

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-528393

(P2016-528393A)

(43) 公表日 平成28年9月15日(2016.9.15)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 2 B 34/12 (2006.01)	C 2 2 B 34/12 1 0 2	4 K 0 0 1
C 2 2 B 5/04 (2006.01)	C 2 2 B 5/04	
C 2 2 B 1/02 (2006.01)	C 2 2 B 1/02	
C 2 2 B 3/12 (2006.01)	C 2 2 B 3/12	
C 2 2 B 5/10 (2006.01)	C 2 2 B 5/10	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2016-536364 (P2016-536364)
 (86) (22) 出願日 平成26年8月19日 (2014. 8. 19)
 (85) 翻訳文提出日 平成28年3月31日 (2016. 3. 31)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2014/051621
 (87) 国際公開番号 W02015/050637
 (87) 国際公開日 平成27年4月9日 (2015. 4. 9)
 (31) 優先権主張番号 61/867, 467
 (32) 優先日 平成25年8月19日 (2013. 8. 19)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 500189230
 ユニバーシティ・オブ・ユタ・リサーチ・
 ファウンデーション
 アメリカ合衆国ユタ州84108, ソルト
 ・レイク・シティ, アラビーン・ドライブ
 615, 스위트 310
 (74) 代理人 100089875
 弁理士 野田 茂
 (72) 発明者 ファン, ジガン ザック
 アメリカ合衆国, ユタ州 84108, ソ
 ルト レイク シティ, 스위트 310
 , アラビーン ドライブ 615

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 チタン生成物の製造

(57) 【要約】

チタン生成物を製造するための方法400を開示する。方法(400)は、TiO₂-スラグを得ること(401)、並びに、TiO₂-スラグ中の金属不純物から化学的に分離した(403)チタン生成物を直接製造する中程度の温度及び圧力にて、金属還元剤を使用して(402)、TiO₂-スラグからチタン生成物を製造すること、を含み得る。このチタン生成物は、TiH₂、及び場合によりチタン元素を含み得る。次に、チタン生成物中の不純物を浸出、精製及び分離により除去し(404)、精製されたチタン生成物を生成することができる。

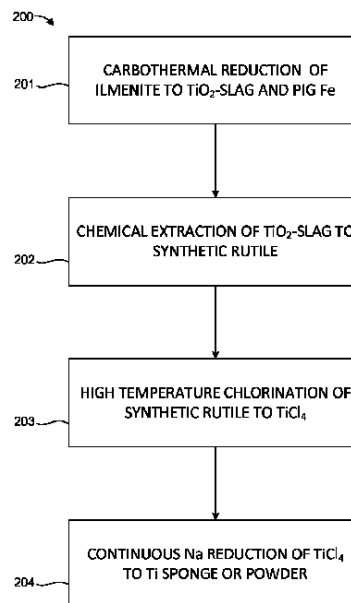


FIG. 2
Prior Art

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

チタン生成物を製造する方法であって、

TiO_2 - スラグを得ること、

水素雰囲気下、中程度の温度及び圧力にて金属還元剤を使用して、前記 TiO_2 - スラグ中の金属不純物から化学的に分離した前記チタン生成物を直接製造することにより、前記 TiO_2 - スラグから前記チタン生成物を製造し、前記チタン生成物が、 TiH_2 及び場合によりチタン元素を含み、並びに

前記チタン生成物から前記金属不純物を除去して、精製チタン生成物を生成すること、を含む方法。

10

【請求項 2】

前記チタン生成物を製造する工程が、前記 TiO_2 - スラグを前記金属還元剤により直接還元することを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記製造する工程が、前記 TiO_2 - スラグを前処理して、チタン酸ナトリウム、メタチタン酸、及び実質的に純粋な二酸化チタンの水洗した誘導体のうち少なくとも 1 つを含む中間生成物を製造すること、並びに、次に前記金属還元剤を使用して前記中間生成物を還元すること、を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記金属還元剤よりも強力な第 2 の還元剤を使用して、前記チタン生成物を、水素雰囲気下にて前記中程度の温度を超える高温にて脱酸し、粒子状チタン生成物を製造すること、前記粒子状チタン生成物を目標粒径範囲まで粗大化すること、及び、水素雰囲気下にて前記粒子状チタン生成物を冷却すること、を更に含む、請求項 3 に記載の方法。

20

【請求項 5】

前記金属還元剤が、 Mg 、 MgH_2 、及び CaH_2 のうちの少なくとも 1 つを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記金属還元剤が、 Mg 及び MgH_2 のうちの少なくとも 1 つを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記 TiO_2 - スラグを還元することが、前記 TiO_2 - スラグ、前記金属還元剤、及び塩を組み合わせることを含む、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 8】

前記塩が、単成分塩化物塩、二成分塩化物塩、及び / 又は三成分塩化物塩のうちの少なくとも 1 つを含む、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記塩が、 $MgCl_2 + NaCl$ 、 $MgCl_2 + KCl$ 、及び $MgCl_2 + CaCl_2$ のうちの少なくとも 1 つを含む、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】

前記チタン生成物から前記金属不純物を除去することが、物理的分離技術及び化学的分離技術のうちの少なくとも 1 つを利用することを含む、請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 11】

前記チタン生成物から前記金属不純物を除去することが、前記金属不純物を浸出剤及び任意のキレート剤で浸出することを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

前記精製したチタン生成物を脱水素化してチタン粉末を生成することを更に含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記精製したチタン生成物を高度に脱酸して、前記精製したチタン生成物中の残留酸素を還元することを更に含む、請求項 1 に記載の方法。

50

- 【請求項 14】
前記中程度の温度が約 400 ~ 約 900 である、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 15】
前記中程度の温度が約 700 ~ 約 1200 である、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 16】
前記圧力が約 10 ~ 約 500 kPa (約 0.1 bar ~ 約 5 bar) である、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 17】
前記圧力が約 500 kPa ~ 約 10000 kPa (約 5 bar ~ 約 100 bar) である、請求項 1 に記載の方法。 10
- 【請求項 18】
前記 TiO_2 - スラグを得ることが、イルメナイト、天然ルチル、及びリュウコキシンのうちの少なくとも 1 つを含むチタン原料を炭素熱還元することを含む、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 19】
チタン生成物を製造する方法であって、前記方法が
 TiO_2 - スラグを得ること、
前記 TiO_2 - スラグをアルカリ焙焼して前記スラグから不純物を除去し、アルカリ浸出した TiO_2 - スラグ、並びにチタン酸ナトリウム、メタチタン酸、及び純粋な二酸化チタンの水洗した誘導体、のうちの少なくとも 1 つを含む、中間生成物を製造すること、 20
 TiH_2 、及び場合によりチタン元素を含むチタン生成物を製造するための温度及び圧力にて金属還元剤を使用して、前記中間生成物を還元すること、並びに
前記チタン生成物から不純物を除去して、精製したチタン生成物を形成すること、
を含む、方法。
- 【請求項 20】
アルカリ焙焼が、
第 2 の温度にて $NaOH$ と前記 TiO_2 - スラグとを組み合わせ、 TiO_2 をチタン酸ナトリウムに転換し、かつ不純物を塩に転換すること、及び
前記チタン酸ナトリウムを水で洗浄して前記塩を除去し、チタン酸ナトリウムの誘導体を製造すること 30
を含む、請求項 19 に記載の方法。
- 【請求項 21】
前記第 2 の温度が約 450 ~ 約 650 である、請求項 20 に記載の方法。
- 【請求項 22】
アルカリ焙焼が、前記中間生成物から不純物を除去することを更に含む、請求項 20 に記載の方法。
- 【請求項 23】
前記中間生成物から不純物を除去することが、
前記アルカリ浸出した TiO_2 - スラグ、及び前記中間生成物の水洗した誘導体を HCl 溶液で分解して塩化チタン溶液を製造すること、並びに 40
前記塩化チタン溶液を第 3 の温度にて加水分解し、メタチタン酸を製造すること
を含む、請求項 19 に記載の方法。
- 【請求項 24】
前記第 3 の温度が、前記塩化チタンのほぼ沸点である、請求項 23 に記載の方法。
- 【請求項 25】
前記金属還元剤が、 Mg 、 MgH_2 、及び CaH_2 のうちの少なくとも 1 つを含む、請求項 19 に記載の方法。
- 【請求項 26】
前記 TiO_2 - スラグが、アップグレード TiO_2 - スラグを含む、請求項 23 に記載の方法。 50

【請求項 27】

前記メタチタン酸を還元することが、前記メタチタン酸、前記金属還元剤、及び塩を組み合わせることを含む、請求項 23 に記載の方法。

【請求項 28】

前記塩が、一成分塩化物塩、二成分塩化物塩及び三成分塩化物塩のうちの少なくとも 1 つを含む、請求項 27 に記載の方法。

【請求項 29】

前記チタン生成物から不純物を除去することが、前記不純物を浸出剤、及び場合によりキレート剤で浸出することを含む、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 30】

前記精製したチタン生成物を脱水素化することを更に含む、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 31】

前記精製したチタン生成物を高度に脱酸して、前記チタン生成物中の残留酸素を還元することを更に含む、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 32】

前記 TiO_2 - スラグを得ることが、イルメナイト、天然ルチル、及びリユーコキシンのうちの少なくとも 1 つを含むチタン原料を炭素熱還元することを含む、請求項 19 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本出願は、2013年8月19日に提出された米国特許仮出願第 61/867,467 号の利益を主張するものであり、その内容を参照により本明細書に援用する。

【背景技術】

【0002】

チタンは強靱で軽量であり、耐食性があり、かつ生体適合性がある。これらの性質を固有のものとして組み合わせ持つことから、チタンは数多くの潜在的な商業的用途に適した貴重な天然資源となっている。チタンは、少なくとも 1948 年より商業的に製造されており、航空宇宙産業、医療産業、及び軍事防衛産業で幅広く用いられている。例えば、アメリカ地質調査所、チタンに関する鉱物産業調査所 (Mineral Industry Surveys on titanium) は、2011 年には、延伸材及び鋳物のうちの約 67% が、商業用及び軍事宇宙航空用途で用いられていたと報告している。しかし、チタニウムの性質が有用であろう他の産業は、依然としてそのほとんどが汎用鋼に依存している。従来の方法によるチタン製造では、鋼を製造する場合と比較して費用が 20 倍超にかさむことから、鋼に対する依存度が高いことは驚くべきことではない。以下の図 1 ~ 4 を参照して示し、かつ論じる通り、この高コストのほとんどは、既知のプロセスの副次的な性質、すなわち、非常に時間がかかり、大量のエネルギーを必要とするという性質によるものである。

【0003】

図 1 は、従来チタン製造方法 100 を示す。段階 101 において、炭素熱プロセスにより、イルメナイトとも呼ばれる天然鉱物の $FeTiO_3$ を、チタニウムスラグ (TiO_2 - スラグ) 及び銑鉄に還元する。段階 102 において、化学製錬プロセスを利用して、若干の不必要な不純物を除去し、アップグレードした TiO_2 (合成ルチルとも呼ばれる) を製造する。段階 103 において、合成ルチルを高温下 (通常は 800 ~ 1000 の範囲内) で塩素により塩素化し、四塩化チタン ($TiCl_4$) を形成する。 $TiCl_4$ の処理には、周知の 2 通りの商業的プロセス (クロール法及びハンター法) が使用される。

【0004】

元々は、レンセラー工科大学の金属学者であり教授のマシュー・ハンターにより実践され開発されたハンター法 104 は、高温 (約 900) かつ高圧下で、密閉した鋼釜内で、ナトリウム元素により $TiCl_4$ を還元し、スポンジチタン及び融解塩化ナトリウムを

10

20

30

40

50

形成することを伴う。その後、ハンター法は２段階プロセスに改良された。改良されたハンター法 104 の段階 1 において、 $TiCl_4$ は、ナトリウムにより $TiCl_2$ に還元され、第 1 の反応槽から排出されて、溶融塩と共に第 2 段階の回分反応装置（炉の上、かつ不活性ガス雰囲気下）に供給され、ここで $TiCl_2$ が溶融ナトリウムと結合して、スポンジチタンへの還元が完了する。反応を完了させ、密閉釜を冷却させた後、塩酸溶液で塩を洗い流し、乾燥させた。理論上は、ハンター法 104 は非常に純粋な金属チタンを製造することができるものの、このプロセスは非効率的で時間がかかり、またコストもかさむため、多くの産業では非現実的である。

【0005】

クロール法 105 は、ハンター法 104 の代替物としてウィリヘルム・クロールにより開発された方法であり、米国特許第 2,205,854 号（1940 年 6 月 25 日に発行）に記載されている。クロール法 105 によれば、 $TiCl_4$ は、大気圧及び 800 を超える温度にて、マグネシウム金属により還元される。反応槽内では、マグネシウム還元剤と共に不活性ガスが用いられる。反応槽から運ばれた金属片は水と塩酸で処理し、塩化マグネシウム ($MgCl_2$) を除去する。クロール法では、商業用の製造プロセスへのスケールアップにほぼ 10 年が費やされたことが報告されている。

【0006】

更に最近、特に過去 20 年では、チタンを製造するのに一層経済的な方法を突き止めるべく研究が続けられている。図 2 は、このような方法のうちアームストロング法 200 として知られている方法を示している。このプロセス 200 は段階 201 から開始するものであり、段階 201 でイルメナイト鉱石が Ti -スラグ及び銑鉄に炭素熱還元され、以降、段階 202 での化学抽出、並びに段階 203 での、アップグレードした合成ルチルの $TiCl_4$ への高温塩素化が続く。段階 204 は、溶融ナトリウム (Na) 金属を使用した $TiCl_4$ の還元のための連続プロセスである。アームストロング法は、ハンター及びクロール法を上回る利点を幾つか示すものの、多くの課題が残っている。一態様において、アームストロング法では一定の微小スポンジを有する Ti 粉末が生じ、成形及び焼結等の後のプロセスが困難になる。別の態様では、溶融ナトリウムは費用のかさむ材料であり、かつ ($NaCl$ から) Na を再生するプロセスは、エネルギーを大量に消費する。更に、アームストロング法では依然として $TiCl_4$ が必要とされる。したがって、アームストロング法による恩恵は限られている。

【0007】

クロール法及びハンター法に続き、チタンを処理するのに必要な工程数を修正する方法が開発されてきた。一例として、 $FeCl_3$ ケンブリッジ法を図 3 に示す。方法 300 は段階 301 から開始するものであり、段階 301 ではイルメナイト鉱石が Ti -スラグ及び銑鉄に炭素熱還元され、以降、プロセス 302 での化学抽出が続く。段階 303 では、アップグレードした合成ルチルが $FeCl_3$ ケンブリッジ法により電解され、電気化学的に Ti スポンジ又は粉末還元される。

【0008】

2004 年 1 月にアメリカエネルギー省及びオークリッジ国立研究所 (ORNL) が発表したレポート「Summary of Emerging Titanium Cost Reduction Technologies」では、新たに 16 種のチタン還元プロセスが確認され、報告されている。相当の試行がなされ、かつ財政支援がなされたにも関わらず、かかる試行は、様々な理由から、広く採用されるに至らず、また多くの場合において商用利用に至らなかった。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

以上のように、商業的及び開発中のプロセスの両方を含む既存の技術は、概括的には 2 つのグループ：(1) $TiCl_4$ の還元を用いるプロセス、及び (2) TiO_2 の還元を用いて、チタンを間接的に製造するプロセス、に分けることができる。 $TiCl_4$ の還元

10

20

30

40

50

についての研究は、ほとんどが $TiCl_4$ 還元プロセスの最適化に焦点を当てている。それに対し、 TiO_2 の還元による研究は、ほとんどが高温での塩素化を回避することに焦点を当てている。それでもなお、いずれのグループ及び関連研究でも、依然として、以降の処理段階（同様にコストのかかる段階）に供給するアップグレードした（非常に精製された）ルチルを得るための、化学抽出プロセスを必要としている。

【0010】

上述の方法は、いずれも、金属チタンの経済的な実行可能性を十分に改善するチタン製造方法を提供しない。図4は、従来のチタン製造に伴う一般的な費用を示している。マグネシウム及びナトリウム還元処理（例えば図1のハンター法103及びクロール法104）は、総製造費用の約66%を占める。塩素化による $TiCl_4$ の形成が総製造費用の約24%を占め、残りの10%はアップグレードしたルチルの製造に起因する。したがって、金属チタンを製造するにあたって、簡略化され、必要経費の削減された方法が尚も必要とされている。

10

【課題を解決するための手段】

【0011】

本開示は、 TiO_2 - スラグから直接、チタン粉末又はスポンジ等のチタン生成物を製造する方法に関する。この方法は、 TiO_2 - スラグを得ること、並びに、中程度の温度及び圧力にて金属還元剤を使用して、 TiO_2 - スラグ中の金属不純物から化学的に分離したチタン生成物を直接製造することにより、 TiO_2 - スラグからチタン生成物を製造すること、を含むことができる。このチタン生成物は、 TiH_2 、及び場合によりチタン元素を含み得る。浸出、精製及び/又は分離工程を用い、チタン生成物から金属不純物を除去し、精製チタン生成物を形成することができる。

20

【0012】

一態様において、この方法には、 TiO_2 - スラグをアルカリ焙焼して、スラグから不純物を除去し、チタン酸ナトリウム及びメタチタン酸の誘導體等の中間体生成物を製造することを包含させることができる。別の態様では、この方法には、水素化チタン及び/又はチタン元素を含むチタン生成物を製造する温度及び圧力にて、金属還元剤を使用して、アルカリ浸出して水洗した生成物又はメタチタン酸を還元することを包含させることができる。

30

【0013】

一態様において、この方法には、 TiO_2 - スラグをアルカリ焙焼して、スラグから不純物を除去すること、及び、浸出させて実質的に純粋な二酸化チタン (TiO_2) を製造することを包含させることができる。別の態様では、この方法には、 TiH_2 及び/又はチタン元素を含むチタン生成物を製造するための温度及び圧力で、金属還元剤を使用して、二酸化チタンを還元することを包含させることができる。

【0014】

このように、以降の詳細な説明が一層理解され得るように、かつ、当技術分野へのこの貢献が一層評価され得るように、本発明の一層重要な特徴を広範に略述した。本発明の他の特徴は、添付図面及び特許請求の範囲を合わせた、以下の本発明の詳細な説明により明確となるか、又は、本発明の実施により教示され得る。

40

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】ハンター法及びクロール法による還元を含む、従来のチタン製造プロセスを示すプロセスフロー図である。

【図2】スポンジチタン又はチタン粉末の製造のためのアームストロング法を示すプロセスフロー図である。

【図3】スポンジチタン又はチタン粉末の製造のためのFCCケンブリッジ法を示すプロセスフロー図である。

【図4】従来のチタンの製造に係る一般的な費用を示す円グラフである。

【図5】本開示の実施例に従ったチタン生成物の製造方法を示す。

50

【図6】本開示の実施例に従った、マグネシウム又は水素化マグネシウム還元剤による、 TiO_2 -スラグの直接還元からの種々の反応生成物の相対量を示す。

【図7】本開示の別の実施例に従った、チタン生成物の製造方法を示すフローチャートである。

【図8】本開示の更に別の実施形態に従った、チタン生成物の製造方法を示すフローチャートである。

【図9】本開示の更に別の実施形態に従った、チタン生成物の製造方法を示すフローチャートである。

【0016】

これらの図面は本発明の種々の態様を示すために付与され、特許請求の範囲により別様で制限されない限り、寸法、材料、構造、配置、又は比率の観点から、範囲を制限することを意図するものではない。

【発明を実施するための形態】

【0017】

これらの代表的実施形態は、当業者による本発明の実施を可能にするよう十分詳細に記載されてはいるが、他の実施形態も実現され得ること、及び、本発明の趣旨及び範囲から逸脱せずとも本発明に対する種々の変更をなし得ることは理解されるべきである。したがって、本発明の実施形態についての以下の一層詳細な記載は、特許請求の範囲に記載された本発明の範囲を限定することを意図するものではないが、説明のみを目的として、かつ本発明の特色及び特徴の記載、本発明の操作の最良の形態の説明、並びに、当業者による本発明の実施を十分に可能にすることを限定せずに提示される。したがって、本発明の範囲は添付の特許請求の範囲のみによって規定される。

【0018】

定義

本発明の記載及び請求において、以下の用語を使用する。

【0019】

単数形「a」、「an」、及び「the」は、文脈で明確に別様が規定されない限り、複数への言及を含む。したがって、例えば「還元剤(a reducing agent)」への言及は、1つ以上のかかる材料への言及を含み、かつ、「行う(subjecting)」への言及は、1つ以上のかかる工程を言及する。

【0020】

特定の性質又は状況に関して本明細書で使用する場合、「実質的に」とは、ばらつきが、特定の性質又は状況から測定され得るほどに外れるようなものではなく、十分わずかなものであることを意味する。許容され得るばらつきの正確な程度は、場合によっては具体的な文脈に依存し得る。

【0021】

本明細書で使用する場合、「近接する」とは、2つの構造又は要素の近接性を意味する。特に、「近接」していると特定される要素は、接触していても、結合していてもよい。かかる要素はまた、必ずしも互いが接触する必要なく、互いに接近して(near)いても、近接して(close to)いてもよい。近接性の正確な程度は、場合によっては具体的な文脈に依存し得る。

【0022】

本明細書で使用する場合、複数の項目、構造要素、構成要素、及び/又は材料は、便宜上、共通の一覧表で示され得る。しかし、これらの一覧表は、あたかも一覧表の各要素が、別個の独自の要素として個々に認識されるように解釈されなければならない。したがって、かかる一覧表の個々の要素は、別途記載のない限り、共通の群の中でのこれらの提示のみに基づき、同じ一覧表の任意の他の要素の事実上の均等物として解釈されるべきでない。

【0023】

本明細書で使用する場合、用語「のうちの少なくとも1つ」は、「1つ以上の」の同義

10

20

30

40

50

語であると意図される。例えば、「A、B、及びCのうちの少なくとも1つ」は明示的に、Aのみ、Bのみ、Cのみ、又はそれぞれの組み合わせを含む。

【0024】

濃度、量、及び他の数値データは、範囲の形式で本明細書で提示され得る。かかる範囲の形式は単に、利便性及び簡潔性のために用いられることは理解されなければならない、かつ、範囲の限定として明示的に列挙される数値を含むだけでなく、あたかも各数値及び部分範囲が明示的に列挙されているかのように、その範囲内に包含されている個々の数値又は部分範囲全ても含むと柔軟に解釈されなければならない。例えば、約1～約4.5の数値範囲は、明示的に列挙された1～約4.5の制限を含むだけでなく、2、3、4等の個々の数値、及び1～3、2～4等の部分範囲もまた含むと解釈されなければならない。同様の原理は、「4.5未満」等の、1つの数値だけを挙げていた範囲にも適用され、これは、上で列挙した値及び範囲の全てを含むと解釈されなければならない。更に、記載される範囲の幅又は特徴に関係なく、かかる解釈を適用しなければならない。

10

【0025】

任意の方法又はプロセスクレームで列挙した任意の工程は、任意の順序で実行してよく、特許請求の範囲に提示される順序に限定されるべきでない。ミーンズ・プラス・ファンクション又はステップ・プラス・ファンクションの限定は、特定の請求項の限定に対し、以下の条件の全て：a)「～のための手段(means for)」又は「～のための工程(step for)」が明示的に列挙され、かつb)対応する機能が明示的に列挙される場合にのみ、用いられるであろう。ミーンズ・プラス・ファンクションを支える構造、材料又は動作は、本明細書における記載で明示的に列挙される。したがって、本発明の範囲は、単に本明細書で与えられる記載及び実施例ではなく、添付の特許請求の範囲及びこれらの法的均等物によってのみ決定されなければならない。

20

【0026】

図5は、TiO₂-スラグから直接実施可能な、チタン生成物の製造方法400の実施形態を示す。チタン生成物は、粉末及び/又はスポンジ形態のTiH₂及び/又はチタン元素を含み得る。方法400には、TiO₂-スラグ401を得ることを包含させることができる。土壌から抽出した天然物質、並びに/又は天然ルチル(TiO₂)、イルメナイト(FeTiO₃)、及びリュウコキシン(チタン含有鉱物の変質物)等の前処理された物質を含む種々の原料を、本発明の方法で用いてよい。かかる物質は、種々の程度のチタニアで構成されてよい。一態様において、TiO₂-スラグは、イルメナイト及び/又はリュウコキシンを含むチタン原料を炭素熱還元することにより得ることができ、炭素熱還元は反応槽内で実施可能である。具体的な条件は変更可能であるものの、一般的な目安として、かかる炭素熱還元は約1000～1600の温度に加熱することを包含し得る。これによりTiO₂-スラグが得られ、このスラグは、TiO₂に加えて、銑鉄等の他の反応生成物又は不純物を含む。一般的に、TiO₂-スラグは70～85重量%のTiO₂を含み得る。

30

【0027】

この調査で使用したスラグは、Rio Tinto QITにより提供されていたものであり、Sorelslag(登録商標)で流通している。スラグは、擬ブルッカイト構造を有する種々のチタネート化合物の固溶体である(Borowiec et al., 1998)。初相内での化合物の相対的な割合は、(FeTi₂O₅)_{0.31}(MgTi₂O₅)_{0.30}(Ti₃O₅)_{0.31}(Al₂TiO₅)_{0.06}(MnTi₂O₅)_{0.008}である。Sorelslag(登録商標)の鉱物特性についての一層詳細な説明は、Borowiecらにより提供されている。

40

【0028】

別の態様では、本願で用いられる用語Ti-スラグは、「アップグレードスラグ」又はUGSとして知られているものも含む。UGSは通常、一連の浸出プロセスにより通常のTi-スラグを精製することにより、製造される。UGSは通常、90%超がTiO₂で構成される。UGSは、「合成ルチル」と呼ばれる別の工業製品とTiO₂含有量が類似

50

している。本出願では便宜上、用語 TiO_2 - スラグは、本明細書で記載したプロセスのために、原料として使用可能な、これらの Ti が濃縮されたあらゆる鉱物を意味する。

【0029】

この方法は、金属還元剤 402 を使用して TiO_2 - スラグを還元し、 TiO_2 - スラグ 403 内の金属不純物から化学的に分離したチタン生成物を直接製造することもまた包含し得る。「化学的に分離した」とは、チタンが他の金属不純物との合金になっていないこと、又は他の金属不純物と化学的に結合していないことを示す。直接還元は、温度調節した低圧の容器内に TiO_2 - スラグを配置し、水素雰囲気にて金属還元剤と混合することにより実施することができる。温度調節は、概して、約 500 ~ 約 1200 の範囲内とすることができる。一態様において、金属還元剤は Mg 、 MgH_2 、及び / 又は CaH_2 を含む。本明細書でより詳細に記載されているが、金属還元剤は少なくとも化学量論量で、及び場合によっては Ti のモル量の最大約 6 倍まで、導入することができる。

10

【0030】

一態様において、 TiO_2 - スラグを小粒子に粉砕し、 MgH_2 又は他の還元剤と混合することができる。 TiO_2 - スラグの一次粒径は、反応速度及び / 又は反応生成物の粒径に影響を与える可能性がある。スラグ粒径は、以降の浸出プロセス（以下で論じる）中の TiH_2 の融解を回避し、また最終生成物の酸化を回避するために寸法を合わせることができる。 TiO_2 - スラグの粒径は、典型的には、0.1 マイクロメートル ~ 5000 マイクロメートル、及び多くの場合、10 ~ 100 マイクロメートルとすることができる。典型的には、水素化チタンの粒径は、元のスラグ粒径、反応温度、及び時間に依存するであろう。別の態様では、 TiO_2 - スラグを粉砕することによっても、転換率を向上させることができる。好適な粒径は様々であり得るものの、10 ~ 約 50 μm の粒径は良好な結果をもたらすことができる。

20

【0031】

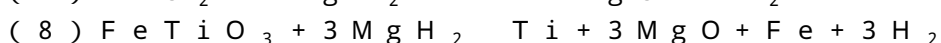
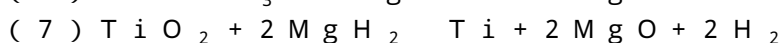
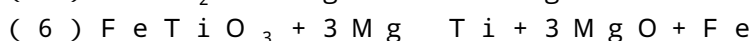
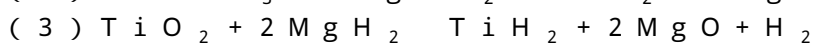
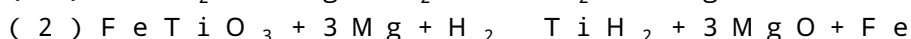
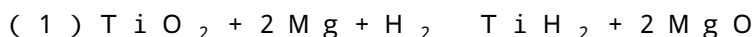
スラグは種々の酸化物化合物の固溶体とすることができ、典型的な TiO_2 - スラグにおける TiO_2 の総含有量は 78.5% であり、 FeO 、 MgO 、 SiO_2 、及び Al_2O_3 の含有量はそれぞれ、9.8%、5.6%、2.8%、及び 2.4% である。一態様において、スラグは、典型的な TiO_2 - スラグにおける含有量よりも TiO_2 含有量が多く、及び、典型的な TiO_2 - スラグよりも不純物含有量が少ない、「アップグレード」 TiO_2 - スラグを含み得る。例えば、典型的なアップグレード TiO_2 - スラグでは TiO_2 含有量が高く (94.5%)、ひいては不純物を十分低減することができ、これにより、以下で論じるプロセスの以降の工程において、エネルギー消費が低減され得る。

30

【0032】

金属又は金属水素化物還元剤による TiO_2 - スラグの直接還元において生じ得る主反応を示すために、以下に式 (1) ~ (8) を提供する。式 (1) ~ (8) において、 TiO_2 - スラグ (TiO_2 を含有する) は、水素ガスの存在下で Mg 又は MgH_2 還元剤と結合する。一実施形態では、プロセス 502 は比較的低温、例えば 400 ~ 900、又は 700 ~ 1200 で進行し、反応生成物 403 を生成する。反応生成物 403 は水素化チタンを含む [式 (1) ~ (4) を参照]。比較的高温、例えば 700 ~ 1200 では、反応生成物 403 はチタン元素を含む [式 (5) ~ (8) を参照]。

40



【0033】

上の式 (1) ~ (8) には示していないものの、当業者は、 TiO_2 - スラグが、通常

50

、 TiO_2 の他にも元素を含有することを理解している。これらのその他の金属としては、例えば鉄(Fe)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、アルミニウム(Al)、ケイ素(Si)、及びバナジウム(V)を挙げることができる。 TiO_2 -スラグは典型的には、約80%が TiO_2 であり、20%が他の金属である。したがって、反応生成物403は、典型的には、 TiH_2 又はTi金属と、種々の不純物との物理的混合物を含むであろう。図6は、Mg又は MgH_2 還元剤によるTi-スラグの直接還元から得られる種々の反応生成物の、潜在的な相対量を示す。図5に戻って参照すると、かかる不純物は一連の分離プロセス404により除去することができる。水への不溶性、及び中程度酸性溶液に対する耐性などの固有の化学的及び物理的性質のために、Tiは、1つ以上の既知の物理及び化学製錬技術、例えば磁気分離、重力分離、遠心分離、塩化アンモニウム浸出、アルカリ浸出、及び希酸浸出により不純物から分離することができる。同様に、プロセス404には、不純物からTiを分離するためのかかる既知の方法を包含させることができる。上述の物理的及び/又は化学的分離法は、概して、製錬産業及び研究団体内で十分に確立されている。したがって、本明細書にて開示したように TiO_2 -スラグを直接的に還元することで、従来的高温プロセスを用いることなく、スラグ中の他の不純物元素から化学的にTiを分離することができ、かつ、一連の化学浸出又は分離工程のうちの少なくとも1つにより、更に不純物から分離することができる。

10

20

30

40

50

【0034】

例えば水素下にて MgH_2 を使用して TiO_2 -スラグと反応させた場合、 TiH_2 が形成される。 TiH_2 を形成することで、Tiは、スラグ中の残りの化合物から化学的に分離される。Ti金属は、分離するのが困難であり得るFe等の他の元素との合金を形成し易いことから、Ti金属よりもむしろ TiH_2 を形成することが有利である。加えて、 TiH_2 は大変独特な化学的性質を有する。 TiH_2 は水不溶性であり、中程度の酸性溶液に耐性があり、かつ、スラグ中の他の不純物と比べて最小限の溶解性を有するか、又は溶解性を有しない。更に、 TiH_2 はTi金属と比較して酸素を結合しにくく、最終的な金属生成物中の酸素量を低く維持することに役立つ。 TiH_2 の水不溶性は、水による速度論的な不動態化に起因するという点に留意すべきである。これらの性質により、 TiO_2 -スラグの直接還元による生成物を連続的に浸出して他の不純物元素を除去し、 TiH_2 を分離及び精製する条件が構成される。 TiH_2 の耐化学薬品性が、他の不純物からの TiH_2 の分離を可能にするものの、 TiH_2 の粒径があまりに小さいと、例えばマイクロメートル規模未満だと、これらの溶液に可溶性となる場合がある。

【0035】

まず TiO_2 を精製し、次に精製物を還元する従来のプロセスと比較して、本開示による方法では、まず TiO_2 を還元し、 TiH_2 を形成することにより、Fe等の他の元素との化学結合からTiを化学的に単離し、次に、他の元素及び化合物を浸出することにより、この物質を精製又は分離する。このプロセスは、 TiO_2 の炭素熱塩素化、及びクロール又はハンター法による $TiCl_4$ の還元を不要にする。しかし本発明は、物質を還元剤により還元する前に、少なくとも部分的に供給物質を精製し、続いて更に浸出させて、不必要な還元副産物及び不純物を除去する手順もまた含む。

【0036】

一態様において、液化塩の使用により反応速度を向上することができるために、溶融塩を使用して、還元プロセスを促進することができる。具体的には、溶融塩は非常に高い電気伝導度を有し、還元反応中の電子移動を促進する。溶融塩はまた、還元プロセス中のMgO又はCaO等の副産物の溶解を助ける効果も有する。溶融塩の使用はまた、 TiH_2 の粒径を増加させるのに役立つ。単成分塩化物(mono-metal chloride)に加え、 $MgCl_2 + NaCl$ 、 $MgCl_2 + KCl$ 、及び $MgCl_2 + CaCl_2$ 等の二成分塩を、他の二成分塩混合物並びに三成分塩混合物と共に使用することができる。

【0037】

TiH_2 が反応生成物403中に存在する場合、所望の最終生成物に応じて、任意のプロセス405において脱水素反応により、Ti元素に速やかに転換することができる。T

TiH_2 を約 400 以上に、又は真空中もしくは H_2 の平衡圧力より低い圧力で、対応する温度に加熱することで、水素が放出されるはずである。別の実施形態において、加熱した水素雰囲気は、脱水素反応を促進するためにアルゴンにより置き換えられてもよい。反応生成物 403 が TiH_2 であるとき、 TiH_2 は、物理的及び化学的分離プロセスにより混合物中の他の元素から分離することができる。物理的及び/又は化学的分離プロセスのうちの少なくとも1つを行う前にまず、脱水素反応させることも可能である。

【0038】

図7は、本開示の別の実施例に従った、チタン生成物の製造方法500を示す。方法500は図5の方法400の変型である。方法400と同様に、方法500は、金属還元剤を使用して TiO_2 - スラグを還元し(502)、 TiO_2 - スラグの金属不純物から化学的に分離したチタン生成物を直接製造すること(503)、不純物を物理的分離及び/又は化学的分離(即ち浸出)し(504)、 Ti 及び/又は TiH_2 を製造すること(506)、並びに TiH_2 の脱水素反応(505)を含む。この場合、浸出は特に、還元したチタンスラグから不必要な不純物を除去するために用いられる。

10

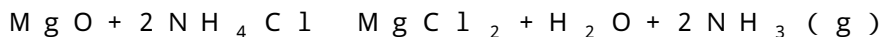
【0039】

TiH_2 は、一般的な化学試薬を使用して不純物を浸出することにより、不純物から分離することができる。マグネシウム、鉄、アルミニウム、及びシリコン酸化物等の不純物の浸出は、酸性溶液及び/又はアルカリ溶液を使用して実施することができる。還元工程の生成物である MgO を浸出及び回収することができる。選択的に金属を溶解させる典型的なマグネシウム及びカルシウム浸出プロセスでは、多くの場合有機酸が使用される。

20

【0040】

酸化マグネシウムの選択的浸出(elective leaching)化合物として、塩化アンモニウムが使用されている。この反応は以下のように想定される。



【0041】

これは、 MgO に対する浸出剤として塩化アンモニウムを使用可能であることを示す。溶液中に空気を吹き込み、脱イオン水にアンモニアを吸収させることにより、浸出中にアンモニアを上手く回収することができる。

【0042】

アルミナ及びシリカ浸出の場合、アルカリ溶液が概して用いられる。この場合でも、中間生成物が形成され得る。 MgH_2 により中間生成物を還元し、 TiH_2 を得ることができる。

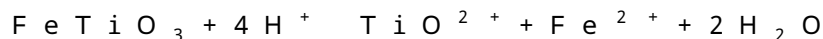
30

【0043】

種々の無機酸(塩酸及び硫酸)並びに有機酸(クエン酸及びシュウ酸)中にチタン、鉄、及び他の元素を選択的に溶解させることを伴う浸出を利用することができる。

【0044】

硫酸中では、イルメナイトは以下のように溶解可能である。



【0045】

塩酸中でも同様の反応が生じ得る。クエン酸及びシュウ酸等のカルボン酸の使用は同様の反応を促進するが、これらの化合物は金属イオンと錯体を形成してそれらの活性を低下させ、浸出を向上させる傾向にある。浸出を成功するための因子の1つには、価値のある物質、すなわち還元スラグ中の TiH_2 を溶解させずに、不純物を除去するというものがある。

40

【0046】

あるいは、他の錯化剤を使用して、浸出時間を縮めるか、又は浸出工程を1つ削減することができる。

【0047】

一実施形態では、塩化アンモニウム媒質中のクエン酸ナトリウム、続いて低濃度の水酸化ナトリウムを使用し、塩酸に浸出させる3工程の浸出プロセスを用いることができる。

50

一態様において、クエン酸ナトリウムは、リン酸ナトリウム、エチレンジアミン四酢酸、シュウ酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸、グルコン酸ナトリウム、無水エリトリトールジエチレントリアミン五酢酸、4,5-ジヒドロキシ-1,3-ベンゼンジスルホン酸二ナトリウム塩、あるいは鉄、アルミニウム、ケイ素、及び/若しくはマグネシウムと錯体を形成する他の化合物、又はそれらの化合物の組み合わせ等の錯化剤により置き換えることができる。別の態様では、塩化アンモニウム媒質中のクエン酸ナトリウムを使用する浸出プロセスは、希塩酸溶液中での浸出プロセスにより置き換えることが可能である。

【0048】

別の実施形態において、塩化アンモニウム媒質中の低濃度のリン酸水素ナトリウムを使用し、低濃度の塩酸に浸出させる2工程の浸出プロセスを用いることができる。

10

【0049】

別の実施形態において、希塩酸溶液が消費される際に連続的にHClを補充することを用いて、MgOを浸出することができる。

【0050】

FeO、Al₂O₃、及びSiO₂を含む酸化物の大部分は全て、MgH₂を使用する直接還元プロセス中に、TiO₂と共に還元することができる。Fe₂Ti、TiAl、及びTi₅Si₃等の金属間化合物が、熱力学的分析に基づいて形成されてよい。Fe等の任意の残留金属又は金属酸化物化合物は、HCl等の比較的薄い無機酸を使用して溶解することができる。混合物中の残留MgOもまた、希塩酸溶液により溶解することができる。塩酸は、マグネシウム生成プロセス中に生成した塩素から回収することができる。塩素を燃焼器中で水素と化合させ、HClを生成することができる。得られた塩酸は浸出プロセスで必要に応じて、及び残留固体に再利用することができる。

20

【0051】

図8は、本開示の更に別の実施例に従った、チタン生成物の製造方法600を示す。一態様において、方法600は残留酸素含有量が少ないチタン生成物を製造することができる。方法600は、図5の方法400の別の変型である。方法400と同様に、方法600は、金属還元剤を使用してTiO₂-スラグを還元し(602)、TiO₂-スラグの金属不純物から化学的に分離したチタン生成物を直接製造すること(603)、不純物を物理的分離及び/又は化学的分離し(即ち浸出)(604)、Ti及び/又はTiH₂を製造すること(606a)、並びにTiH₂の脱水素反応(605)を含む。浸出工程(604a)は、典型的には、MgO及び他の不純物の除去のために弱酸を使用することで、達成することができる。好適な弱酸の非限定例としては、希塩酸-HNO₃溶液、酢酸、塩化アンモニウム等を挙げることができる。しかしこの場合、Ti生成物及び/又はTiH₂生成物(606a)はまた、CaH₂により高度に脱酸され(607)、Ti生成物及び/又はTiH₂生成物(606b)における残留酸素含有量は最小限になる。浸出工程(604a)で使用したもの等の弱酸を使用する、追加の浸出工程(604b)を用いて、CaO及び任意の他の不純物を除去し、精製チタン生成物(606c)を形成することができる。

30

【0052】

浸出プロセスによる還元生成物中の不純物の除去の後では、チタン又は水素化チタン粉末は、比較的高い酸素含有量を有し得る。次いで、比較的高温にてCaH₂を使用することにより、チタン又は水素化チタン粉末を高度に脱酸し、酸素含有量の低いチタン又は水素化チタン粉末を得ることができる。残留酸素は、MgH₂による還元生成物中に存在してよい。酸素(O)はチタンに対する溶解度が高い。Tiでは、溶解度は最大33.3原子%である(14.3重量%)。これは、Ti合金の機械的特性に対して弊害となる。0.35重量%の酸素でも、Ti生成物の機械的特性、特に延性に著しく害をなす可能性がある。商業的に純粋な(CP)チタン(グレード1)に関しては、酸素量を0.2重量%未満とする必要がある。したがって、粉末中の酸素量を最小限にすることができる。熱力学的観点から、高温でMgを使用して、Ti中の酸素を最小限にするには、600で約1.5%以下とする制限がある。加えて、チタンの脱酸における最大の推進力は、チ

40

50

タン中の酸素原子の拡散である（酸素量が33.3原子%/14.3重量%未満の場合）。チタンの脱酸が約900℃超で行われる場合、チタンは稠密六方（hcp）結晶構造から体心立方（bcc）結晶構造に変態する。後者の構造では、酸素の拡散は相対的により活発になる。チタンの変態点に到達する前は、酸素の拡散速度は低いが、変態点を超える高温にてbcc構造に変態した後は、原子の移動は、変態前の100倍超生じる。したがって、更なる高温還元工程を実施してよい。

【0053】

Caは、酸素を高温下にてほぼ2%から0.2%未満へと更に抑えるための1つの選択肢である。一態様において、CaH₂を還元剤として使用してよい。CaH₂は、Tiの酸素含有量を0.2%未満にまで抑えることが可能であり、これは、いわゆる金属水素化物還元（MHR）プロセスで示されている。報告によると、CPチタンはロシアで、以下の通り、水素化カルシウムによる還元により二酸化チタンから製造されている。

10

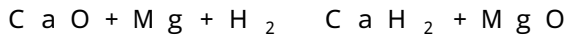


【0054】

反応は、1100～1200℃の温度範囲で実施される。

【0055】

1954年にピーター・アレクサンダーにより特許取得されたように、CaOは水素雰囲気下にてMgと反応し、CaH₂を形成することができるため、CaOはCaH₂の代替物である。



20

これは、約530℃で生じ、DSC分析により確認されている。

【0056】

CaH₂還元プロセスにおいて、マグネシウム又は水素化マグネシウム還元プロセスから得た水素化チタン（又はチタン）粉末をCaH₂又はCaH₂/CaCl₂と混合し、マグネシウム又は水素化マグネシウム還元プロセスの温度よりも高い温度まで加熱し、十分な時間保持して、チタン又は水素化チタン粉末中の残留酸素含量を低減可能である。CaH₂還元プロセスによる生成物中の、未反応のCaH₂、CaCl₂、及び生成したCaOを、次に洗浄し、残留酸素が最小限のチタン又は水素化チタン粉末を得ることができる。

【0057】

30

MgH₂及びCaH₂による還元の組み合わせは2工程の還元プロセスである。この2工程の還元プロセスは2つの点で、MgH₂又はCaH₂のいずれかによる1工程の還元よりも有利である。1) MgH₂による第1工程の還元の温度は、Tiの不純物元素との合金化の可能性を最小化するのに十分低く（例えば400～900℃）、2) CaH₂を使用して、還元の第2の工程として物質を更に脱酸することにより、CaH₂を使用する1工程の還元と比較して、過剰量のカルシウムを使用する必要なく、酸素含有量を確実に最小化する。

【0058】

40

本発明の別の態様において、TiH₂の粒径を増加させて、最終生成物における酸素含有量を最小化するために、高温プロセスが設計される。Ti又はTiH₂粉末の酸素含有量は、これらの比表面積、即ち粒径に非常に依存している。還元の反応速度を増加させるために、より小さな粒径を有することが望ましい。酸素を最小限にするために、より大きな粒径を有することもまた望ましい。したがって、プロセスはMgH₂還元が、比較的低温にて、比較的小さな粒径（50マイクロメートル未満）により実施されるように設計される。次に、CaH₂による高温での脱酸素の最中に、粒子を粗大化し、酸素含有量が低く粒径が30マイクロメートル超のTiH₂生成物を得るように、熱サイクルが設計される。高温粗大化は、CaH₂を使用する還元のための熱サイクルと一体化されている。典型的には、高温での脱酸素は約700～約1200℃の温度で実施可能であるが、脱酸素及び粗大化を促進する任意の温度を使用可能である。

【0059】

50

図9は、本開示の更に別の実施例に従った、チタン生成物の製造方法700を示す。方法700は図5の方法400の変型である。方法400と同様に、方法700は、金属還元剤を使用して TiO_2 金属を還元し(709)、 TiO_2 -スラグの金属不純物から化学的に分離したチタン生成物を直接製造すること(710)、不純物を物理的分離及び/又は化学的分離(即ち浸出)し(711)、 Ti 及び/又は TiH_2 を製造すること(712)、並びに TiH_2 の脱水素反応により、チタン粉末生成物を製造すること(713)を含む。しかしこの場合、 TiO_2 -スラグを還元する代わりに、 TiO_2 -スラグ又はアップグレード TiO_2 -スラグのアルカリ焙焼より得た、より純粋な TiO_2 を還元する。したがって、一態様において、直接還元プロセス(709)を行う前に、 TiO_2 -スラグ又はアップグレード TiO_2 -スラグを、アルカリ焙焼プロセス(701)により精製することができる。

10

【0060】

方法700の更に別の代替方法において、純粋な TiO_2 を使用する代わりに、 TiO_2 -スラグ又はアップグレード TiO_2 -スラグのアルカリ焙焼及び以降の浸出工程からの中間生成物を還元する。中間生成物はアルカリ浸出して水洗した生成物を含み、これはチタン酸ナトリウム誘導体、及びメタチタン酸(H_2TiO_3)である。

【0061】

アルカリ焙焼プロセスは、 TiO_2 -スラグ又はアップグレード TiO_2 -スラグの $NaOH$ 焙焼(701)を含むことができる。例えば、 TiO_2 -スラグ(又はアップグレード TiO_2 -スラグ)と $NaOH$ の混合物を約450~650まで加熱して、しばらくの間当該温度にて保持し、スラグ中の TiO_2 の、チタン酸ナトリウムへの完全な変換、並びにスラグ中の Si 及び Al 等の主要な不純物の、可溶性塩への変換を可能にすることができる。アルカリ焙焼プロセス(701)はまた、焙焼した固体を水で洗浄し(702)、チタン含有固体を得ること(703)を含む。例えば、焙焼した生成物を水で洗浄し、未反応の $NaOH$ 及び不純物を有する可溶塩を除去して、固体のメタチタン酸を得ることができる。更に、アルカリ焙焼プロセスは HCl による分解(704)、続いて加水分解(705)により、塩化チタン溶液を調製することを含むことができる。例えば、 $NaOH$ で焙焼して水洗した生成物を HCl 溶液により分解して塩化チタン溶液を得ることができ、次にこれを沸点の温度で加水分解し、更に純粋なメタチタン酸を得ることができる(707)。この非常に精製されたメタチタン酸に、次に、直接還元プロセス709を行い、水素化チタン又はチタン粉末を製造することができる。したがって、一態様では、アルカリ焙焼プロセスは、直接還元プロセスを行う前に、更に一層精製した TiO_2 原料を得るための分解及び加水分解工程を含む。

20

30

【0062】

加えて、加水分解工程(705)の後に、か焼工程(706)を続けることができる。この工程中に、加水分解した生成物、即ちメタチタン酸が、純粋な TiO_2 に変換される。得られたアップグレード TiO_2 -スラグを次に、還元プロセス(708)で直接還元することができる。還元後、水素化チタン及び多くの場合純粋なチタンを含むチタン生成物は、 MgO 及び他の不純物もまた含む(710)。これらの不純物は、前述の浸出工程711により除去することができる。得られた精製チタン生成物(712)を、脱水素反応工程(713)により更に処理し、上記のものと同様の方法でチタン粉末を製造することができる。

40

【実施例】

【0063】

本発明に従った方法の実施可能性は、以下の実施例により確認及び例示される。

【0064】

実施例1：本研究で使用したスラグはRio Tinto QITより提供され、Sorrels lag(登録商標)の商品名で販売されている。スラグの組成は上で論じている。水素貯蔵等級の水素化マグネシウムをAlfa Aesarより購入した。酸化を防ぐために、 MgH_2 及びスラグをグローブボックス内不活性雰囲気下で混合した。化学量論

50

量の125%の MgH_2 を使用して、確実に反応を完了させた。この混合物を、ステンレス鋼ジャー内でステンレス鋼ボールを使用して、SPEXミルで4時間粉碎した。次に、粉碎した混合物をマグネシアるつぼの中に入れ、酸化を防ぐために、200%過剰の MgH_2 の層を、混合物層の上に配置した。 Mg の蒸発を最小限にするために、モリブデンキャップを、るつぼを覆うように配置した。

【0065】

るつぼを管状炉の中に配置して、加熱プログラムの開始前に少なくとも30分間 Ar 、及び30分間 H_2 ガスでフラッシングした。100kPa(1bar)圧の安定した H_2 ガス流を維持しつつ、20 /分の速度で炉を550 °Cまで加熱し、550 °Cで48時間保持した。冷却時には、るつぼを水素雰囲気下で保持した。るつぼを炉から外し、粉末の上層を注意深く取り除いた。粉末の底層はXRDを使用して分析した。Phillips 1140回折計(CuK α)でX線回折を実施し、X'Pert High Score Plusソフトウェアを使用してパターンを分析した。

10

【0066】

水素化物 - MgO 混合物を、超高純度のアルゴン雰囲気下の管状炉内で500 °Cまで加熱して2時間保持し、サンプルを脱水素化した。サンプルを冷却して取り出し、XRDで再分析した。 Ti のピークがすぐに出現する。このことは、スラグは、マグネシウム還元プロセスを介する商業的プロセスにより現在用いられているものより大幅に低い温度にてチタンに転換可能であることを示す。

20

【0067】

実施例2：本研究で利用したアップグレード Ti -スラグ(UGS)はRio Tinto QITにより提供されていたものであり、 TiO_2 を94.5%を含み、主な不純物は Fe (1.0%)、 SiO_2 (1.8%)、 MgO (0.7%)、 MgO (0.7%)及び Al_2O_3 (0.5%)である。UGSを粉碎して篩い分けし、25~45 μm の粒径を有するスラグを得た。水素貯蔵等級の水素化マグネシウム(MgH_2)はAlfa Aesarから購入した。 MgH_2 、特定のサイズのスラグ、及び $MgCl_2$ 塩を、酸化を防ぐためにグローブボックス内、不活性雰囲気下で混合した。化学量論量の140%の MgH_2 を使用して、確実に反応を完了させた。 $MgCl_2$ に対するスラグの質量比は1:0.5とした。混合物は少なくとも30分間ローラーで伸ばし、確実に均一に混合した。次に、前記混合物をMoホイルで覆ったInconelるつぼの中に入れ、 Mg の蒸発を最小限にするために、るつぼを覆うようにマグネシアキャップを配置した。

30

【0068】

るつぼを管状炉の中に配置し、加熱プログラムの開始前に高純度の Ar で少なくとも30分、次いで高純度の H_2 ガスで30分間パージした。100kPa(1bar)圧の安定した H_2 ガス流下にて、炉を10 /分の速度で750 °Cまで加熱し、750 °Cで6時間維持した。炉を H_2 雰囲気にて室温に放冷し、次に、 H_2 ガスを止めて Ar で10分間パージした後、るつぼを取り出した。

【0069】

還元した粉末を希塩酸溶液で浸出させ、水溶性塩を除去し、 MgO を製造した。浸出媒質のpH値を1.0以上に調節した。70 °Cで1時間、攪拌しながら浸出させた後、スラリーを遠心分離により分離した。そして、残留固体を高純度の水で3回洗浄し、60 °Cで完全に乾燥させた。

40

【0070】

固体をXRD、SEM及びICP-OESで分析した。XRDの結果、固体の主相は水素化チタンであり、少量の Ti 金属が $TiH_{1.924}$ と共存していたことが確認された。SEMにより測定した形態は、得られた $TiH_{1.924}$ 粒子が比較的大きな粒径を有することを示し、その表面は多孔質構造を示した。ICPにより分析した固体の化学組成により、チタンの総含有量が、反応前の56.7%(UGSにおける)から、還元の結果85.45%まで増加したことが実証された。

【0071】

50

実施例 3：還元前にシリカ及びアルミナ不純物を除去するために、水酸化ナトリウムを使用して UGS を焙焼した。焙焼の際の、UGS に対する NaOH の質量比は 1.5 : 1 とし、焙焼温度は 550℃、及び焙焼時間は 1 時間とした。チタン酸ナトリウムがこの前処理で形成され、同時に、水溶性ケイ酸ナトリウム及びアルミン酸ナトリウムも同様に形成された。焙焼した固体を水で洗浄して過剰の NaOH、Si 及び Al 不純物を浸出させ、また、チタネートと化合した NaOH を遊離させ、チタン酸ナトリウムの誘導体である洗浄生成物を形成した。200 g/L を超えるように浸出物中の NaOH 濃度を調整することで、UGS 中に存在する 80% を超えるシリカ及びアルミナを除去することができる。

【0072】

このように製造したメタチタン酸を、実施例 2 の方法と同様の方法で、MgH₂ 及び KCl - MgCl₂ の共晶塩と混合した。化学量論量の 125% の MgH₂ を使用した。混合粉末を 10 / 分の速度で加熱し、550℃ で 12 時間維持した。冷却時には、るつぼを水素雰囲気下で維持した。Ar でパージした後、るつぼを炉から外した。

【0073】

還元固体を希酸溶液で浸出させて洗浄し、乾燥させて実施例 2 と同様の方法で分析した。XRD パターンでも、残留した主相が水素化チタン (TiH_{1.924}) であることが確認された。TiH_{1.924} の粒径は、実施例 1 で得たものよりも大幅に小さく、これは最終の水素化チタン粒径は、Ti を有する未加工の物質の最初の粒径に大いに影響を受けることを示した。

【0074】

実施例 4：還元用に比較的純粋な TiO₂ を得るために、UGS の NaOH 焙焼、及び塩化チタンの加水分解による精製を設計した。焙焼及び水洗条件は、実施例 4 のものと同様にした。このようにして製造した水酸化チタンを HCl 溶液により分解して塩化チタン溶液を得、次いでこれを加水分解手順にかけて純粋なメタチタン酸を得た。HCl 溶液の濃度は 18% とした。加水分解は溶液の沸点付近の温度で生じ、6 時間続いた。

【0075】

得た水酸化チタンを、実施例 2 の方法と同様の方法で、MgH₂ 及び KCl - MgCl₂ 共晶塩と混合した。化学量論量の 150% の MgH₂ を使用した。混合粉末を 10 / 分の速度で加熱し、500℃ で 6 時間維持した。冷却時には、るつぼを水素雰囲気下で維持した。Ar でパージした後、るつぼを炉から外した。

【0076】

還元固体を希酸溶液で浸出させて洗浄し、乾燥させて実施例 2 と同様の方法で分析した。XRD パターンにより、残留した主相もまた、水素化チタン (TiH_{1.924}) であったことが確認された。

【0077】

実施例 5：25 ~ 45 μm の粒径を有するアップグレード TiO₂ - スラグを、750℃ にてマグネシウム / 水素化マグネシウムにより 6 時間かけて還元した。次に、生成物を酸で浸出させて、真空炉中で乾燥させた。次に、酸化を防ぐために還元生成物をグローブボックス内、不活性雰囲気下で CaH₂ 及び CaCl₂ と混合した。化学量論量の 150% の CaH₂ を使用して、確実に脱酸を完了させた。50 質量% の CaCl₂ を融剤として使用した。次に、混合物質を 1000℃ まで加熱して、水素雰囲気にて 6 時間保持した。加熱及び冷却速度は共に、10 / 分である。有限の酸素含有量を有する - Ti が、脱水素化した 1 工程還元サンプル内で検出された一方で、脱水素化した CaH₂ 還元サンプル内では、酸素成分 (oxygen content) を含まない - Ti のみが検出され、CaH₂ による高温での更なる還元、又は脱酸素化は効果的であることを示している。更に、高温処理及びその温度での等温保持を使用して、粒子を粗大化した。1000℃ にて 6 時間処理することで、平均粒径を 35 μm より大きく増大することができる。200 マイクロメートルまでの粒径を得た。等温保持時間を増加することで、更に粒径を増大することができる。

10

20

30

40

50

【0078】

実施例6：不純物を除去するための、3つの固有の浸出経路を試験した。

【0079】

一実施形態では、1Mの NH_4Cl 、1Mのクエン酸ナトリウム、1Mの NaOH 及び0.6Mの HCl を70℃で4時間、浸出液として使用した。主な目的が最も多い不純物である MgO を除去することである浸出は、1Mの塩化アンモニウムと1Mのクエン酸ナトリウムとを混合することから始まる。これに1Mの水酸化ナトリウム及び0.6Mの塩酸が続き、残留酸化物を除去する役割を果たす。これは3工程のプロセスであり、不純物の大部分を上手に除去することができる。結果として、最終生成物はチタンを98.4%含有することを示し、チタンは水素化チタンの形態となっていると推定される。

10

【0080】

別の実施形態において、1Mの NH_4Cl 、1Mのリン酸水素ナトリウム及び0.6Mの HCl を70℃にて4時間、浸出液として使用した。

【0081】

第2の浸出経路はわずか2工程のプロセスである。これは1Mの塩化アンモニウムとリン酸ナトリウムとの混合から始まり、この混合により、 MgO と他の酸化物の複合物がもたらされる。この工程には、0.6Mの塩酸を用いる第2フェーズが続き、この第2フェーズは、複合体化した酸化物を酸性溶液中に抽出することを意図している。この2工程プロセスでは、ほとんど全ての不純物を上手に除去して、最終生成物として純度98.4%のチタンを得ることができ、このチタンは、水素化チタン形態であると推定される。

20

【0082】

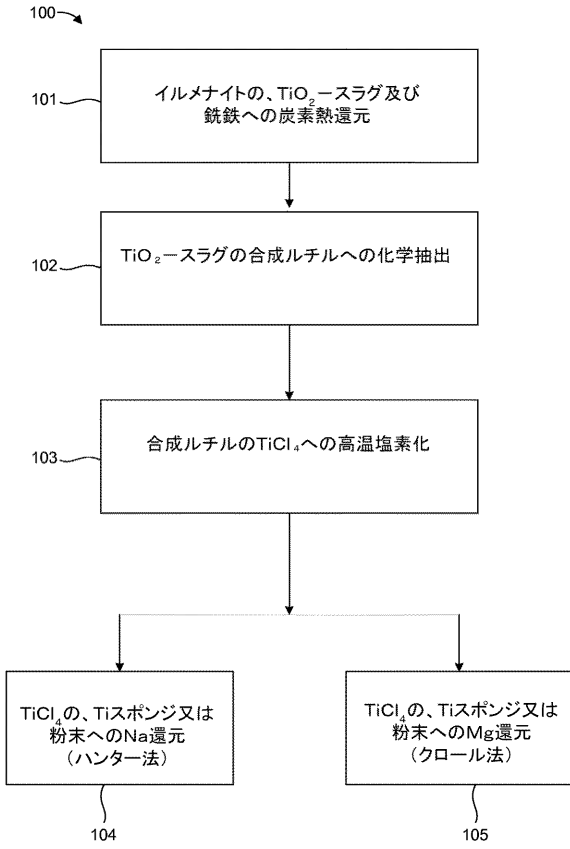
更に他の実施形態では、別の浸出経路は希塩酸溶液を使用するものである。塩酸溶液は、 TiH_2 粒子を溶解しないように希釈される。しかし、 HCl は MgO と反応し、溶液中に分離する。 HCl を連続して添加することで、 TiH_2 を溶解させることなく MgO を浸出させることができる。

【0083】

前述の詳細な説明は、特定の代表的実施形態に関する本発明について記載している。しかし、添付の特許請求の範囲に記述されている本発明の範囲を逸脱することなく、種々の修正及び変更を行うことができることが理解されるであろう。詳細の説明及び添付図面は限定的なものではなく、単に例示的なものとしてみなされなければならない。かかる全ての修正又は変更は、たとえあったとしても、本明細書で記載及び説明した、本発明の範囲内に収まると意図されている。

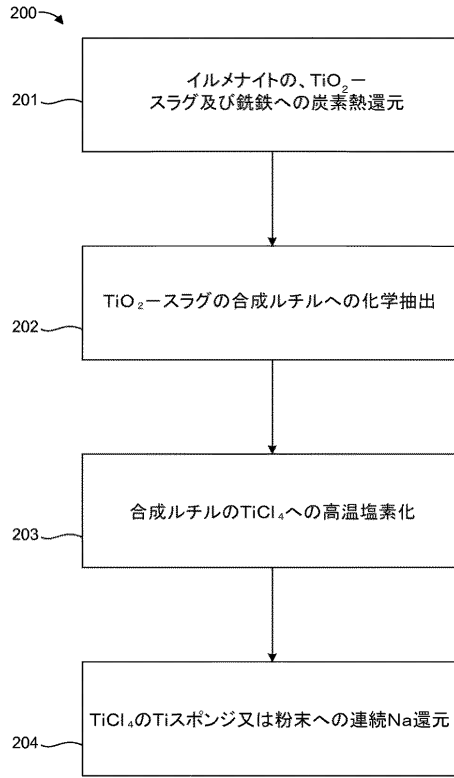
30

【 図 1 】



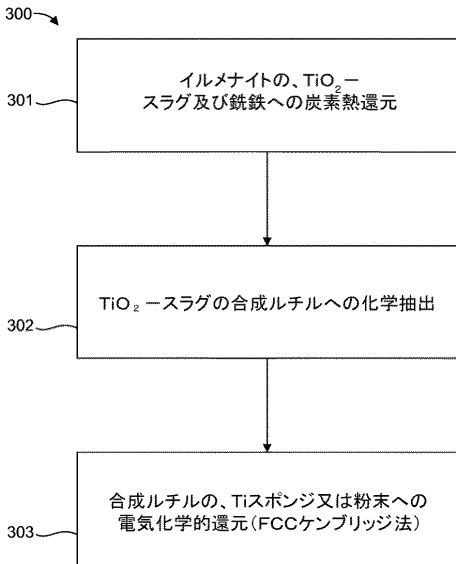
先行技術

【 図 2 】



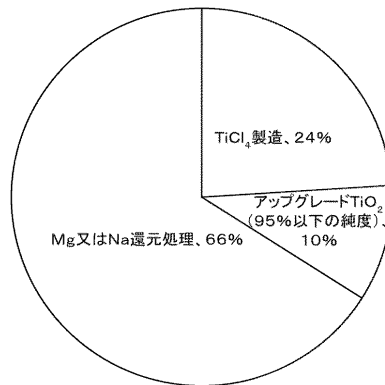
先行技術

【 図 3 】

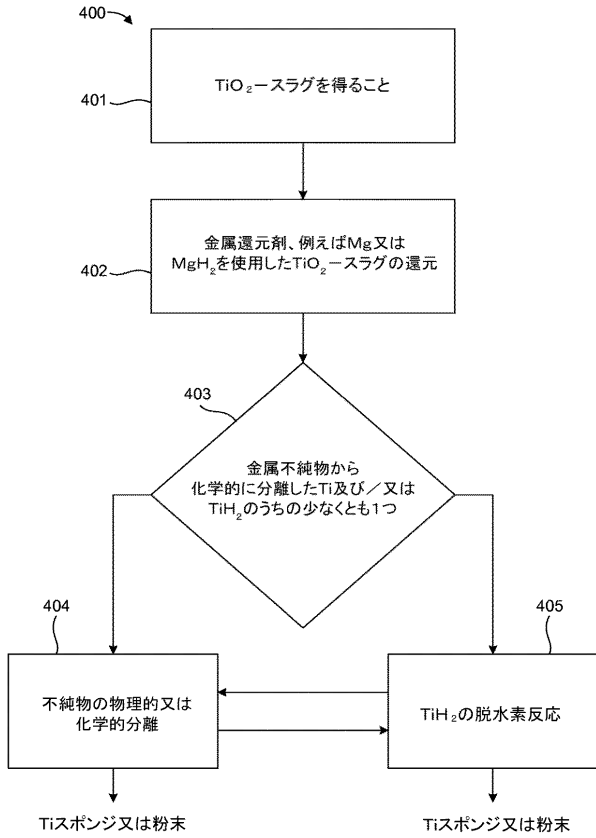


先行技術

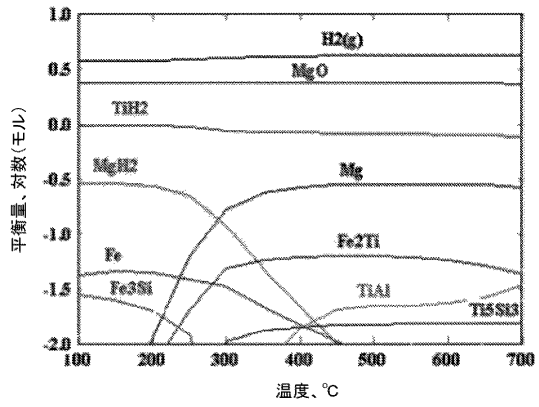
【 図 4 】



【 図 5 】

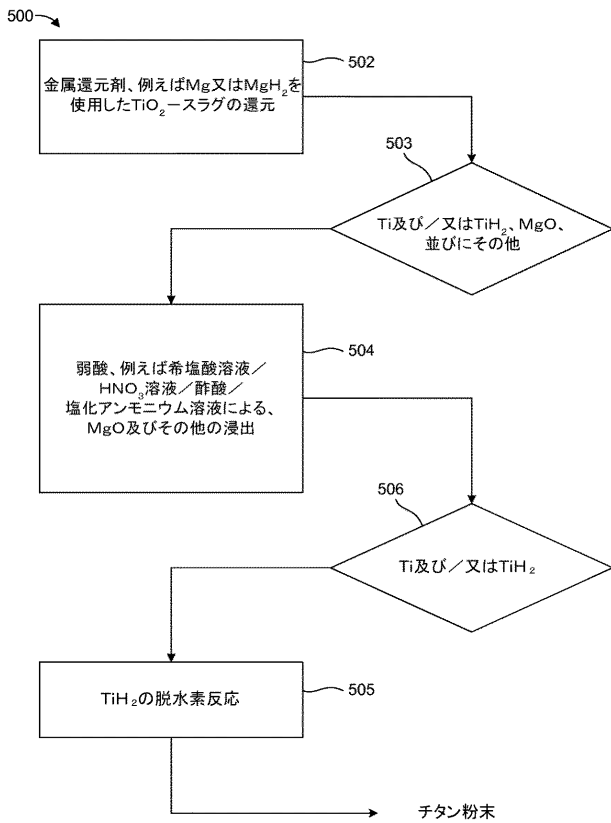


【 図 6 】

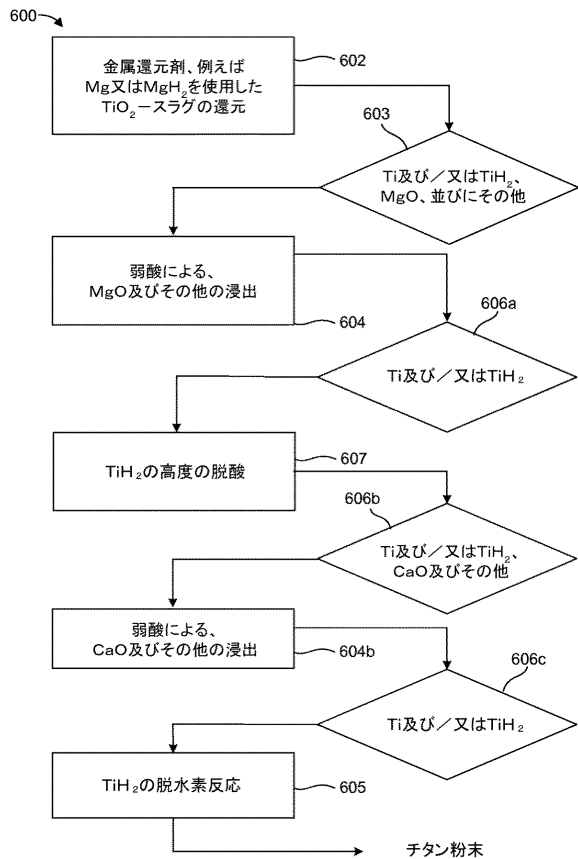


異なる温度下、H2雰囲気にてMg(又はMgH2)と反応した、Ti-スラグの種々の反応生成物の、HSCを用いる熱力学分析による相対量

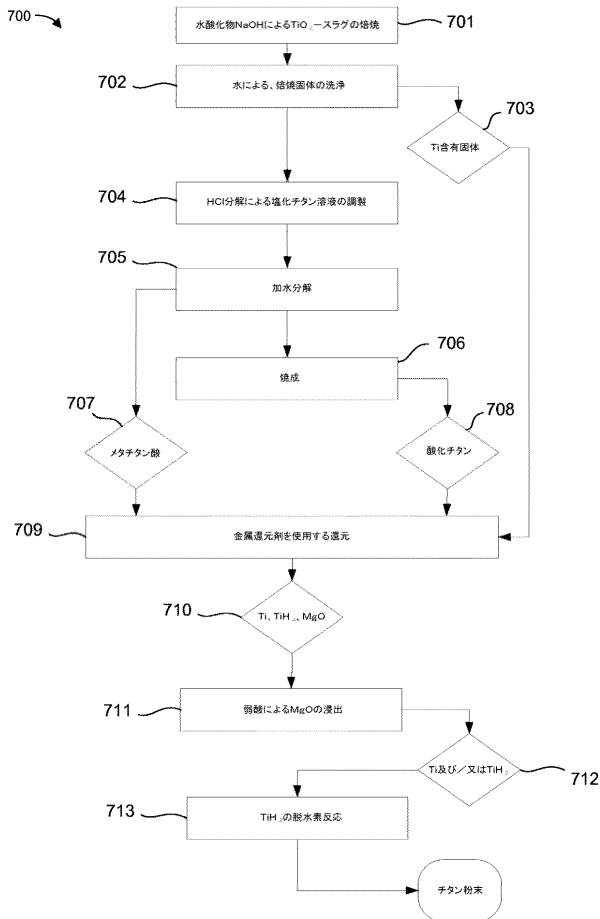
【 図 7 】



【 図 8 】



【図9】



【手続補正書】

【提出日】平成28年4月19日(2016.4.19)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

チタン生成物を製造する方法であって、

TiO_2 -スラグを得ること、

水素雰囲気下、中程度の温度及び圧力にて金属還元剤を使用して、前記 TiO_2 -スラグ中の金属不純物から化学的に分離した前記チタン生成物を直接製造することにより、前記 TiO_2 -スラグから前記チタン生成物を製造し、前記チタン生成物が、 TiH_2 及び場合によりチタン元素を含み、並びに

前記チタン生成物から前記金属不純物を除去して、精製チタン生成物を生成すること、を含む方法。

【請求項2】

前記チタン生成物を製造する工程が、前記 TiO_2 -スラグを前記金属還元剤により直接還元することを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記製造工程が、前記 TiO_2 -スラグを前処理して、チタン酸ナトリウム、メタチタン酸、及び実質的に純粋な二酸化チタンの水洗した誘導体のうち少なくとも1つを含む中間生成物を製造すること、並びに、次に前記金属還元剤を使用して前記中間生成物を還元すること、を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

前記金属還元剤よりも強力な第2の還元剤を使用して、前記チタン生成物を、水素雰囲気下にて前記中程度の温度を超える高温にて脱酸し、粒子状チタン生成物を製造すること、前記粒子状チタン生成物を目標粒径範囲まで粗大化すること、及び、水素雰囲気下にて前記粒子状チタン生成物を冷却すること、を更に含む、請求項3に記載の方法。

【請求項 5】

前記金属還元剤が、 Mg 、 MgH_2 、及び CaH_2 のうちの少なくとも1つを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 6】

前記 TiO_2 -スラグを還元することが、前記 TiO_2 -スラグ、前記金属還元剤、並びに単成分塩化物塩、二成分塩化物塩、及び三成分塩化物塩のうちの少なくとも1つを含む塩を組み合わせることを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 7】

前記チタン生成物から前記金属不純物を除去することが、前記金属不純物を浸出剤及び任意のキレート剤により浸出することを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 8】

前記精製したチタン生成物を脱水素化してチタン粉末を生成することを更に含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 9】

前記精製したチタン生成物を高度に脱酸して、前記精製したチタン生成物中の残留酸素を還元することを更に含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 10】

前記中程度の温度が $400 \sim 900$ 、又は $700 \sim 1200$ である、請求項1に記載の方法。

【請求項 11】

前記圧力が、 $10 \text{ kPa} \sim 500 \text{ kPa}$ (0.1 パール ~ 5 パール)、又は $500 \text{ kPa} \sim 10000 \text{ kPa}$ (5 パール ~ 100 パール)である、請求項1に記載の方法。

【請求項 12】

前記 TiO_2 -スラグを得ることが、イルメナイト、天然ルチル、及びリュウコキシンのうちの少なくとも1つを含むチタン原料を炭素熱還元することを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 13】

チタン生成物を製造する方法であって、前記方法が

TiO_2 -スラグを得ること、

前記 TiO_2 -スラグをアルカリ焙焼して前記スラグから不純物を除去し、アルカリ浸出した TiO_2 -スラグ、並びにチタン酸ナトリウム、メタチタン酸、及び純粋な二酸化チタンの水洗した誘導体、のうちの少なくとも1つを含む中間生成物を製造すること、

TiH_2 、及び場合によりチタン元素を含むチタン生成物を製造するための温度及び圧力にて金属還元剤を使用して、前記中間生成物を還元すること、並びに

前記チタン生成物から不純物を除去して、精製したチタン生成物を形成すること、を含む、方法。

【請求項 14】

アルカリ焙焼が、

第2の温度にて $NaOH$ を TiO_2 -スラグと組み合わせて、 TiO_2 をチタン酸ナトリウムに転換し、かつ不純物を塩に転換すること、及び

前記チタン酸ナトリウムを水で洗浄して前記塩を除去し、チタン酸ナトリウムの誘導体を製造すること

を含む、請求項13に記載の方法。

【請求項 15】

アルカリ焙焼が、

前記アルカリ浸出した TiO_2 - スラグ、及び前記中間生成物の水洗誘導体を HCl 溶液で分解して塩化チタン溶液を製造すること、並びに

前記塩化チタン溶液を第3の温度にて加水分解し、メタチタン酸を製造すること、により前記中間生成物から不純物を除去することを更に含み、前記第3の温度が、場合により前記塩化チタンの沸点である、請求項13に記載の方法。

【請求項16】

前記金属還元剤が、 Mg 、 MgH_2 、及び CaH_2 のうちの少なくとも1つを含む、請求項13に記載の方法。

【請求項17】

前記 TiO_2 - スラグが、アップグレード TiO_2 - スラグを含む、請求項13に記載の方法。

【請求項18】

前記メタチタン酸を還元することが、前記メタチタン酸、前記金属還元剤、及び塩を組み合わせることを含み、前記塩が、場合により、一成分塩化物塩、二成分塩化物塩及び三成分塩化物塩のうちの少なくとも1つを含む、請求項13に記載の方法。

【請求項19】

前記精製したチタン生成物を脱水素化することを更に含む、請求項13に記載の方法。

【請求項20】

前記精製したチタン生成物を高度に脱酸して、前記チタン生成物中の残留酸素を還元することを更に含む、請求項13に記載の方法。

【請求項21】

前記 TiO_2 - スラグを得ることが、イルメナイト、天然ルチル、及びリュウコキシンのうちの少なくとも1つを含むチタン原料を炭素熱還元することを含み、請求項13に記載の方法。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 14/51621

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - C01G 23/00 , C22B 34/12 (2015.01) CPC - C01G 23/00, C22B 34/12, C22B 34/1263 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC	
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC - C01G 23/00 , C22B 34/12 (2015.01) CPC - C01G 23/00, C22B 34/12, C22B 34/1263 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched USPC - 144/669, 75/612, 75/330, 423/608 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Google Patent (US, EP, WIPO); Dialog Proquest (NPL); Google Scholar (NPL); Patbase (KR, JP, CN, CA, AU, FR, GB, DE, EP, US, WIPO); Search terms: titanium, titanium dioxide, TiO2, titania, rutile, metal*, reduc*, magnesium, Mg, MgH2, magnesium hydride, CaH2, calcium hydride, titanium hydride, titanium dihydride, hydrogen, gas, H2	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages - Relevant to claim No.
Y	US 2006/0174727 A1 (BICK et al.) 10 August 2006 (10.08.2006); entire document, especially para [0001], [0005], [0010]-[0017]. 1-32
Y	US 2008/0145687 A1 (PRETORIUS) 19 June 2008 (19.06.2008); entire document, especially para [0001], [0012], [0019], [0020], [0028]-[0032], [0084]-[0086], [0088]. 1-18
Y	WO 2013/100963 A1 (FANG et al.) 04 July 2013 (04.07.2013); entire document, especially para [0001], [0007], [0008], [0010], [0022], [0025]-[0028], [0030], [0031], [0033], [0034], [0048], [0063]. 3-4, 19-32
Y	WO 2007/097823 A2 (WITHERS et al.) 30 August 2007 (30.08.2007); entire document, especially p 1, ln 3-5; p 6, ln 17-22; p 8, ln 2-4. 9, 18, 27, 28, 32
Y	US 2006/0011273 A1 (ZHANG et al.) 19 January 2006 (19.01.2006); entire document, especially para [0016], [0021], [0025], [0035], [0037], [0046], [0101], [0102]. 13, 31
Y	US 2010/0061925 A1 (LEE et al.) 11 March 2010 (11.03.2010); entire document, especially para [0001], [0015]. 16, 17
Y	WO 2011/106804 A1 (VAN VUUREN et al.) 01 September 2011 (01.09.2011); entire document, especially p 1, ln 5, 9-14; p 4, ln 16-20; p 5, ln 1-17; p 6, ln 9-11, 24-25; p 8, ln 17-19. 4
A	Magnesium [online]. 2015 [retrieved on 2015-16-02]. Retrieved from the Internet. <URL: http://en.wikipedia.org/wiki/Magnesium >. 4
A	Calcium [online]. 2015 [retrieved on 2015-16-02]. Retrieved from the Internet. <URL: http://en.wikipedia.org/wiki/Calcium >. 4
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>	
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 11 February 2015 (11.02.2015)	Date of mailing of the international search report 11 MAR 2015
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201	Authorized officer: Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG

(72) 発明者 ファン, ペン
アメリカ合衆国, ユタ州 84108, ソルト レイク シティ, スイート 310, アラピーン
ドライブ 615

(72) 発明者 ミドルマス, スコット
アメリカ合衆国, ユタ州 84108, ソルト レイク シティ, スイート 310, アラピーン
ドライブ 615

(72) 発明者 グオ, ジュン
アメリカ合衆国, ユタ州 84108, ソルト レイク シティ, スイート 310, アラピーン
ドライブ 615

(72) 発明者 ジャン, イン
アメリカ合衆国, ユタ州 84108, ソルト レイク シティ, スイート 310, アラピーン
ドライブ 615

(72) 発明者 フリー, ミッシェル
アメリカ合衆国, ユタ州 84108, ソルト レイク シティ, スイート 310, アラピーン
ドライブ 615

(72) 発明者 サスヤパラン, アマーチャンド
アメリカ合衆国, ユタ州 84108, ソルト レイク シティ, スイート 310, アラピーン
ドライブ 615

(72) 発明者 シア, ヤン
アメリカ合衆国, ユタ州 84108, ソルト レイク シティ, スイート 310, アラピーン
ドライブ 615

Fターム(参考) 4K001 AA27 BA02 CA06 CA11 DA02 DA14 DB08 HA02 HA07 HA12