この実施例は、図1に示されるように、本発明の方法の一実施形態を説明する。スラグは、所望の粒子サイズに粉碎することによって調製される。スラグおよび硫酸が、スラグ、硫酸の連続的な混合のために適合した連続反応器に供給されて、硫酸化ケーキが形成された。スラグおよび硫酸は、混合され、スラグ原料に存在するチタン、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、および他の少数種の硫酸化を実現するのに十分な速度で反応器に供給される。硫酸化ケーキは、反応器を出て、浸出するステップに供給され、そこで水または希酸と接触して、好ましくは濾過によって分離される固相および液相を生成する。固相が、硫酸カルシウムおよびシリカとして回収され、液体浸出液相が、チタン加水分解ステップに供給される。加水分解ステップにおいて、 TiO_2 核は、適切な容器内で、適切な温度および適切な時間、硫酸チタニルを水和二酸化チタンに加水分解するのに十分な液体浸出液と接触させられる。次に、水和二酸化チタンは、好ましくは濾過によって、それが含まれる液相から分離される。次に、水和二酸化チタンはか焼するステップに供給され、液相（PHL）は硫酸アルミニウム回収ステップに供給される。か焼することは、か焼装置内で、適切な温度で、 TiO_2 をもたらすのに十分に適切な時間で行われる。 TiO_2 は、様々な業界の個々の要件を満たすために、例えば、顔料グレードの TiO_2 生成物を生成するために、さらに処理される場合がある。液体PHL相は、 $Al_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ （式中、 x は、約14～18、好ましくは18である）を回収するために、硫酸アルミニウムの結晶化ステップ、好ましくは蒸発結晶化に供給される。次に、このステップで得られた液相（PAL）は、中和ステップに供給され、そこで $CaCO_3$ で部分的に中和されて、固相および液相を生成する。固相および液相（PNL）は、好ましくは濾過によって、分離されて、白色固体の $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ の石膏生成物が回収される。液体PNL相は、 $Ca(OH)_2$ を使用して中和され、金属酸化物および／または水酸化物ならびに硫酸カルシウム（MMS）を沈殿および回収するためにさらなる中和ステップに供給される。MMSは、好ましくは濾過によって液相（MRL）から分離される。液体MRL相は、 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ を生成する結晶化ステップに供給される。 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ は、好ましくは、蒸発結晶化によって結晶化される。次に、 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ が、分離され、それが存在する液相から、好ましくは濾過によって回収される。次に、残りの液体は、水処理プロセスを使用して任意選択的に処理される。

【0271】

実施例2

この実施例は、図2に示されるように、本発明の好ましい方法の一実施形態を説明する。スラグは、所望の粒子サイズに粉碎することによって調製される。スラグおよび硫酸が

、スラグ、硫酸の連続的な混合のために適合した連続反応器に供給されて、硫酸化ケーキが形成された。スラグおよび硫酸は、混合され、スラグ原料に存在するチタン、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、および他の少数種の硫酸化を実現するのに十分な速度で反応器に供給される。硫酸化ケーキは、反応器を出て、浸出するステップに供給され、そこで水または希酸と接触して、好ましくは濾過によって分離される固相および液相を生成する。固相が、硫酸カルシウムおよびシリカとして回収され、液体浸出液相が、チタン加水分解ステップに供給される。加水分解ステップにおいて、 TiO_2 核は、適切な容器内で、適切な温度および適切な時間、硫酸チタニルを水和二酸化チタンに加水分解するのに十分な液体浸出液と接触させられる。次に、水和二酸化チタンは、好ましくは濾過によって、それが含まれる液相から分離される。次に、水和二酸化チタンはか焼するステップに供給され、液相（PHL）は硫酸アルミニウム回収ステップに供給される。か焼することは、か焼装置内で、適切な温度で、 TiO_2 をもたらすのに十分に適切な時間で行われる。 TiO_2 は、様々な業界の個々の要件を満たすために、例えば、顔料グレードの TiO_2 生成物を生成するために、さらに処理される場合がある。液体PHL相は、 $Al_2(SO_4)_3 \cdot XH_2O$ （式中、Xは、約14~18、好ましくは18である）を回収するために、硫酸アルミニウムの結晶化ステップ、好ましくは蒸発結晶化に供給される。次に、このステップで得られた液相（PAL）は、中和ステップに供給され、そこで $CaCO_3$ で部分的に中和されて、固相および液相を生成する。固相および液相（PNL）は、好ましくは濾過によって、分離されて、白色固体の $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ の石膏生成物が回収される。液体PNL相は、 $Mg(OH)_2$ を使用して中和され、金属酸化物または水酸化物（MMS）の混合物を沈殿および回収するために、さらなる中和ステップに供給される。MMSは、好ましくは濾過によって液相（MRL）から分離される。液体MRL相は、 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ を生成する結晶化ステップに供給される。 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ は、好ましくは、蒸発結晶化によって結晶化される。次に、 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ が、分離され、それが存在する液相から、好ましくは濾過によって回収される。

【0272】

以下の例では、任意の組成物／液中の任意の化合物％に言及され、次の式を使用して、測定された元素％濃度から計算されている。

【数1】

測定された％元素

元素の原子量

$\times$ 想定される化合物の分子量

【0273】

実施例3—New Zealand Steelスラグ

実施例3A—原料

原料は、New Zealand Steel由来のGAP 5（5mm未満の粒子サイズ）ペロブスカイトを含有するVTMスラグだった。スラグは、 $D_{90} < 250$ ミクロンの目標サイズに粉碎され、2重量％未満の自由水分レベルまで乾燥された。スラグはXRFによって分析された。重要な元素のレベルの結果を表2に報告する。

【表 2】

表 2－New Zealand Steel スラグの XRF 分析

元素	記号	NZS
マグネシウム	Mg	7.51%
アルミニウム	Al	8.10%
ケイ素	Si	6.71%
硫黄	S	0.269%
カルシウム	Ca	12.7%
チタン	Ti	19.7%
バナジウム	V	0.177%
クロム	Cr	0.006%
マンガン	Mn	0.777%
鉄	Fe	3.22%

【 0 2 7 4 】

実施例 3 B－硫酸化

濃度 8 9 % の硫酸および NZS スラグを、プレミックス容器内で酸と鉱石の比率が 1 . 4 : 1 になるように周囲温度で混合した。次に、その混合物を 1 0 0 °C に予熱した反応器に添加し、反応の発熱温度のピークに達するまで温度を上げ、1 時間保持し、その間、混合物を連続的に混合した。硫酸化が完了すると、混合した混合物（硫酸塩ケーキ）が反応器から排出され、浸出タンクに添加するために収集された。

【 0 2 7 5 】

実施例 3 C－浸出および浸出液と残留物の分離

実施例 3 B に記載の方法に従って調製された硫酸塩ケーキは、連続反応器から回収され、加熱された浸出タンクに移され、そこで液体対ケーキの質量比が 1 : 1 で pH 2 の希硫酸に溶解させた。続いて、鉄を添加して、液中の酸化還元電位（ORP）を - 7 8 mV に低減した。ケーキを 6 5 °C で 6 0 分間浸出させた後、フィルタプレスで 3 0 分間濾過し、続いて研磨フィルタで浸出液から残留物を分離した。残留物を洗浄プロセスに供して、浸出液を加水分解タンクに伝えて、XRF による分析のためにサンプリングし、滴定して遊離酸性度を得た。

【 0 2 7 6 】

残留物（Ca l S i）を、3 0 分間スラリー化することにより、水と残留物の比率が 1 0 : 1 の水で洗浄した。次に、混合物を濾過し、固体を回収し、1 0 0 °C のオーブンで 2 時間乾燥させた。別々の硫酸化反応（実施例 3 B に記載されているように実施した）からの残留物をプールし、XRF を使用して分析した。重要な元素のレベルの結果は、表 3 および 4 に報告する。

【表 3】

表 3：浸出液の X R F 分析

TiO ₂ *	61.523g/kg
Fe	12.208g/kg
Ca	0.152g/kg
Ti	36.852g/kg
Al	14.772g/kg
Mg	15.212g/kg
Mn	1.604g/kg
Cr	0.088g/kg
遊離酸性度	8.18%

* T i O₂は、元素チタンから計算される。

【表 4】

表 4：C a l S i X R F 分析（D S 1 0 3）

Fe	0.916%
Ca	15.15%
Si	6.437%
Al	4.234%
Mg	3.947%
Mn	0.330%
Cr	0.017%
Ti	5.215%

【 0 2 7 7 】

実施例 3 D－T i O₂の加水分解、分離、および焼

実施例 3 Cの方法に従って得られた浸出液を、40℃に維持された加水分解タンクに移し、続いて、1.35重量%のT i O₂シード／核（6nm）を添加した。次に、混合物を約1℃／分で加熱して、大気圧で92℃の加水分解温度に到達させ、加水分解反応が完

了する（すなわち、サンプリングおよびXRFによって試験した TiO_2 収率がプラトーになる）まで温度を保持した。次に、その反応した混合物をフィルタプレスに通して、使用済み加水分解液（SHL）から TiO_2 ケーキを分離し、SHLをXRFを介して分析し、滴定して遊離酸性度を判定した。重要な元素のレベルの結果を表5に報告する。 TiO_2 ケーキを、 Ti^{3+} を含有する温かい10%の H_2SO_4 溶液で洗浄し、続いて温水で過剰の酸を除去した。加水分解から回収された水和 TiO_2 は、 MgO 、 K_2O 、 P_2O_5 を添加することによってドーブされて、回転炉中で900℃で1時間加熱して、次に粉碎して TiO_2 を生成した。か焼された二酸化チタンが分析され、顔料グレードであることがわかった。使用される TiO_2 のシード／核はMecklenbergプロセスを使用して生成した。

【表5】

表5：使用済み加水分解液のXRF分析

Mg	19.056g/kg
Mn	1.576g/kg
Al	13.820g/kg
Ca	0.120g/kg
Ti	3.736g/kg
Cr	0.084g/kg
Mn	1.576g/kg
Fe	10.796g/kg
遊離酸性度	14.4%
ORP	-85mV
密度	1.316kg/

【表 6】

表 5 a : N Z S 水和 T i O₂ の X R F 分析

Mg	0.032cps
Al	0.027cps
Si	0.001cps
Ca	0.003cps
Mn	0cps
Ti	99.633cps
Cr/V	0.002cps
Fe	0cps

c p s − 1 秒あたりのカウント

【 0 2 7 8 】

クロムおよびバナジウムは、使用されたキャリブレーションにはそれらの発光ピークを区別する能力がなかったため、結合されたピークとして報告される。

【 0 2 7 9 】

実施例 3 E − 硫酸アルミニウムの回収

実施例 3 D の方法に従って調製されたポスト加水分解液（ P H L ）は、溶液中の硫酸アルミニウムが 6 0 ～ 6 5 ° C の間で溶解するまで蒸発により濃縮された。次に、その液を硫酸アルミニウムの溶解温度より 3 ° C 低い温度に冷却し、純粋な硫酸アルミニウムおよび 2 5 % 硫酸溶液から最初に結晶化した硫酸アルミニウムシードをシードした。予想される硫酸アルミニウム収率の 1 0 重量 % を添加することにより、シードを実行した。次に、十分に攪拌した混合物を維持しながら、シードした液を 4 ° C / 時で 8 時間かけて 2 5 ° C に冷却した。次に、スラリーを真空濾過によって濾過して、ポストアルミニウム液から硫酸アルミニウム結晶を分離した。硫酸アルミニウム結晶およびポストアルミニウム液の両方を X R F で分析した。重要な元素のレベルの結果は、表 6 および 7 に報告する。硫酸アルミニウムは、約 9 9 % 純粋だった。

【表 7】

表 6：硫酸アルミニウム結晶の X R F 結果

Al	72811mg/kg
Ca	115mg/kg
Cr	28mg/kg
Fe	115mg/kg
Mg	671mg/kg
Mn	6mg/kg
Ti	43mg/kg
V	22mg/kg

10

20

【表 8】

表 7：ポストアルミニウム液の X R F 分析

Al	6.29g/kg
Ca	0.08g/kg
Cr	0.12g/kg
Fe	14.23g/kg
Mg	19.52g/kg
Mn	2.26g/kg
Ti	4.04g/kg
遊離酸性度	21.96%

30

40

【 0 2 8 0 】

実施例 3 F－遊離酸の中和および硫酸カルシウムの回収

実施例 3 E に記載の方法に従って調製したポストアルミニウム液（PAL）に、1：1

50

の水対固体比中の CaCO_3 の水性スラリーを徐々に添加して、 25°C で 12 時間かけて混合して遊離酸を pH 2 に中和した。残留物およびポスト中和液 (PNL) を濾過し、残留物を水で 30 分間スラリー化し、濾過し、次に真水でプラグ洗浄した。固体を収集し、 70°C のオープンで 4 時間乾燥させた。回収された固体は XRF および XRD を介して分析され、PNL は XRF を介して分析された。固体および PNL の主要元素の XRF レベルの結果を表 8 および 9 に報告する。固体は、XRD を使用して、約 99.99% の硫酸カルシウム二水和物を有することが示された。

【表 9】

表 8 : N 1 0 8 ポスト中和液の X R F および p H 分析

Mg	15.736g/Kg
Al	7.528g/Kg
S	134.392g/Kg
Ca	0.528g/Kg
Ti	1.552g/Kg
Cr	0.084g/Kg
Mn	2.032g/Kg
Fe	11.18g/Kg
pH	1.23

【表 1 0】

表 9 : $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (固体) X R F 分析

化合物	
Mg	0.691%
Al	0.44%
Si	0.171%
S	19.13%
Fe	検出限界未満
Ca	22.464%
Ti	0.136%
Cr	検出限界未満

【0281】

実施例3G－遊離酸の中和とTiおよびAlによる硫酸カルシウムの回収

実施例3Fに記載されたものとは代替の方法が行われ、PALに残っている可能性のある任意のTiおよびAlが、硫酸カルシウムで回収された。

【0282】

段階1：チタン（III）のチタン（IV）への酸化（N122、N124）。ORPが270mVに達するまで、空気を45℃で攪拌したPAL液にバブリングした。その液を、次いでバブラーから取り出し、85℃に加熱し、水中のCaCO₃スラリーのアリコートでpH4を達成するために添加した。次に、混合物を真空濾過により濾過して、液から固体を分離した。液をXRFで分析したところ、TiまたはAlは含まれていないことがわかった（表9A）。これらは固相に伝わるのが予想される。

【表11】

表9A：N124ポスト中和液のXRF分析

Mg	16.684g/kg
Al	0g/kg
Mn	1.877g/kg
Fe	10.567g/kg
Ca	0.585g/kg
Ti	検出限界未満
Cr	検出限界未満
pH	4.01

【0283】

実施例3H－Ca（OH）₂を使用した金属中和および混合金属固体の回収

実施例3Fに記載の方法に従って調製したPNLに、1.75：1の水対固体比中のCa（OH）₂の水性スラリーを徐々に添加して、25℃で12時間かけて混合して遊離酸をpH7.5に中和した。残留物および液を真空濾過により分離し、ろ液を水で30分間スラリー化し、濾過し、次に真水でプラグ洗浄した。固体を収集し、70℃のオーブンで4時間乾燥させた後、XRFで分析した。分離された液もXRFで分析された。固体およびPNLの主要元素のXRFレベルの結果を表10および11に報告する。

【表 1 2】

表 1 0 : 分離液の X R F 分析

Mg	13.028g/kg
Al	0.016g/kg
S	113.408g/kg
Ca	0.46g/kg
Ti	検出限界未満
Cr	0.004g/kg
Mn	1.528g/kg
Fe	0.608g/kg
pH	6.14

10

20

30

40

50

【表 1 3】

表 1 1：混合金属固体の X R F 分析

Mg	1.092%
Al	4.452%
Si	0.693%
S	16.209%
Ca	16.701%
Ti	2.122%
V	0.18%
Cr	0.026%
Mn	0.384%
Fe	6.018%

【 0 2 8 4】

実施例 3 I－M g（O H）₂を使用した金属の中和および混合金属固体の回収

実施例 3 Gに概説された方法に従って得られた攪拌されたポスト中和液に、p Hが7に上昇するまで、M g（O H）₂を添加した。この段階で、空気を8時間かけて溶液にバブリングし、追加のM g（O H）₂を添加してp Hを7に維持した。バブリングを12時間以上続けた後、固体から中和された液を分離するために、混合物を真空濾過によって濾過した。固体をR O水で洗浄し、70℃のオーブンに12時間入れた。ろ液の液をX R Fで分析した。結果を表12に示す。

10

20

30

40

50

【表 1 4】

表 1 2 : N 1 1 2 分離液の X R F 分析

Mg	35.284g/kg
Al	検出限界未満
S	176.872g/kg
Ca	0.328g/kg
Ti	0.168g/kg
Cr	検出限界未満
Mn	検出限界未満
Fe	検出限界未満

【 0 2 8 5 】

分離された固体は分析されなかった。しかしながら、本発明者らは、液中の微量元素の約 9 0 % 以上がこの固体材料に、伝わったと予想している。

【 0 2 8 6 】

実施例 3 J－硫酸マグネシウムの回収

実施例 3 H による方法から得られた液を、好適な硫酸マグネシウム収率が得られるまで、4 2 ° C の容器内で − 9 0 k P a の真空で一定速度での蒸発により濃縮し、次いで、結晶化した固体を濾過により液から分離した。固体を R O 水で洗浄した後、X R F で分析した。固体を X R F で分析し、結果を表 1 3 に示す。

10

20

30

40

50

【表 1 5】

表 1 3－硫酸マグネシウム結晶の X R F 分析

Mg	93.9335g/kg
Al	0.0044g/kg
Ca	0.1820g/kg
Ti	0.0009g/kg
Cr	0.0005g/kg
Mn	1.6634g/kg
Fe	0.1429g/kg
V	0.0009g/kg

10

20

【0 2 8 7】

これらの結果は、許容可能な濃度の M n が 1 % 未満、F e が 2 % 未満の高純度硫酸マグネシウム結晶の回収を示している。回収された硫酸マグネシウムは、少なくとも約 9 5 % 純粋だった。

【0 2 8 8】

実施例 4

本発明で使用するチタン担持材料に含まれる成分の例を表 1 4 に提供する。これは、ニュージーランドおよび南アフリカで生産されたメルタースラグサンプル、ならびに中国およびロシアで生産された高炉スラグの成分の詳細を提供する。中国のスラグは、四川省にあるパンチーホワ鉱石を処理する中国の製鉄所から供給された。また、ブラジルから入手したペロブスカイトを含有する V T M 鉱石濃縮物サンプルの成分についても詳しく説明する。値は、本明細書の前の実施例 3 の直前の式を使用して、X 線蛍光分析技術（本発明者によってまたは本発明者に代わって実施される）を使用して得られた元素質量 % データから計算された。

30

40

50

【表 1 6】

表 1 4

元素質量%から計算した	中国 1	中国 2	ロシア	南アフリカ	ニュージーランド	中国 3	中国 4	ブラジル
CaO %	37.36	29.80	34.00	18.89	17.77	28.68	31.62	16.1-20.91
TiO ₂ %	7.96	20.19	9.64	33.37	32.87	21.02	17.19	16.67-26.27
SiO ₂ %	27.81	22.89	27.17	19.66	14.35	24.39	23.74	13.6-33.3
MgO %	7.99	7.91	12.01	8.56	12.45	7.50	8.04	2.30-2.84
Al ₂ O ₃ %	12.32	13.43	12.68	13.42	15.31	12.45	11.62	5.72-7.41
Fe ₂ O ₃ %	1.15	1.94	0.99	3.35	4.60	1.73	2.97	2.29-9.58
V ₂ O ₅ %	0.13	0.37	0.28	0.71	0.32	0.30	0.23	0.21-0.32
TiO ₂ /CaO の比率	0.21	0.68	0.28	1.77	1.85	0.73	0.54	1.03-1.31
TiO ₂ /MgO の比率	1.00	2.55	0.80	3.90	2.64	2.80	2.14	7.24-9.40
TiO ₂ /Al ₂ O ₃ の比率	0.65	1.50	0.76	2.49	2.15	1.69	1.48	2.25-4.45

*存在すると想定される化合物が報告される。金属は、1 つ以上の他の酸化物の形態で存在する可能性がある。

【 0 2 8 9】

実施例 5 - 中国の V T M - スラグ

ペロブスカイトを含有する V T M スラグは、中国の四川省にあるパンチーホワ鉱石を処理する中国の製鉄所から供給され、 $D90 < 250$ ミクロンの全体的に望ましい粉碎サイズを目標に粉碎される。粉碎されたスラグは、所望のレベル、例えば、2 重量%未満の自由水分含有量まで乾燥する。

【 0 2 9 0】

硫酸化

約 80 ~ 約 90 % の濃度の硫酸およびスラグは、約 1.3 : 1 ~ 約 1.7 : 1 の酸対鉱石の比率で周囲温度で混合される。次に、その混合物を 100 °C に予熱した反応器に添加し、温度を約 170 °C ~ 約 210 °C のバーク温度に上げ、次に 1 時間保持し、その間、混合物を連続的に混合する。硫酸化が完了すると、混合した混合物（硫酸塩ケーキ）が反応器から排出され、浸出タンクに添加するために収集される。

【 0 2 9 1】

浸出と浸出液の分離と残留物

硫酸塩ケーキは連続反応器から回収され、加熱された浸出容器に移され、そこで液体とケーキの質量比が約 0.75 : 1 ~ 約 2 : 1 で、pH 2 の希硫酸に溶解される。次に、必要に応じて還元剤を添加して、ORP を約 -50 mV 以下に低減する。硫酸を混合物に加えて pH を 2 (0.1 重量% H_2SO_4) に下げ、早期の加水分解を防ぐ。ケーキは、例えば、約 30 °C ~ 80 °C で約 60 分間浸出され、その後、透明な液体が得られるまで、真空濾過を使用して濾布を通して濾過する。濾過後に残った残留物は、洗浄プロセスに供され得る。得られた浸出液は、濾過され得る。

【 0 2 9 2】

硫酸塩ケーキに存在するカルシウムおよびシリカの大部分は、硫酸カルシウムおよびシリカの形態で残留物に伝わるであろう。硫酸チタニル、ならびに硫酸アルミニウムおよび硫酸マグネシウムを含む任意の他の金属硫酸塩は、浸出液に伝わるであろう。

【 0 2 9 3】

TiO₂ の加水分解、分離、および焼

浸出液は、例えば 40 °C で保持加水分解タンクに移送され、続いて、TiO₂ のシード／核を添加する。次に、混合物を加熱して、所望の加水分解温度、例えば大気圧で 85 °C ~ 110 °C に到達させ、加水分解反応が完了するまでその温度に保持する。次に、反応し

た混合物をフィルタプレスを通して、ポスト加水分解液（PHL）から TiO_2 ケーキを分離する。 TiO_2 ケーキを、 Ti^{3+} を含有する温かい希薄（例えば、10%） H_2SO_4 溶液で洗浄し、続いて温水で過剰の酸を除去する。加水分解から回収された水和 TiO_2 は、 MgO 、 K_2O 、 P_2O_5 を添加することによってドーブされて、回転炉中で900℃で1時間加熱する。その後、粉碎されてもよい。

【0294】

硫酸アルミニウムの回収

PHLは、溶液中の硫酸アルミニウムが60～65℃で溶解するまで蒸発により濃縮される。次に、液を硫酸アルミニウムの溶解温度より5℃低く冷却し、硫酸アルミニウムシードをシードする。シードは、予想される硫酸アルミニウムの収率の2～20重量%を追加することにより実行した。シードした液は、十分に攪拌した混合物を維持しながら、約4℃/時で15℃～30℃の温度に冷却する。得られたスラリーを真空濾過により濾過して、硫酸アルミニウム結晶を液から分離する。硫酸アルミニウムは、少なくとも約95%純粋であることが予想される。

【0295】

遊離酸の中和および硫酸カルシウムの回収

硫酸アルミニウム回収プロセスで得られた液に、水と固体の比率が1：1の $CaCO_3$ の水性スラリーを徐々に加え、25℃で12時間混合して、遊離酸を1～4のpHに中和する。残留物およびポスト中和液（PNL）を濾過し、そのろ液を10%の H_2SO_4 と残留物の比率が1：1になるように水で30分間スラリー化し、60℃に加熱してから濾過する。固体を水で洗浄し、収集し、70℃のオーブンで4時間乾燥させる。固体は硫酸カルシウムを含むと予想される。

【0296】

金属の中和および混合金属固体の回収

遊離酸中和ステップから得られた攪拌液に、 $Mg(OH)_2$ を添加して、空気をその溶液にバブリングしながらpHを7～10に上げる。溶液を3時間にわたって攪拌し、その間に追加の $Mg(OH)_2$ を添加して、pHを7～10に維持する。次に、最終スラリーを真空濾過によって濾過して、固体から中和された液を分離する。固体は、洗浄および乾燥されてもよい。固体は、混合金属酸化物および水酸化物を含むと予想される。

【0297】

硫酸マグネシウムの回収

金属中和ステップで得られた液は、好適な硫酸マグネシウムの収率が得られるまで、50℃未満の温度の容器内で-90kPaの真空で一定速度での蒸発により濃縮される。結晶化した固体は、濾過によって液から分離される。固体は、洗浄されてもよい。硫酸マグネシウム結晶の純度は、少なくとも約95%であると予想され、非常に低レベルのMnおよびFeが含まれる（例えば、Mnが1%未満およびFeが2%未満）。

【0298】

本発明は、読者が過度の実験なしに本発明を実施することを可能にするために、特定の好ましい実施形態を参照して本明細書に記載されている。当業者は、本発明が、具体的に記載されたもの以外の多数の変形および修正で実施され得ることを理解するであろう。本発明がそのようなすべての変形および修正を含むことが理解されるべきである。さらに、タイトル、見出しなどは、読者がこの文書を理解するのに助けるために提供されており、本発明の範囲を限定するものとして読まれるべきではない。

【0299】

本明細書で引用されたすべての出願、特許および刊行物の全開示は、参照により本明細書に組み込まれる。しかしながら、本明細書における先行技術への言及は、その先行技術がいかなる国の努力の分野における一般的な知識の一部を形成するという承認またはいかなる形式の示唆でもなく、またそのように解釈されるべきではない。

10

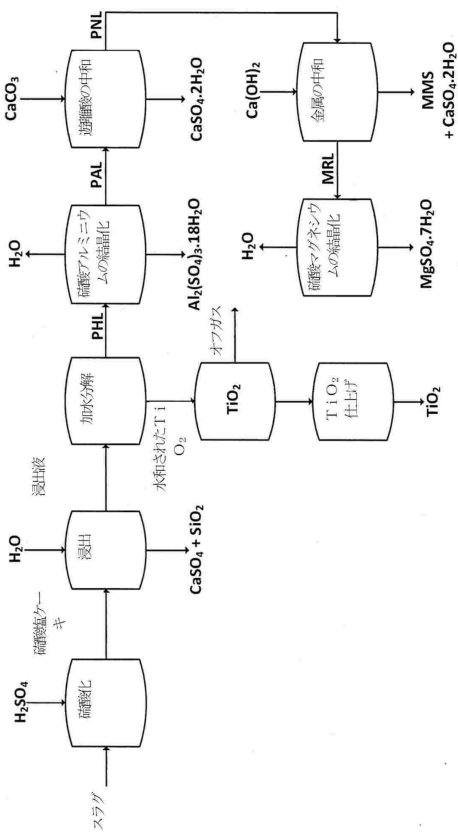
20

30

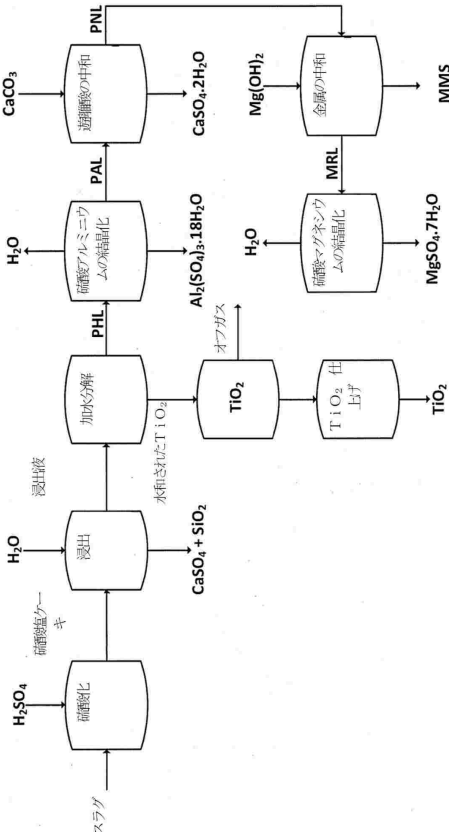
40

50

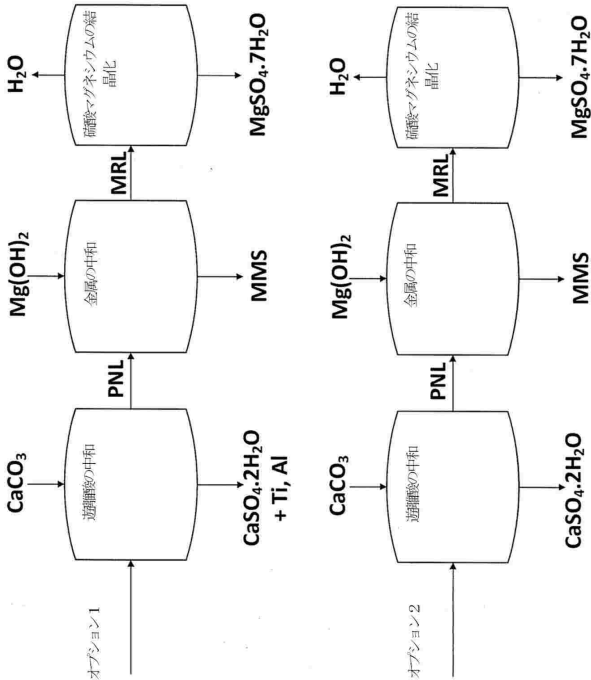
【図面】
【図 1】



【図 2】



【図 3】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者

ランド, パーネル, バルフォー ロード 24, ブルック ハウス, アヴェルタナ リミテッド内
アリ, ムハンマド シリーズ
ニュージーランド国, 1052, オークランド, パーネル, バルフォー ロード 24, ブルック
ハウス, アヴェルタナ リミテッド内
- (72)発明者

ヘロルド, ジェイソン トレバー
ニュージーランド国, 1052, オークランド, パーネル, バルフォー ロード 24, ブルック
ハウス, アヴェルタナ リミテッド内
- (72)発明者

ハッセル, デビッド ジョナサン
ニュージーランド国, 1052, オークランド, パーネル, バルフォー ロード 24, ブルック
ハウス, アヴェルタナ リミテッド内
- 審査官

池ノ谷 秀行
- (56)参考文献

特表2017-529310 (JP, A)
国際公開第2005/068358 (WO, A1)
特開昭51-076192 (JP, A)
特表2002-507634 (JP, A)
特表2014-530160 (JP, A)
特開2008-143763 (JP, A)
国際公開第2005/038060 (WO, A1)
- (58)調査した分野

(Int.Cl., DB名)
C22B 1/00-61/00
C01G 23/04-23/08