



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I564397 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：101149257

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 12 月 22 日

(51)Int. Cl. : C22B34/12 (2006.01)

C25C3/28 (2006.01)

(30)優先權：2011/12/22 美國

61/579,384

(71)申請人：環球技術資源服務公司 (美國) UNIVERSAL TECHNICAL RESOURCE SERVICES INC. (US)

美國

(72)發明人：歐克斯 詹姆士 R COX, JAMES R. (US)；迪 威士 查拿卡 L DE ALWIS, CHANAKA L. (LK)；寇樂 班哲明 A KOHLER, BENJAMIN A. (US)；里威士 麥可 G LEWIS, MICHAEL G. (US)

(74)代理人：陳傳岳；郭雨嵐

(56)參考文獻：

TW 200523402A

US 2010/0132123A1

審查人員：潘煒琳

申請專利範圍項數：21 項 圖式數：24 共 56 頁

(54)名稱

一種用以萃取及冶煉鈦的系統及方法

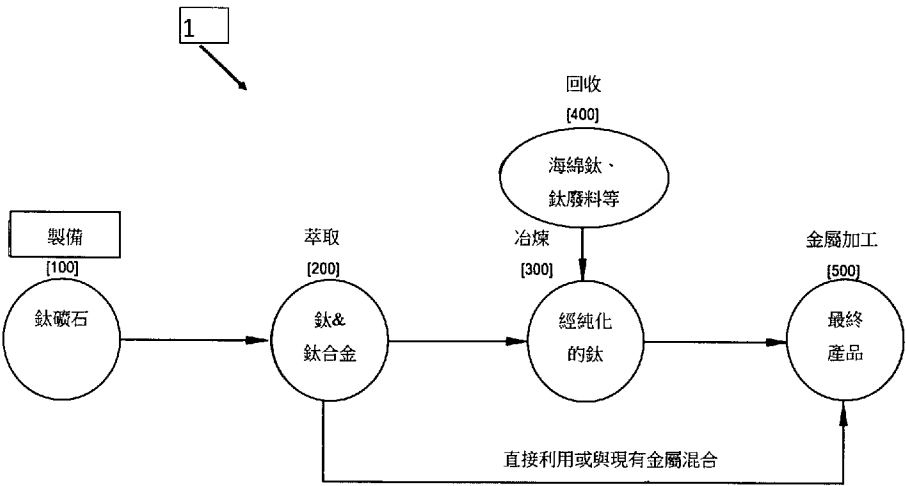
A SYSTEM AND METHOD FOR EXTRACTION AND REFINING OF TITANIUM

(57)摘要

一種自含金屬礦石萃取及冶煉金屬產物之方法，包含一種萃取及冶煉鈦產物之方法。本發明可自具有一定  $\text{TiO}_2$  及雜質含量之含鈦礦石萃取鈦產物，該等含鈦礦石並不適合習知方法。

A method to extract and refine metal products from metal-bearing ores, including a method to extract and refine titanium products. Titanium products can be extracted from titanium-bearing ores with  $\text{TiO}_2$  and impurity levels unsuitable for conventional methods.

指定代表圖：



第一圖

## 發明摘要

※ 申請案號：101149257

C22B34/12 (2006.01)

C25C3/28 (2006.01)

※ 申請日：10/12/22

※IPC 分類：

【發明名稱】 一種用以萃取及冶煉鈦的系統及方法/ A SYSTEM AND METHOD FOR EXTRACTION AND REFINING OF TITANIUM

## 【中文】

一種自含金屬礦石萃取及冶煉金屬產物之方法，包含一種萃取及冶煉鈦產物之方法。本發明可自具有一定  $\text{TiO}_2$  及雜質含量之含鈦礦石萃取鈦產物，該等含鈦礦石並不適合習知方法。

## 【英文】

A method to extract and refine metal products from metal-bearing ores, including a method to extract and refine titanium products. Titanium products can be extracted from titanium-bearing ores with  $\text{TiO}_2$  and impurity levels unsuitable for conventional methods.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】：**第一圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】：**

無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：**

無

# 發明專利說明書

【發明名稱】 一種用以萃取及冶煉鈦的系統及方法

A SYSTEM AND METHOD FOR EXTRACTION AND

5 REFINING OF TITANIUM

【技術領域】

本發明係關於一種用以萃取及冶煉金屬的系統及方法，特別是關於一種用以萃取及冶煉鈦的系統及方法。

【先前技術】

10 鈦，地球地殼中第九常見的自然存在元素(以及第四充足的結構材料)，為具有高強度、高熔點及密度約少於鐵 40%之抗腐蝕材料。這些性質使得鈦在許多工程應用上成為首選材料。

然而，習知自含鈦礦石萃取鈦的方法耗費成本且缺乏效率。最普遍的習知方法係利用危險化學物質四氯化鈦( $\text{TiCl}_4$ )作為其原料，且會形成氯化氫( $\text{HCl}$ )之副產物。此外，大部分的習知方法在原料形成期間排放大量的溫室氣體，例如二氧化碳( $\text{CO}_2$ )，並且僅限以高濃度/低雜質含鈦礦石作為初始輸入物。

15 因此，而有了金屬萃取及冶煉製程之需求，特別是亟需一種鈦萃取及冶煉之製程，其可限制危險化學物質或環境污染物之使用，且能夠利用低濃度的含鈦礦石。

20 【發明內容】

本發明係提供一種用以萃取及冶煉金屬產物之系統及方法。

本發明亦提供自各種不同的含鈦礦石中萃取及冶煉鈦產物之系統及方法，其可減少危險化學物質(例如  $\text{TiCl}_4$ )之使用，同時降低溫室氣體(例如  $\text{CO}_2$ )的產生。

25 本發明之另外的態樣及優點將部分地於實施方式所敘述，部分可由實施方式可知為顯而易見或是由本發明之實踐所習得。

本發明可透過提供一種自含鈦礦石萃取鈦產物之方法而達成，該方法包括將包含含鈦礦石及還原劑之化學混合物混合，其中含鈦礦石

與還原劑之比例對應於含鈦礦石中二氧化鈦成分：還原劑中還原金屬之重量比為 0.9 至 2.4；將化學混合物加熱以引發萃取反應，其中化學混合物係以介於 1°C 至 50°C/min 之間的升溫速度加熱；持續 5 至 30 分鐘之期間使化學混合物維持於介於 1500-1800°C 之間的反應溫度；將化學混合物冷卻至低於 1670°C 之溫度；以及自剩餘的礦渣分離出鈦產物。

於另一實施例中，當以包含(重量百分比)25%至 95%之間的二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )及包含至少一高達 30%的鈣(Ca)、高達 20%的鎂(Mg)、高達 20%的錳(Mn)及高達 35%的鐵(Fe)之含鈦礦石測試時，產自含鈦礦石的鈦產物中之鈦金屬產率係介於 85%至 95%之重量百分比之間。

於另一實施例中，產率高於 90%。

於另一實施例中，加熱化學混合物係包含將化學混合物以升溫速度 10°C/min 加熱。

於另一實施例中，升溫速度係介於 5°C 至 10°C/min 之間。

於另一實施例中，升溫速度係 10°C/min。

於另一實施例中，反應溫度為 1725°C。

於另一實施例中，化學混合物係維持於反應溫度 10 至 20 分鐘之期間。

於另一實施例中，化學混合物係維持於反應溫度 12 至 18 分鐘之期間。

於另一實施例中，含鈦礦石包含二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )且還原劑包含鋁(Al)，且化學混合物中二氧化鈦：鋁之重量比係 0.9 至 2.4。

於另一實施例中，化學混合物中二氧化鈦：鋁之重量比係 1 至 2.2。

於另一實施例中，化學混合物中二氧化鈦：鋁之重量比係 1.2 至 2.1。

於另一實施例中，化學混合物中二氧化鈦：鋁之重量比係 1.35 至 1.9。

於另一實施例中，化學混合物中二氧化鈦：鋁之重量比係 1.4 至 1.85。

於另一實施例中，化學混合物包含黏度劑。

於另一實施例中，含鈦礦石包含二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )、還原劑包含鋁

(Al)，且黏度劑包含氟化鈣( $\text{CaF}_2$ )，以及含鈦礦石、還原劑及黏度劑之比例係對應於下列化學式：

$3\text{TiO}_2 + (4+x)\text{Al} + y\text{CaF}_2 \rightarrow 3\text{Ti} + x\text{Al} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + y\text{CaF}_2$ ，且其中  $0 \leq x \leq 3$  且  $2 \leq y \leq 6$ 。

5 於另一實施例中， $0.3 \leq x \leq 2$  且  $2 \leq y \leq 3$ 。

於另一實施例中， $x=0.8$  且  $y=2.5$ 。

於另一實施例中，含鈦礦石包含低於 90%重量百分比之二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )。

10 於另一實施例中，含鈦礦石包含低於 75%重量百分比之二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )。

於另一實施例中，含鈦礦石包含低於 50%重量百分比之二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )。

於另一實施例中，含鈦礦石包含高達 30%重量百分比之鈣(Ca)。

於另一實施例中，含鈦礦石包含高達 20%重量百分比之鎂(Mg)。

15 於另一實施例中，含鈦礦石包含高達 20%重量百分比之錳(Mn)。

於另一實施例中，含鈦礦石包含高達 35%重量百分比之鐵(Fe)。

於另一實施例中，化學混合物係實質上無四氯化鈦( $\text{TiCl}_4$ )。

於另一實施例中，化學混合物係實質上無硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )。

20 於另一實施例中，此方法係創造固體或液體產物之一，而無氣體產物。

於另一實施例中，含鈦礦石具有至少 100 微米之粒子大小。

於另一實施例中，含鈦礦石具有至少 500 微米之粒子大小。

於另一實施例中，含鈦礦石包含至少 1%重量百分比之鈣(Ca)。

於另一實施例中，含鈦礦石包含至少 1%重量百分比之鎂(Mg)。

25 於另一實施例中，含鈦礦石包含至少 1%重量百分比之錳(Mn)。

於另一實施例中，含鈦礦石包含至少 1%重量百分比之鐵(Fe)。

於另一實施例中，含鈦礦石具有之粒子大小介於 37 至 2000 微米之間。

本發明亦可透過提供一種冶煉鈦產物的方法而達成，包含：將鈦產物放置於具有陽極、陰極及電解質之反應容器內；將反應容器加熱

30

至介於 600 至 900°C 之間的溫度以創造熔融混合物，並於陽極與陰極之間施加電位差以沉積鈦離子於陰極上；以及終止電位差並使熔融混合物冷卻以創造經冶煉的鈦產物，其中經冶煉的鈦產物之表面積為至少 0.1 m<sup>2</sup>/g。

5           於另一實施例中，經冶煉的鈦產物之表面積係介於 0.1 m<sup>2</sup>/g 至 2.5 m<sup>2</sup>/g 之間。

          於另一實施例中，經冶煉的鈦產物之表面積係介於 0.4 m<sup>2</sup>/g 至 2.0 m<sup>2</sup>/g 之間。

          於另一實施例中，經冶煉的鈦產物之表面積係 1.8 m<sup>2</sup>/g。

10           於另一實施例中，經冶煉的鈦產物係纖維狀的。

          於另一實施例中，經冶煉的鈦產物具有似羊毛的形態(鈦羊毛)，且不添加黏合劑之下能夠壓縮成近淨形(near-net shaped)之生坯(green compacts)。

          於另一實施例中，經冶煉之鈦產物包含鈦羊毛(titanium wool)。

15           於另一實施例中，此方法包含將鈦產物加熱之前，將非導電性或陶瓷材料放置於陽極與陰極之間，以創造經冶煉的鈦產物之塗層。

          於另一實施例中，此塗層包含至少 95%重量百分比的鈦金屬。

          於另一實施例中，此塗層包含至少 99%重量百分比的鈦金屬。

          於另一實施例中，此塗層包含至少 99.9%重量百分比的鈦金屬。

20           於另一實施例中，經冶煉之鈦產物包含至少 90%的鈦金屬。

          於另一實施例中，陽極為非消耗性的。

          於另一實施例中，電位差係介於 0.5 至 2.5 伏特之間。

          於另一實施例中，電位差係介於 1.0 至 1.8 伏特之間。

25           於另一實施例中，施加電位差期間，陽極係以網狀容器的形式容納鈦產物。

          於另一實施例中，陽極係可調整的。

          於另一實施例中，係調整陽極以使陽極與陰極之間保持 1 cm 至 6 cm 的距離。

30           於另一實施例中，係調整陽極以使陽極與陰極之間保持 2 cm 至 4 cm 的距離。



於另一實施例中，係調整陽極以使陽極與陰極之間保持 3 cm 的距離。

於另一實施例中，鈦產物係自含鈦礦石萃取而得。

於另一實施例中，加熱反應容器包含放置反應容器於感應爐內。

5 於另一實施例中，鈦產物包含鐵且反應容器包含鉬，以屏蔽經由感應爐產生的磁場而保護熔融混合物。

本發明亦可透過提供一種鈦羊毛產物而達成，其具有至少  $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$  之表面積。

10 於另一實施例中，鈦羊毛產物包含至少 98%鈦且經冶煉的鈦產物之表面積係介於  $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$  至  $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$  之間。

於另一實施例中，鈦羊毛產物包含 90-96%的鈦、4-9%的鋁及高達 1%的氧(O)，且鈦羊毛產物之表面積係  $1.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

於另一實施例中，鈦羊毛產物實質上係由 90-96%的鈦、4-9%的鋁及高達 1%的氧(O)所構成，且鈦羊毛產物之表面積係  $1.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

15 於另一實施例中，鈦羊毛產物之表面積係  $1.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

本發明亦可透過提供一種生產經冶煉的鈦產物之方法而達成，包含：冶煉自含鈦礦石熱萃取所獲得的鈦產物；以及將鈦產物以電化學分離製程處理以創造經冶煉之鈦產物，其中含鈦礦石包含 25%至 95%重量百分比的二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )，以及以下至少其中之一：高達 30%的鈣(Ca)、高達 30%的鎂(Mg)、高達 20%的錳(Mn)及高達 35%的鐵(Fe)。

20 於另一實施例中，含鈦礦石包含以下至少其中之一：重量百分比多於 50%的二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )、多於 1%的鈣(Ca)、多於 1%的鎂(Mg)、多於 1%的錳(Mn)及至少 1%的鐵(Fe)。

於另一實施例中，鈦產物係自含鈦礦石萃取而得。

25 於另一實施例中，經冶煉之鈦產物係自鈦產物冶煉而得。

於另一實施例中，經冶煉之鈦產物係自低品位海綿鈦(off grade titanium sponge)或廢鈦(scrap titanium)冶煉而得。

本發明亦可透過提供一種經冶煉之鈦產物而達成，其具有  $1.8 \text{ m}^2/\text{g}$  之表面積，並係自一鈦產物冶煉而得。

30 本發明亦可透過提供一種鈦冶煉設備而達成，包含：反應容器，

以冶煉鈦產物；陰極，置於反應容器之內以接收經冶煉之產物；陽極，置於反應容器之內以容納鈦產物；熱源，以加熱反應容器；以及電源，以啟動熱源且於陽極與陰極之間提供電位差，其係介於 0.5 至 2.5 伏特，其中陽極係可調整以使陽極與陰極之間保持 2 cm 至 4 cm 的距離。

5           於另一實施例中，陽極係非消耗性的。

於另一實施例中，熱源為感應爐，且反應容器包含鉬基座 (molybdenum susceptor)，以屏蔽經由感應爐產生的磁場而保護熔融混合物。

10           於另一實施例中，此設備更包含夾持具，以夾持位於陽極與陰極之間、將塗覆有經冶煉之鈦產物的非導體或陶瓷材料。

於另一實施例中，當以具有鈦為至少 75%重量百分比的試驗鈦產物進行冶煉測試時，係產生包含至少 90%鈦及具有  $1.8 \text{ m}^2/\text{g}$  之表面積的經冶煉之鈦產物。

15           於另一實施例中，試驗鈦產物包含以下至少一或多項：重量百分比多於 1%的鈣(Ca)、多於 1%的鎂(Mg)、多於 1%的錳(Mn)及高達 35%的鐵(Fe)。

### 【圖式簡單說明】

20           本發明中這些及/或其他態樣與優點將藉由後述各種不同的實施例與附屬圖式之說明更加清楚並為人理解，其中：  
第一圖繪示根據本發明實施例自含鈦礦石萃取及冶煉鈦產物之方法；

第二圖繪示根據本發明實施例所獲得的鈦產物圓塊及礦渣；

25           第三圖及第四圖繪示根據本發明實施例自含鈦礦石萃取及冶煉鈦產物之系統；

第五圖至第六圖繪示根據本發明實施例之加熱源及萃取

容器；

第七圖至第十圖繪示根據本發明實施例之反應容器；

第十一圖至第十二圖繪示根據本發明實施例所獲得的鈦產物；

5 第十三圖至第十七圖繪示根據本發明實施例用於萃取及冶煉鈦產物之系統其冶煉構件；

第十八圖至第十九圖繪示根據本發明實施例所獲得的樹狀鈦產物(鈦羊毛)；

● 20 第二十圖至第二十一圖繪示根據本發明實施例衍生的鈦產物塗層；

第二十二圖繪示根據本發明實施例衍生的鈦產物圓塊；

第二十三圖繪示根據本發明實施例衍生的鈦產物圓筒；

第二十四圖繪示根據本發明實施例衍生的壓縮及燒結的鈦產物；

15 上述圖式不一定按比例來繪製，反之，可能以強調方式繪示本發明的一般原理。更進一步地，某些特徵可能被誇飾以顯示特定構件之細節。這些圖式/圖片係意欲為例示性而非用以限制本發明。

● 20 **【實施方式】**

後文所提供與附圖相關之詳細說明係意欲為本發明各種實施例之敘述。後文實施例的敘述提供本發明中更加完整成分、製程及設備的理解。所有的實例係意欲說明，並非限制本發明之範圍。除非行文脈絡中另有指明，否則說明書及申請範圍中內之下述用語具有以下明確表示之意思。本文中詞語「於某些實施例中」及「於一實施例中」，並

25

非一定指涉同一實施例，即便可能是如此。再者，本文中詞語「於另一實施例中」及「於某些其他實施例中」，並非一定指涉不同的實施例，即便可能是如此。在不脫離本發明的精神與範圍之下，本發明不同的實施例中可被組合。

5           本文中，除非本文另外明確指出，否則用語「或」具有包容意涵，相當於「及/或」之意。除非本文另外明確指出，用語「基於」不具排他意涵且允許基於並未敘及的額外因子。此外，說明書中，「一」及「該」的意思包含複數之指涉。「在.....之中」的意思包含「在.....之中」及「在.....之上」。

10           於一實施例中，本發明提供萃取及冶煉金屬產物的系統及方法，其包含含金屬礦石之利用、自含金屬礦石萃取金屬產物，以及將經萃取之金屬產物冶煉為經冶煉之金屬產物。舉例來說，於某些實施例中，本發明提供自含鈦礦石萃取及冶煉鈦產物的系統及方法。然而，本發明並不限於此，本發明之其他實施例可用於其他金屬產物之萃取及冶煉，例如但不僅限於：鐵、鉻、銅、錳、矽、鋯、鈮、銀、鈇、鎳、鈷、錫及稀土金屬。

15

          本發明之一實施例提供一種自含鈦礦石萃取及冶煉鈦產物的方法。如第一圖所示，一種萃取及冶煉鈦產物之方法(1)可包含製備含鈦礦石(100)；自含鈦礦石萃取鈦產物(200)；以及冶煉經萃取之鈦產物(300)。於其他實施例中，該方法可包含將鈦(400)回收以冶煉鈦產物(300)，以及將經萃取或冶煉之鈦產物加工為最終之鈦製品(500)。

20

          不像傳統方法，本發明提供一種經濟且環保的方法，可從廣泛多種的含鈦礦石中萃取鈦產物。而傳統方法係限於利用具有高鈦濃度之含鈦礦石，本發明可利用低品位的含鈦礦石。舉例來說，當針對二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )內容物計量時，許多傳統的方法需要初始含鈦礦石具有至少90%之  $\text{TiO}_2$  濃度。相對的，於某些實施例中，本發明可與具有  $\text{TiO}_2$  濃度低於 90%之含鈦礦石或含鈦礦石混合物使用。於另一實施例中，本發明可與具有  $\text{TiO}_2$  濃度低於 85%之含鈦礦石或含鈦礦石混合物使用。於另一實施例中，本發明可與具有  $\text{TiO}_2$  濃度低於 80%之含鈦礦石或含鈦礦石混合物使用。於另一實施例中，本發明可與具有  $\text{TiO}_2$  濃度低於

25

30

75%之含鈦礦石或含鈦礦石混合物使用。於另一實施例中，本發明可與具有  $\text{TiO}_2$  濃度低於 70% 之含鈦礦石或含鈦礦石混合物使用。於另一實施例中，本發明可與具有  $\text{TiO}_2$  濃度介於 25% 至 95% 之含鈦礦石或含鈦礦石混合物使用。於另一實施例中，本發明可與具有  $\text{TiO}_2$  濃度至少 35% 之含鈦礦石或含鈦礦石混合物使用。此外，許多傳統方法無法對超過某雜質濃度或超過鈦顆粒尺寸門檻的含鈦礦石進行加工。相對地，於某些實施例中，本發明可使用具有高濃度雜質之含鈦礦石或含鈦礦石混合物，例如：重量百分比少於 30% 的鈣或少於 20% 的氧，且具有顆粒尺寸大於直徑 100 微米之含鈦礦石或含鈦礦石混合物。於一實施例中，本發明可利用具有顆粒尺寸小於直徑 1000 微米之含鈦礦石或含鈦精礦。於其他實施例中，本發明可使用具有 25% 至 95% 二氧化鈦 ( $\text{TiO}_2$ )、達 30% 的鈣(Ca)、達 20% 的鎂(Mg)、達 20% 的錳(Mn)及至少 5% 的鐵之含鈦礦石。於另一實施例中，本發明可使用具有重量百分比高於 0.1% 或高於 0.5% 的鈣(Ca)、高於 0.1% 或高於 0.5% 的鎂(Mg)、高於 0.1% 或高於 0.5% 的錳(Mn)，以及高於 0.1% 或高於 0.5% 的鐵(Fe)的含鈦礦石。於另一實施例中，本發明可使用具有高於 50% 的二氧化鈦 ( $\text{TiO}_2$ )、重量百分比高於 1% 的鈣(Ca)、高於 1% 的鎂(Mg)、高於 1% 的錳(Mn)及高於 1% 的鐵(Fe)之含鈦礦石。於另一實施例中，本發明可使用具有重量百分比高於 2% 的鈣(Ca)、高於 2% 的鎂(Mg)、高於 2% 的錳(Mn)及高於 2% 的鐵(Fe)之含鈦礦石。

於本發明的一實施例中，自含鈦礦石萃取鈦產物及冶煉經萃取之鈦金屬產物的方法(1)可包含製備用以萃取之含鈦礦石。本發明的某些實施例可利用最少預備工作的原始狀態含鈦礦石，但大部分的鈦萃取製程係利用含鈦精礦。含鈦礦石自泥土中取出時一般帶有雜質且凝結成塊。因此，在萃取鈦產物流程(200)之前，原始的含鈦礦石可在流程(100)期間進行清洗與選礦製程(concentration process)以移除脈石礦物(gangue mineral)並以創造含鈦精礦。舉例來說，原始的含鈦礦石可以物理選礦法(physical concentration method)進行處理，例如：軋碎，將較重與較輕之顆粒分離，以及透過螺旋選礦(spiral concentration)移除脈石礦物以產生含鈦精礦。於一實施例中，於流程(100)，原始含鈦礦石或

含鈦精礦係研磨至微小的顆粒尺寸，其直徑範圍介於 50 至 200 微米。於另一實施例中，於流程(100)，原始含鈦礦石或含鈦精礦係加工至具有顆粒尺寸直徑範圍達 1000 微米。表一係描繪用於流程(200)之各種不同含鈦精礦石的組成物。

5            於流程(200)中，鈦產物係自含鈦礦石萃取。含鈦礦石可於流程(100)中事先製備成含鈦精礦。於本發明之一實施例中，自含鈦礦石萃取鈦產物之流程(200)包含熱萃取反應。舉例來說，於一實施例中，將含鈦礦石進行熱萃取以產生鈦產物。於某些實施例中，含鈦礦石係與其他成分及試劑混合以創造一化學混合物，該化學混合物接著進行熱萃  
10           取。舉例來說，含鈦礦石可與一或多種其他成分（例如：還原劑、黏度劑、熱產生成分）混合以創造於流程(200)中進行熱萃取之化學混合物。

            於一實施例中，化學混合物包含還原劑，例如：鋁(Al)。一般來說，於礦石中比被還原的金屬物種容易反應之金屬可作為還原劑。然而，  
15           例如低成本、低熔點(660°C)、高沸點(2519°C，遠高於鈦的熔點 1670°C)等因素亦影響還原劑的選擇，使得鋁成為還原劑的一個理想選擇。於其他實施例中，鎂、鈣及鈉可做為還原劑。

            於另一實施例中，化學混合物包含一或多黏度劑以達到一所欲之礦渣黏度。調整礦渣黏度可使金屬自含金屬礦石有效分離，且在固化及冷卻發生後，將礦渣自金屬移除。於一實施例中，黏度劑係選擇僅  
20           影響化學混合物及所產生礦渣之黏度，並且僅有限程度地影響化學混合物的熱度。氟化鈣(CaF<sub>2</sub>)為黏度劑的其中一例。氟化鈣並不參與含鈦礦石與還原劑之間的化學反應，並僅協助控制熔化物的黏度。再者，鈦的熔點(1670°C)介於氟化鈣之熔點(1418°C)及沸點(2533°C)之間，使  
25           得其作為黏度劑的理想選擇。一般說來，不參與反應且可協助控制礦渣黏度的成分，都是黏度劑的可能選擇。於某些實施例中，各種不同的鹵化金屬、鹵化鹼土金屬及某些氧化物可作為黏度劑。

            於一實施例中，化學混合物所需的其他成分的量係對應含鈦礦石的組成物。舉例來說，以金紅石(TiO<sub>2</sub>)含鈦精礦而言，其他成分的量係  
30           對應下列方程式： $3\text{TiO}_2 + (4+x)\text{Al} + y\text{CaF}_2 \rightarrow 3\text{Ti} + x\text{Al} + 2\text{AlO}_3 +$

$y\text{CaF}_2$ 。於一實施例中， $x$  及  $y$  之變異如下： $0 \leq x \leq 3+$  且  $2 \leq y \leq 6+$ 。於另一實施例中， $x$  及  $y$  之範圍係  $0.3 \leq x \leq 2$  且  $2 \leq y \leq 3$ 。於另一實施例中， $x=0.8$  且  $y=2.5$ 。

於另一實施例中，化學混合物包含  $\text{TiO}_2$  含鈦礦石及鋁(Al)還原劑，且  $\text{TiO}_2$ ：Al 在化學混合物中的重量比係自 0.9 至 2.4。於其他這類實施例中， $\text{TiO}_2$ ：Al 在化學混合物中的重量比係自 1 至 2.2。於其他這類實施例中， $\text{TiO}_2$ ：Al 在化學混合物中的重量比係自 1.2 至 2.1。於其他這類實施例中， $\text{TiO}_2$ ：Al 在化學混合物中的重量比係自 1.35 至 1.9。於其他這類實施例中， $\text{TiO}_2$ ：Al 在化學混合物中的重量比係自 1.4 至 1.85。

根據本發明之實施例，萃取流程(200)可內部或外部加熱。

於一實施例中，萃取流程(200)係利用所選擇的化學成分的內部加熱反應進行以產生內部加熱的、自行持續的萃取反應。萃取反應期間產生的熱必須足以使化學混合物維持於熔融狀態，以使金屬/礦渣分離能夠有效進行。

舉例來說，於內部加熱萃取流程(200)中，係利用例如金屬鋁之還原劑，自含鈦混合物中分離(萃取)以形成鈦產物，根據下列方程式產生氧化鋁及金屬鈦： $3\text{TiO}_2 + 4\text{Al} \rightarrow 3\text{Ti} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

第二圖係繪示經由自加熱萃取反應獲得的鈦產物圓塊(20)與礦渣(21)。繪示於第二圖之萃取反應產物係倒置以顯示自礦渣(21)(在影像底部)分離的鈦產物圓塊(20)(在影像的頂端)。於其他實施例中，所產生鈦產物圓塊的組成物係依萃取流程(200)中所使用的含鈦礦石之組成物而定。舉例來說，由鈦鐵礦( $\text{FeTiO}_3$ )所產生的鈦產物將包含鈦金屬及鐵。

在化學混合物中，由含鈦礦石及還原劑所產生的熱可能不足以自行驅動萃取反應。也就是說，為了驅動萃取反應，化學混合物必須達到至少  $1670^\circ\text{C}$  的溫度，以使鈦在化學混合物中熔化，並持續最少的一段時間維持該溫度。因此，於本發明的某些實施例中，化學混合物包含熱產生成分以產生補充熱，進而驅動萃取反應並自礦渣分離鈦產物。當萃取反應完成時，熱產生成分將成為與礦渣混合的殘渣產物。舉例而言，硫酸鈣、硫及亞氯酸鈉為適合的熱產生成分。

於本發明之一實施例中，作為自加熱萃取反應的化學混合物之組

成，係選擇在室溫下可保持穩定並具有較高熱門檻的成分，以防止自發性燃燒。於此類案例中，必須使用某種起燃成分來引發萃取反應。此一起燃成分必須在局部區域內提供足夠的熱，以促使萃取反應超越熱門檻。一旦反應起始，此起燃成分會擴散遍佈於剩餘的化學混合物，且可自行持續進行。起燃成分之範例包含金屬鎂片或與甘油組合之過錳酸鉀( $\text{KMnO}_4$ )。

於本發明之另一實施例中，萃取流程(200)係利用外部熱源而執行。舉例來說，於一實施例中，萃取流程(200)利用外部感應爐以加熱化學混合物。於其他實施例中，化學混合物係以其他外部熱源加熱，例如：電阻式加熱爐或感應爐。與內部自加熱反應相較，外部加熱萃取反應具有數個優點且避免了上述許多潛在的相關問題。一般來說，於外部加熱萃取反應中，在感應爐持續升溫期間，溫度達到  $1500^\circ\text{C}$  至  $1600^\circ\text{C}$  之間時，外部的熱將會引發萃取製程。外部加熱萃取反應會將全部的反應容器加熱，並允許化學混合物均勻且完全地混合，使得所產生的鈦產物及礦渣良好地分離。

於一實施例中，當化學混合物被外部加熱時，其不需額外的熱產生成分以提供補充性的內部熱。因此，所產生的礦渣化學性質較不複雜，使得礦渣的回收或處置更加明確。此外，當化學混合物係選擇在室溫下可保持穩定或可防止自發性燃燒的成分，外部熱源可在不利用起燃成分的情況下用來引發萃取反應。

於一實施例中，外部加熱萃取流程(200)可透過使用惰性氣氛(inert atmosphere)來防止反應產物的氧氣汙染。舉例來說，萃取反應可於氫或氮氣體下執行。外部加熱萃取反應係不依靠化學反應物即產生熱。反之，外部熱源提供控制萃取反應所必需的熱。另外，當利用外部熱產生器時，熱係更均勻的整體散佈，而非如利用起燃成分時，熱是起始於小的局部區域且散佈於剩餘的化學混合物中。外部加熱萃取反應允許反應產物(例如：金屬及礦渣)更有效率地分離。此外，可更好地控制反應溫度，僅提供足夠的熱以驅動萃取反應並避免鈦產物與礦渣或反應容器反應。舉例來說，於一實施例中，化學混合物係放置於感應爐內且感應爐係設置為  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  之加熱速度。於其他實施例中，加熱



速度介於 5°C 至 15°C/min 之間。於其他實施例中，加熱速度介於 50°C 至 125°C/min 之間。當化學混合物的溫度到達 1525 至 1600°C 之間時，便引發萃取反應。當感應爐朝向最終溫度 1725°C 升溫時，萃取反應繼續，且於加熱曲線階段期間產生足夠的熱以自礦渣分離鈦產物。由於鈦產物及礦渣皆在此溫度熔融，具有低密度之礦渣浮起且「漂浮」於熔融鈦產物上。於一實施例中，溫度係自萃取反應引發後持續 10 至 20 分鐘維持於 1725°C。於某些實施例中，末溫係介於 1500 至 1800°C 且反應時間係介於 5 至 30 分鐘之間。於其他實施例中，末溫係介於 1700 至 1750°C 且反應時間係介於 12 至 18 分鐘之間。於某些實施例中，反應時間範圍將鈦產物自礦渣分離，且產生介於 85% 至 95% 產率的鈦金屬，此計算係基於含鈦精礦中鈦之總量。若末溫維持的時間低於 8 分鐘，或是若末溫低於 1650°C，萃取反應將造成較少的鈦產物/礦渣分離，因而導致較低的鈦金屬產率。若末溫高於 1800°C，或是若末溫維持的時間高於 30 分鐘，萃取反應將產生具有較高濃度污染物之鈦產物，這是由於熔融鈦產物與反應容器及礦渣反應所致。

當選擇萃取反應的化學比例與所使用化學成分之種類時，透過外部熱源可調整反應溫度，並可控制末溫的持續時間，因此在選擇上能有更多彈性。因為這樣的彈性，製程中將可有效採用範圍廣泛的原始礦石，並改善生產製程之整體效率。

第三圖至第十圖係繪示鈦萃取系統之實施例。如第三圖至第十圖所繪示，萃取鈦金屬之系統(2)包含反應容器、熱源及電源供應。

於一實施例中，熱源係為電阻式加熱元件。於另一實施例中，熱源係為具有感應發電機(31)及保護殼(30)之感應爐。感應爐可提供所需的熱以引發及維持萃取流程(200)中之化學反應，同時可快速散熱。於某些實施例中，使用感應爐具有下列優點：於短時間內將化學混合物(36)感應加熱至熱反應門檻溫度；均勻加熱所有化學混合物(36)以避免局部萃取反應並提供良好的金屬/礦渣分離；以及快速的散熱以避免透過與容器壁及礦渣的反應污染鈦產物。

於一實施例中，保護殼(30)罩住承熱坩堝(susceptor crucible)(34)及/或萃取容器(37)，而感應發電機(31)利用感應加熱線圈(33)產生感應

場，以加熱用於萃取流程(200)之化學混合物(36)。於一實施例中，承熱坩堝(34)並不直接接觸化學混合物(36)，且可由各種與感應場耦合良好的材料組成。舉例來說，耐火金屬如鉬(Mo)、鎢(W)及石墨(C)，皆為承熱坩堝(34)的良好材料。於其他實施例中，於感應爐內，萃取容器(37)含有化學混合物(36)且可由與化學混合物(36)相容或不反應的材料所構成，同時可以承受高溫(例如：鈦的熔點約 1670°C)。耐火金屬、石墨及陶瓷材料，皆可作為萃取容器(37)的材料。此外，於其他實施例中，可選擇被感應場穿透之材料作為萃取容器(37)，以使化學混合物(36)內的金屬與感應場直接耦合，藉此提供用以反應的熱。再者，於某些實施例中，由感應爐產生之磁場可有效地用來攪拌化學混合物(36)中之反應物。此外，於某些實施例中，絕緣體(35)可用來絕緣承熱坩堝(34)及/或萃取容器(37)。

舉例來說，如第三圖至第四圖所繪示，外部熱源可體現為具有保護殼(30)、感應發電機(31)及直流(DC)電源(32)之外部感應加熱器。如第五圖至第六圖所繪示，感應加熱線圈(33)環繞陶瓷絕緣圓筒(35)，並係用來加熱陶瓷絕緣圓筒(35)內的承熱坩堝(34)及萃取容器(37)。

於一實施例中，內部加熱萃取反應未利用外部熱源，且萃取流程(200)僅需要萃取容器(37)以包含如第七圖所示的化學混合物(36)。

第八圖至第九圖繪示包含化學混合物(36)在內之外部加熱萃取設備之上視圖。如第八圖至第九圖所示，化學混合物(36)係由萃取容器(37)所包含。萃取容器(37)係由承熱坩堝(34)及陶瓷絕緣套筒(35)所環繞。於某些實施例中，額外的絕緣材料(38)係配置於承熱坩堝(34)與陶瓷絕緣套筒(35)之間。陶瓷絕緣套筒(35)係由感應線圈(33)所環繞。

第十圖係第五圖至第九圖感應萃取設備之剖面圖。如第十圖所示，感應線圈(33)於承熱坩堝(34)內感應產生渦電流(electrical eddy currents)以加熱萃取容器(37)。產生於承熱坩堝(34)的熱係轉移至萃取容器(37)內的化學混合物(36)以引發及維持與萃取流程(200)有關的化學反應。於某些實施例中，承熱坩堝(34)可為金屬或石墨。舉例來說，承熱坩堝(34)可包含鉬(Mo)坩堝(34)。含有萃取容器(37)的承熱坩堝(34)及感應加熱線圈(33)可包含於保護殼(30)之內，以控制萃取流程(200)期

間的反應氣體。於某些實施例中，當鈦產物包含磁性金屬(例如：鐵)時，承熱坩堝(34)可利用鉬(Mo)以屏蔽由感應爐產生的磁場而保護化學混合物。

第十一圖為萃取容器(37)的剖面切割圖，其繪示外部加熱萃取流程(200)的產物，圖中顯示了萃取容器底部(40)、鈦產物(41)及礦渣(42)。應注意的是鈦產物(41)係於反應容器(37)之底部與礦渣(42)接合，礦渣係累積於鈦產物上方。所屬領域通常知識者將可察知，此方法可用來產生其他金屬，例如但不限於：鐵、鉻、銅、錳、矽、鋅等。各種金屬礦石可謹慎地與相匹配的還原劑、黏度控制成分及熱產生成分(若用於自加熱反應)組合為所需的混合物，以產生所欲之金屬產物。

感應爐可基於 10 KHz、50 KW 之 Ajax-Tocco 感應發電機及五匝銅線圈構成，如第五圖至第十圖所繪示。電容及電力設定係調整為可於短時間內達成所欲之溫度。承熱坩堝(34)係於線圈(33)之內，該線圈與產生渦電流的感應場耦合，該渦電流係產生熱。此熱係轉移至萃取反應容器(37)與化學混合物(36)。石墨可用來作為萃取反應容器(37)。石墨係相對地便宜，且任何附著於金屬表面的碳可以珠粒噴擊技術(bead blasted)移除，留下乾淨的金屬表面。

### 實施例 1

於本發明一實施例中，鈦產物係自如下述之含鈦礦石中萃取而得。礦石-10 之精礦係於球式研磨機中研磨至可通過 200 網目標準篩(< 74  $\mu\text{m}$ )之大小。化學混合物的製備係透過將 425 克已製備研磨的礦石-10 之精礦、230 克的鋁粉及 346 克的氟化鈣混合於缸式研磨機(jar mill)30 至 45 分鐘，以完成均勻的化學混合物(36)。此化學混合物(36)接著填入圓筒狀的石墨反應容器(深 3.63 英吋x高 5.5 英吋)(37)。含有化學混合物(36)的石墨反應容器(37)接著放置於石墨承熱坩堝(深 4.25 英吋x高 4.75 英吋)(34)，其位於 10 KHz、50 KW 之 Ajax-Tocco 感應發電機(31)的五匝銅感應線圈(33)之內，且放置於保護殼(30)之內。保護殼(30)係緊閉且以氬氣淨化過，以自系統中移除氧氣。接著設置鈍氣氣流流速為 50 標準立方英尺/小時(SCFH)，並於萃取流程(200)的剩餘流程維

持此條件。接著啟動感應發電機(31)以加熱化學混合物(36)至約 1725°C (加熱速率為 10°C/min)，且保持該溫度 15 分鐘。接著使感應爐冷卻至室溫，並將反應產物移除以準備用於分析。第十一圖繪示自實施例 1 之礦石-10 萃取的鈦產物(參見表一及表二之化學組成物)。

5

實施例 2

10

15

20

於另一實施例中，鈦金屬產物係自下述具有高鈣含量之含鈦礦石萃取而得。礦石-19 之精礦係於球式研磨機中研磨至可通過 200 網目標準篩(<74 μm)之大小。化學混合物的製備係透過將 439 克已研磨的礦石-19 之精礦、237 克的鋁粉及 358 克的氟化鈣混合於缸式研磨機(jar mill)30 分鐘，以完成均勻的化學混合物(36)。此化學混合物(36)(約 1 公斤)接著填入圓筒狀的石墨反應容器(深 3.63 英吋×高 5.5 英吋)(37)。含有化學混合物(36)的石墨反應容器(37)接著放置於石墨承熱坩堝(深 4.25 英吋×高 4.75 英吋)(34)，其位於 10 KHz、50 KW 之 Ajax-Tocoo 感應發電機(31)的五匝銅感應線圈(33)之內，且放置於保護殼(30)之內。保護殼(30)係緊閉且以氫氣淨化過，以自系統中移除氧氣。接著設置鈍氣氣流流速為 50 標準立方英尺/小時(SCFH)，並於萃取流程(200)的剩餘流程維持此條件。接著啟動感應發電機(31)。利用加熱速率 10°C/min 加熱化學混合物(36)至約 1700°C。使反應容器及化學混合物保持於該溫度 20 分鐘。接著使感應爐係冷卻至室溫，且將反應產物移除並準備用以分析。表一及表二包含礦石-19 之精礦其組成物資料以及所獲得的鈦產物。

25

表一列出各種利用萃取流程(200)來萃取鈦產物之含鈦精礦。表一包含各含鈦精礦中，各種氧化物之含量(透過 X-射線螢光儀(XRF)及能量分散 X-射線光譜儀(EDX)分析之 wt%)。如表一所示，許多用於萃取流程(200)中的精礦內所含的雜質或二氧化鈦濃度，使得該些精礦不適合使用傳統的鈦萃取方法。

表一

| XRF 資料，氧化物成分 |    |     |    |    |     |    |     |    |    |
|--------------|----|-----|----|----|-----|----|-----|----|----|
| 鈦精礦          | 二氧 | 三氧化 | 二氧 | 五氧 | 氧化鋁 | 二氧 | 二氧化 | 氧化 | 氧化 |

|              | 化鈦<br>(TiO <sub>2</sub> ) | 二鐵<br>(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 化矽<br>(SiO <sub>2</sub> ) | 化二<br>釩<br>(V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) | (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 化鋯<br>(ZrO <sub>2</sub> ) | 錳<br>(MnO <sub>2</sub> ) | 鈣<br>(CaO) | 鎂<br>(MgO) |
|--------------|---------------------------|-----------------------------------------|---------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|--------------------------|------------|------------|
| 礦石-1         | 87.96                     | 4.03                                    | 1.42                      | 0.20                                        | 0.51                              | 1.92                      | 0.16                     | 0.03       | 0.08       |
| 礦石-2         | 90.07                     | 3.64                                    | 0.84                      | 0.21                                        | 0.55                              | 0.88                      | 0.15                     | 0.03       | 0.08       |
| 礦石-3         | 84.92                     | 2.95                                    | 4.66                      | 0.21                                        | 1.16                              | 2.27                      | 0.13                     | 0.20       | 0.09       |
| 礦石-4         | 74.52                     | 13.33                                   | 2.41                      | 0.19                                        | 0.71                              | 4.46                      | 0.70                     | 0.12       | 0.11       |
| 礦石-5         | 64.05                     | 30.40                                   | 0.38                      | 0.14                                        | 1.08                              | 0.20                      | 1.39                     | 0.06       | 0.17       |
| 礦石-6         | 74.67                     | 19.06                                   | 0.64                      | 0.17                                        | 1.01                              | 0.91                      | 0.81                     | 0.09       | 0.13       |
| 礦石-7         | 62.66                     | 28.34                                   | 1.59                      | 0.14                                        | 1.09                              | 1.50                      | 1.48                     | 0.07       | 0.19       |
| 礦石-8         | 43.99                     | 45.81                                   | 5.45                      | 0.06                                        | 3.73                              | 0.90                      | 0.83                     | 0.11       | 0.21       |
| 礦石-9         | 65.55                     | 27.76                                   | 0.70                      | 0.14                                        | 1.00                              | 0.54                      | 1.41                     | 0.06       | 0.16       |
| EDX 資料，氧化物成分 |                           |                                         |                           |                                             |                                   |                           |                          |            |            |
| 鈦礦石          | TiO <sub>2</sub>          | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>          | SiO <sub>2</sub>          | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>               | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | ZrO <sub>2</sub>          | MnO <sub>2</sub>         | CaO        | MgO        |
| 礦石-10        | 97.0                      | 2.7                                     | ND                        | ND                                          | 0.3                               | ND                        | ND                       | 0.0        | ND         |
| 礦石-11        | 76.1                      | 20.2                                    | 1.0                       | ND                                          | 1.5                               | ND                        | 1.2                      | 0.1        | ND         |
| 礦石-12        | 95.7                      | 3.8                                     | 0.5                       | ND                                          | ND                                | ND                        | ND                       | 0.1        | ND         |
| 礦石-13        | 52.1                      | 24.9                                    | 11.2                      | ND                                          | 11.3                              | ND                        | ND                       | 0.4        | ND         |
| 礦石-14        | 34.4                      | 45.5                                    | 8.4                       | ND                                          | 1.0                               | ND                        | ND                       | 0.6        | 10.2       |
| 礦石-15        | 68.1                      | 28.3                                    | 0.5                       | ND                                          | 1.2                               | ND                        | 1.7                      | 0.2        | ND         |
| 礦石-16        | 53.0                      | 42.1                                    | 2.1                       | ND                                          | 1.0                               | ND                        | 1.7                      | 0.1        | ND         |
| 礦石-17        | 64.8                      | 32.3                                    | 0.6                       | ND                                          | 1.1                               | ND                        | 1.2                      | ND         | ND         |
| 礦石-18        | 60.0                      | 13.1                                    | 5.4                       | ND                                          | 0.7                               | ND                        | ND                       | 20.0       | 0.9        |
| 礦石-19        | 56.3                      | 12.5                                    | 7.7                       | ND                                          | 0.7                               | ND                        | ND                       | 20.3       | 2.6        |
| 礦石-20        | 71.8                      | ND                                      | 0.3                       | ND                                          | ND                                | ND                        | ND                       | 0.4        | 27.4       |

備註：上表中的元素資料係用於計算 EDX 分析中的等價氧化物成分。

ND-未測得

5 表二彙總了自表一的含鈦礦石中，經由萃取流程(200)獲得的鈦產物其元素分析資料。係使用感應耦合電漿(ICP)、間隙氣體融合(IGF)、及能量分散 X-射線光譜(EDX)技術，比較精礦樣本及透過萃取流程(200)所獲得之鈦產物樣本。

表二

| 元素 | 自含鈦精礦產生的鈦產物之元素資料 |       |       |       |        |        |        |
|----|------------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
|    | 礦石 -10           | 礦石 -5 | 礦石 -6 | 礦石 -8 | 礦石 -13 | 礦石 -19 | 礦石 -20 |
| 鈦  | 72.7             | 60.3  | 55.1  | 28.3  | 94.3   | 81.8   | 64.9   |
| 鋁  | 20               | 33    | 19.9  | 30.8  | 3.4    | 10.6   | 30.7   |
| 鐵  | 0.1              | ND    | 20.8  | 34.6  | ND     | ND     | 0.25   |
| 矽  | 0                | 3.7   | 0.5   | 2.9   | ND     | 2.1    | 0.2    |
| 氧  | 6                | 0.5   | 1.8   | 0.2   | 1      | 5      | 1.8    |
| 錳  | ND               | 0.3   | 0.7   | 0.6   | 0.6    | 0.4    | ND     |
| 鈮  | 0.01             | 0.5   | 0.2   | 0.9   | 0.1    | 0.1    | ND     |
| 銻  | 0.01             | 0.1   | 0.2   | 0.6   | 0.5    | ND     | ND     |
| 釩  | 0.01             | ND    | 0.1   | ND    | 0.1    | ND     | ND     |
| 鎂  | ND               | ND    | ND    | ND    | ND     | ND     | ND     |
| 其它 | 平衡               | 平衡    | 平衡    | 平衡    | 平衡     | 平衡     | 平衡     |

ND-未測得  
其它-元素之加總(例如：鈉、鎂、鉀、磷、鉻、鈣、錫、鈦、稀土元素等)

10 如表二所示，經由萃取流程(200)產生的鈦產物具有高濃度的鈦。經由萃取流程(200)產生的鈦產物雖然未必符合航太等級的鈦濃度，但已很適合應用於其他領域。舉例來說，汽車、機車、醫療設備、骨移植、手工具及裝甲鋼板(armor plating)使用的鈦產物，其中的鈦濃度可如表一所列之濃度。再者，若將這些鈦產物以冶煉流程(300)處理，則  
15 鈦產物中的鈦濃度將可提升至航太等級的水準。

### 實施例 3

第二圖所繪示者係於本發明一實施例中，經由內部加熱萃取反應(200)自含鈦礦石中萃取之鈦產物，其流程如下所述。銳鈦礦( $\text{TiO}_2$ )精礦來自 Alfa Aesar 公司(產品編號#36199)，大小係可通過 325 網目之標準篩(< 325 mesh)。化學混合物之製備係透過將 240 克銳鈦礦( $\text{TiO}_2$ )之精礦、162 克的鋁粉、106 克的亞氯酸鈉及 157 克的氟化鈣於缸式研磨機(jar mill)中混合 30 分鐘，以達成均勻的化學混合。接著將化學混合物填入大小約深 3 英吋×高 4.5 英吋的圓筒狀陶瓷反應容器中。接著將包含化學反應物的陶瓷反應容器部分埋入土製散熱器中，容器上部突出散熱器之表面約 1 英吋。將五克的過錳酸鉀( $\text{KMnO}_4$ )粉末放置於化學混合物頂部、接近中央的一個點，將約 2 毫升的甘油接著倒入過錳酸鉀上。約 20 秒後，過錳酸鉀/甘油之混合物開始燃燒，繼而引發萃取反應。容器冷卻數小時之後，將鈦產物自礦渣移除準備用於分析。第二圖係繪示於實施例三產生之鈦產物。銳鈦礦精礦分析資料的證明報告，列舉出該精礦之組成成分主要為  $\text{TiO}_2$ ，並具有非常小量(<0.001 wt%)的下列雜質：鋁、鎘、銅、鉀、鎂、鉛、釩、鈣、鉻、鐵、鋰、鈉及矽。自該銳鈦礦精礦萃取的鈦產物之 EDX 分析資料，顯示了下列成分的重量百分比：71.2%的鈦、16.1%的氧、12.1%的鋁及 0.6%的錳。

應用上若不需要高鈦濃度，於流程(200)萃取的鈦產物可進一步於流程(500)加工為最終製品。應用上若高鈦濃度是必須的，自萃取流程(200)產生的鈦產物可進一步於流程(300)中冶煉。

於本發明之一實施例中，於流程(200)萃取之鈦產物可進一步於流程(300)冶煉以移除不要的元素及/或提高鈦濃度。於另一實施例中，來自其他來源的鈦可利用冶煉流程(300)冶煉。於另一實施例中，來自其他來源的鈦可與於流程(200)中萃取的鈦產物結合，以用於冶煉流程(300)。於一實施例中，冶煉流程(300)包含來自其他來源(回收流程 400)的鈦廢料。舉例來說，於一實施例中，本發明處理具有 25%至 95%鈦含量及達 20%氧含量的鈦金屬及廢料。於另一實施例中，冶煉流程(300)能處理達 6%氧含量之鈦廢料。舉例來說，於一實施例中，可單獨使用低品位的海綿鈦做為流程(300)冶煉製程的進料，或是於流程(300)中同

時冶煉來自回收流程(400)之海綿鈦及流程(200)所獲得的鈦產物。自冶煉流程(300)產出的經冶煉之鈦產物，其鈦濃度與進料相較已有提升。例如氧、鐵、碳及矽等雜質，可於冶煉流程(300)中從鈦的進料去除之。

於本發明之一實施例中，係經由電化學冶煉方法完成流程(300)中鈦產物之冶煉。舉例來說，於一實施例中之流程(300)，係將由萃取流程(200)所獲得及/或從其他來源(流程 500)所獲得的鈦產物放置於具有陰極和陽極的反應容器中。把能夠溶解鈦離子的電解質放置於反應容器中並加熱，使鈦產物於流程(300)中進行電解冶煉製程。於本發明之一實施例中，冶煉流程(300)係於惰性氣氛下完成。於另一實施例中，冶煉流程(300)係分批完成。

於本發明之一實施例中，陽極為非消耗性的陽極。於另一實施例中，陰極與陽極之間的距離於冶煉流程(300)期間是可調整的。在陰極與陽極之間的距離可調整的條件下，當鈦離子沉積於陰極上時，可調整的距離將能防止短路(shorting-out)，於冶煉流程(300)全程中，可調整的距離也能確保陰極與陽極之間保持最佳距離。於冶煉期間(300)期間所使用的電解質可包含鹼金屬或鹼土金屬或兩者組合之鹵鹽，以產生範圍為 600°C 至 900°C 的化學熔化物。若化學熔化物溫度係高於 900°C，電解質的蒸發速率可能過高。

於本發明之一實施例中，電阻元件式加熱爐(resistive element furnace)或感應爐可用來加熱電解質。於另一實施例中，用於流程(200)中的外部加熱源，可用來加熱流程(300)中的電解質。

一般不使用感應加熱技術來加熱電化學製程，這是由於擔心磁感應場可能干擾電極之間的電場或是影響化學熔化物中的金屬成分。舉例來說，當鈦產物係源自包含鐵的含鈦礦石時，化學熔化物中的鐵離子可能被冶煉流程(300)期間所產生的磁場吸引。然而，從本發明的多個實施例中，發明人發現感應加熱可用於冶煉流程(300)而不會有顯著影響。

冶煉流程(300)可利用較低品位的鈦產物，其被認為用於傳統方法不合適是由於高濃度的氧。鈦產品會隨著每一次回收(報廢)再熔化，使得其中的氧含量增加，因而最終無法使用於需要高鈦濃度之應用上(例



如：航太工業)。於一實施例中，冶煉流程(300)可降低氧含量，而自鈦廢料或低品位的海綿鈦得到高鈦含量的產物。舉例來說，於本發明之一實施例中，冶煉流程(300)可處理之鈦產物或鈦廢料，具有重量少於20%的氧。於另一實施例中，冶煉流程(300)可處理之鈦產物或鈦廢料，具有重量少於6%的氧。

於一實施例中，冶煉流程(300)係環保且低成本的，並未利用有害的化學物質或產生溫室氣體(例如  $\text{CO}_2$ )。

冶煉流程(流程 300)完成之後，所得的經冶煉之鈦產物可進一步於流程(500)中加工為最終的鈦製品。

根據本發明之一實施例，冶煉流程(300)產生具有細微構造、樹狀型態之經冶煉的鈦產物。舉例來說，鈦產物可包含電解冶煉流程(300)中沉積於陰極的鈦晶體。第十八至第十九圖繪示具有樹狀形式(鈦羊毛)之經冶煉的鈦產物。第十八圖繪示一未經放大的數位圖，且第十九圖繪示經冶煉鈦產物的 SEM 形態圖。鈦產物的細微樹狀結構對於鈦市場是全新的，且是唯一可透過液壓及後續之燒結技術來形成近淨形(near-net shaped)部件，而不需添加黏合劑之途徑。舉例來說，於一實施例中，經冶煉之鈦產物具有至少  $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$  之表面積。於另一實施例中，經冶煉之鈦產物具有  $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$  至  $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$  之表面積。於另一實施例中，經冶煉之鈦產物具有  $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$  至  $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$  之表面積。於另一實施例中，經冶煉之鈦產物具有  $1.8 \text{ m}^2/\text{g}$  的表面積。

經冶煉之鈦產物由於尺寸小且較為脆弱，近淨形產物可壓縮處理以進一步於流程(500)中加工。舉例來說，於一實施例中，經冶煉鈦產物(鈦羊毛)的樹枝形狀可使用液壓技術壓縮，做法是將鈦羊毛置入所欲形狀的壓縮模具，接著將模具置入液壓機中並施加 30 至  $65 \text{ tons/in}^2$  之壓力。此程序可產生近淨形之鈦部件，其可視產品的應用類型進一步被燒結、做為真空電弧重熔(VAR)製程的自耗電極、熔化或進一步加工處理。第二十二圖及第二十三圖各繪示一鈦產物圓塊及鈦產物圓筒(生坯)，其係根據本發明之實施例經由萃取流程(200)及冶煉流程(300)產生樹狀鈦羊毛後，利用液壓技術成形。如第二十二圖及第二十三圖所繪示，鈦產物圓塊及圓筒係透過壓縮，將鈦羊毛成形成所欲之形狀。不

同於傳統的鈦粉末，於某些實施例中，自冶煉流程(300)產生的鈦羊毛可不經黏合劑的協助而壓縮。於其他實施例中，經壓縮的鈦羊毛可再燒結以增加它們的密度。舉例來說，生坯(未經燒結之鈦羊毛坯體)具有完全的鈦密度( $4.5 \text{ g/cm}^3$ )的 85%至 88%。以  $1220^\circ\text{C}$  至  $1350^\circ\text{C}$  燒結自萃取流程(200)及冶煉流程(300)產生的鈦羊毛生坯之後，所得之坯體密度為完全密度的 95%至 97%。第二十四圖為經壓縮、燒結及拋光的鈦圓塊。如第二十四圖所繪示，本發明提供一種自含鈦礦石萃取及冶煉鈦羊毛的方法，產生之鈦羊毛可透過壓縮及後續的燒結程序，製造出近淨形的部件。

此外，基於本發明之其他實施例中，冶煉流程(300)產生具有高表面積( $1.8 \text{ m}^2/\text{g}$ )的經冶煉鈦產物。因此，此經冶煉鈦產物可用來製作應用上需要高表面積之高表面積電極(例如：電導性電催化反應)。

第十三圖至第十七圖繪示根據本發明實施例之冶煉設備實例。如第十三圖至第十五圖所繪示，於一實施例中，冶煉設備可包含反應容器(50)、陰極(51)及陽極(52)。陽極(52)可體現為由石英或較鈦貴重之金屬(例如：鎳或鐵)製成之穿孔簍筐/容器，以容置自萃取流程(200)獲得之鈦產物及/或透過流程(400)所加入的鈦金屬(例如：低品位的鈦海綿)。陰極(51)、陽極(52)及電解質(53)係容置於反應容器(50)內，陰極(51)、陽極(52)及電解質(53)用來使得鈦產物進行電冶煉製程。

第十六圖及第十七圖繪示根據本發明實施例之冶煉設備之另一實例。如第十六圖及第十七圖所繪示，於另一實施例中，冶煉設備可包含反應容器(56)、陰極(54)及陽極(55)。陽極(55)係由鎳、鐵或較鈦貴重之金屬製成之可移動穿孔簍筐/容器，以容置自萃取流程(200)獲得之鈦產物及/或透過流程(400)所加入的鈦(例如：低品位的海綿鈦)。反應容器(56)內容置底部的陰極(54)、懸浮於陰極(54)之上的陽極(55)，以及電解質(53)，陰極(54)、陽極(55)及電解質(53)用來使得鈦產物進行電冶煉製程。陰極(54)及陽極(55)之間的距離係可調整，如此將可預防鈦離子沉積於陰極且樹狀晶生成期間，陽極與陰極之間發生短路，並且可確保冶煉流程(300)中，陰極與陽極之間保持最佳距離。舉例來說，於一實施例中，陰極(54)至陽極(55)的距離係介於 2 cm 至 4 cm 之間。

冶煉流程(300)期間所利用的電解質(53)可包含鹼金屬或鹼土金屬或兩者組合之鹵鹽，以產生介於 600°C 至 900°C 之間的熔化物。電阻元件式加熱爐或感應爐可用來加熱電解質。於本發明中，兩種爐(電阻元件式及感應式)皆可使用。於一實施例中，當利用感應爐時，係使用一鋁承熱坩堝(34)來與感應場耦合以產生熱，進而傳遞熱至電解質混合物。舉例來說，於本發明之一實施例中，流程(200)期間使用的感應爐(31)可在流程(300)期間使用。將萃取流程(200)產生之鈦產物、鈦廢料或其他欲冶煉之金屬碎片置入經穿孔的簍筐中，且透過將鉛與電源(例如：電源(32))的正極(+)端連接使其作為電路中的陽極(52)。於一實施例中，金屬箔可置於反應容器(50)內部周圍，且透過將其與電源的負極(-)端連接作為陰極(51)。於一實施例中，流程(300)期間，不純的鈦金屬係被氧化(離子化)，鈦離子遷移至陰極(51)並在該處還原而形成鈦金屬晶體或稠密的鈦層，最後成為經冶煉的鈦產物。於某些實施例中，雜質被集中(遺留)在陽極簍筐(52)或餘留於熔融之電解質(53)中。

又或者，於另一實施例中，金屬板形式的陰極(54)可平行於具備陽極簍筐(55)的反應容器底部放置，該陽極簍筐(55)係懸置於板(54)之上。在此配置之中，陰極板(54)與陽極簍筐(55)之間的距離可於整個冶煉流程(300)中垂直地移動陽極簍筐來調整，以保持最佳距離。陰極(54)係透過鉛(57)連接至電源之負極(-)端，而陽極(55)係連接至電源之正極(+)端。於一實施例中，陰極(54)至陽極(55)之距離係介於 2 cm 至 4 cm 之間。第十三圖至第十七圖繪示電解冶煉電池之實施例，但本發明不限於此，其他電解精煉電池之配置仍有可能實現。

#### 實施例 4

透過流程(200)獲得的鈦金屬產物係經由下列冶煉流程(300)來冶煉：鈦產物 160g 係放置於穿孔的 100ml 石英陽極簍筐(52)之內。具備鈦產物碎片的陽極簍筐(52)接著放置於由石英製成的反應容器(50)(體積-800ml)中央，該石英製成的反應容器係以 650g 的氯化鈉(NaCl)和氯化鉀(KCl)的鹵化金屬鹽混合物(53)填充，氯化鈉和氯化鉀重量百分比為 44:56，且以鉬(Mo)製成的金屬箔陰極(51)環繞於反應容器(50)內(參

見的十三圖及第十五圖)。鹵化金屬鹽的混合物係於接近 650°C 的溫度摻混以產生熔融鹽電解質(53)。冶煉設備係放置於保護殼(30)之內且電極係與電源(32)連接。保護殼(30)係以氫氣淨化並加熱至約 850°C。

5 電解冶煉係於 750°C 利用 1.3 伏特的外加直流電位進行。於某些實施例中，冶煉製程係以高於鹽混合物熔點 100°C 之溫度進行，以確保完全熔融，並避免鹽因汽化流失導致熔點的改變。於其它的實施例中，電位差係介於 0.5 至 2.5 伏特或介於 1.0 至 1.6 伏特之間。9 小時之後，冶煉容器(50)冷卻至室溫。平均的陰極電流密度經計算為 0.03 A/cm<sup>2</sup>。凍結的電解質鹽類係透過去離子水清洗以從冶煉鈦產物所移除。實施例 4 產生經冶煉的鈦產物(鈦羊毛)34.0g，代表理論上產率為 85%。接著將最終產物乾燥，以準備用於分析和進一步的處理。IGF 分析顯示，經冶煉的鈦產物氧含量低至 2000 ppm。

15 表三彙總了萃取流程(200)所獲得的各種鈦產物在經歷冶煉流程(300)前後之成分分析結果。如表三所示，從具有 TiO<sub>2</sub> 的含鈦精礦(例如金紅石)中所獲得的鈦金屬產物，其所包含的雜質元素於冶煉流程(300)中被去除或是大量減少。

表三

| 元素 | 含 TiO <sub>2</sub> 精礦之成分(重量百分比) |           |
|----|---------------------------------|-----------|
|    | 冶煉流程前                           | 冶煉流程後     |
| 鈦  | 77.0                            | 95.0-90.0 |
| 鋁  | 19.0-12.0                       | 10.0-5.0  |
| 氧  | 9.0-7.0                         | 0.6-0.2   |

20 於本發明之某些實施例中，冶煉流程(300)之後僅餘留的雜質為鋁，其在萃取流程(200)期間被引進做為還原劑。然而，因為現今航太及許多其它工業最常利用的鈦合金就是含鋁之合金，即 Ti-6Al-4V 合金，因此，具有鋁之鈦產物可直接於現今工業中應用。舉例來說，Ti-6Al-4V 合金含有重量百分比 90%的鈦(Ti)、6%的鋁(Al)及 4%的鈮(V)。表三的資料顯示，於某些實施例中，自冶煉流程(300)獲得的鈦產

物若加入鈮，將可用來做為基底金屬(base metal)以生產 Ti-6Al-4V 合金。

於本發明之其它實施例中，冶煉流程(300)亦可在非導電材料(例如：石英(SiO<sub>2</sub>)及礬土(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>))的表面上提供鈦塗層，其做法是將非導電材料放置於陰極(51)與陽極(52)之間。第二十圖及第二十一圖繪示於冶煉流程(300)中形成的鈦塗層。第二十圖繪示沉積於石英基板上的鈦塗層，以及第二十一圖繪示沉積於礬土管上的鈦塗層。

表四所列舉的 EDX 資料顯示從不同的流程(300)執行中，沉積於石英基板的塗層中的鈦濃度。表四中的氯濃度是由於電解質未從經冶煉之鈦產物完全清洗掉所造成。

表四

| 元素      | 樣本 1   | 樣本 2   | 樣本 3   |
|---------|--------|--------|--------|
| 矽       | 0.00   | 2.05   | 0.00   |
| 氯       | 0.03   | 1.39   | 1.33   |
| 鈦       | 99.97  | 96.56  | 98.67  |
| 總計重量百分比 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

將可理解的是上述實施例的敘述係僅以實例方式表述，並且各種不同的變異將可由本發明所有揭示而教示。因此，揭示於說明書中之說明並非意欲限制本發明之申請專利範圍，而本發明之範圍之廣度將由後述之申請專利範圍及其均等範圍所涵括。

【符號說明】

- 1：鈦產物萃取及冶煉方法
- 2：鈦金屬萃取系統
- 20：圓塊
- 21：礦渣

|    |            |
|----|------------|
|    | 30：保護殼     |
|    | 31：感應發電機   |
|    | 32：直流電源    |
|    | 33：感應加熱線圈  |
| 5  | 34：承熱坩堝    |
|    | 35：絕緣體     |
|    | 36：化學混合物   |
|    | 37：萃取反應容器  |
|    | 38：額外的絕緣材料 |
| 10 | 40：萃取容器底部  |
|    | 41：鈦產物     |
|    | 42：礦渣      |
|    | 50：反應容器    |
|    | 51：陰極      |
| 15 | 52：陽極      |
|    | 53：電解質     |
|    | 54：陰極      |
|    | 55：陽極      |
|    | 56：反應容器    |
| 20 | 57：鉛       |

## 申請專利範圍

1. 一種生產一經冶煉的鈦產物之方法，包含：

應用一熱萃取製成處理於一含鈦礦石熱以獲得一鈦產物；  
冶煉自該熱萃取所獲得的鈦產物，藉由將該鈦產物以一電  
化學分離製程處理，以創造一經冶煉之鈦產物；

其中該含鈦礦石包含 25%至 95%重量百分比的二氧化鈦  
( $\text{TiO}_2$ )及以下至少其中之一：高達 30%的鈣(Ca)、高達  
20%的鎂(Mg)、高達 20%的錳(Mn)及高達 35%的鐵(Fe)。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中所述熱萃取製成  
處理，包含：

將一包含該含鈦礦石及一還原劑之化學混合物混合，其  
中該含鈦礦石與該還原劑之比例對應於該含鈦礦石中二  
氧化鈦成分為 0.9 至 2.4；

將該化學混合物加熱以引發一萃取反應，其中該化學混  
合物係以一介於  $1^\circ\text{C}$  至  $50^\circ\text{C}/\text{min}$  之間的升溫速度加熱；  
持續 5 至 30 分鐘使該化學混合物維持於一介於  
 $1500\text{-}1800^\circ\text{C}$  之間的反應溫度；

將該化學混合物冷卻至低於  $1670^\circ\text{C}$  之溫度；以及

將該化學混合物分離成一剩餘的礦渣及一鈦產物。

3. 如申請專利範圍第 2 項所述之方法，其中該含鈦礦石包含  
(重量百分比)25%至 95%的二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )及至少一高達  
30%的鈣(Ca)、高達 20%的鎂(Mg)、高達 20%的錳(Mn)及  
高達 35%的鐵(Fe)，該鈦產物中之鈦金屬產率係介於 85%  
至 95%之重量百分比之間。

4. 如申請專利範圍第 2 項所述之方法，其中該含鈦礦石包含二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )且該還原劑包含鋁( $\text{Al}$ )。
5. 如申請專利範圍第 4 項所述之方法，其中該化學混合物中二氧化鈦：鋁之重量比係 0.9 至 2.4。
6. 如申請專利範圍第 2 項所述之方法，其中該化學混合物包含一黏度劑。
7. 如申請專利範圍第 6 項所述之方法，其中該含鈦礦石包含二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )、該還原劑包含鋁( $\text{Al}$ )，且該黏度劑包含氟化鈣( $\text{CaF}_2$ )，以及該含鈦礦石、該還原劑及該黏度劑之比例係對應於下列化學式：

$3\text{TiO}_2 + (4+x)\text{Al} + y\text{CaF}_2 \rightarrow 3\text{Ti} + x\text{Al} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + y\text{CaF}_2$ ，以及其中  $0 \leq x \leq 3$  且  $2 \leq y \leq 6$ 。

8. 如申請專利範圍第 4 項所述之方法，其中該含鈦礦石包含低於 75%重量百分比之二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )。
9. 如申請專利範圍第 4 項所述之方法，其中該含鈦礦石包含低於 50%重量百分比之二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )。
10. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該電化學分離製成處理，包含：

將該鈦產物放置於一具有一陽極、一陰極及一電解質之反應容器內；

將該反應容器加熱至一介於 600 至 900°C 之間的溫度以創造一熔融混合物，並於該陽極與該陰極之間施加一電位差以沉積鈦於該陰極上；以及



終止該電位差並使該熔融混合物冷卻以創造一經冶煉的鈦產物。

11. 如申請專利範圍第 10 項所述之方法，其中該經冶煉的鈦產物具有一似羊毛的形態(鈦羊毛)，且不添加黏合劑之下能夠被壓縮成近淨形(near-net shaped)之生坯(green compacts)。
12. 如申請專利範圍第 11 項所述之方法，其中該似羊毛的形態包含至少 98%的鈦，而所述經冶煉之鈦產物的表面積為  $1.8\text{m}^2/\text{g}$ 。
13. 如申請專利範圍第 11 項所述之方法，其中該似羊毛的形態包含 90 至 96%的鈦、4 至 9%的鋁及高達 1%的氧，而所述經冶煉之鈦產物的表面積為  $1.8\text{m}^2/\text{g}$ 。
14. 如申請專利範圍第 10 項所述之方法，其中該陽極為非消耗性的。
15. 如申請專利範圍第 10 項所述之方法，其中該電位差係介於 0.5 至 2.5 伏特之間。
16. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該含鈦礦石包含以下至少其中之一：重量百分比多於 50%的二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )、多於 1%的鈣(Ca)、多於 1%的鎂(Mg)、多於 1%的錳(Mn)及至少 1%的鐵(Fe)。
17. 如申請專利範圍第 16 項所述之方法，其中該經冶煉之鈦產物係自該鈦產物以及低品位海綿鈦(off grade titanium sponge)或廢鈦(scrap titanium)冶煉而得。

18. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該含鈦礦石包含金紅石 ( $\text{TiO}_2$ )、銳鈦礦 ( $\text{TiO}_2$ )、鈦鐵礦 ( $\text{FeTiO}_3$ ) 或鈣鈦礦 ( $\text{CaTiO}_3$ )。
19. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該電解質包含熔融鹽。
20. 如申請專利範圍第 10 項所述之方法，其中經冶煉之鈦產物包含沉積於該陰極的鈦。
21. 一種根據申請專利範圍第 2 項所萃取之鈦產物，其中所述方法利用之該含鈦礦石，包含(重量百分比)25%至 95% 的二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )及至少一高達 30%的鈣(Ca)、高達 20% 的鎂(Mg)、高達 20%的錳(Mn)及高達 35%的鐵(Fe)，所述精萃取之鈦產物包含一成份為(重量百分比)28.3 至 94.3% 的鈦、3.4 至 33%的鋁及 0.1 至 34.6%的鐵。