



(12) SØKNAD

(19) NO

(21) 20130800

(13) A1

NORGE

(51) Int Cl.

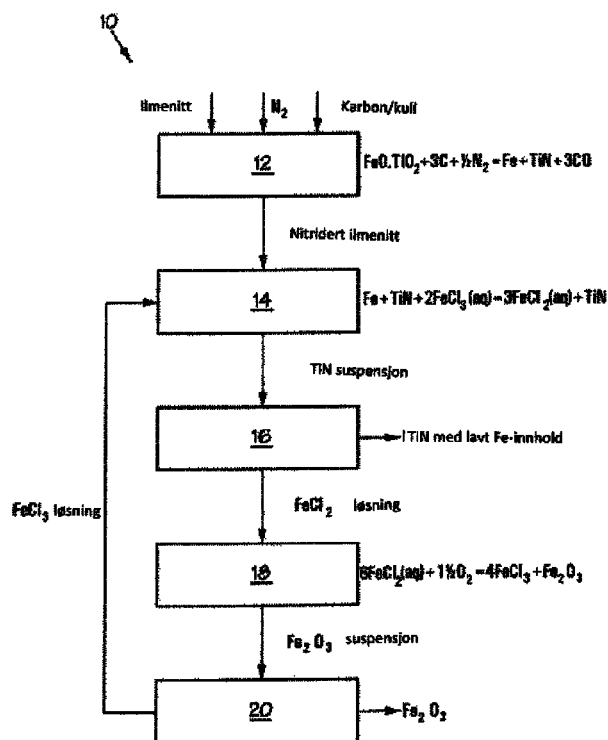
C22B 34/12 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20130800	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2011.11.24 PCT/IB2011/055275
(22)	Inng.dag	2013.06.07	(85)	Videreføringsdag	2013.06.07
(24)	Løpedag	2011.11.24	(30)	Prioritet	2010.12.13, ZA, 2010/08970
(41)	Alm.tilgj	2013.06.07			
(73)	Innehaver	CSIR, CSIR Campus, Lynnwood Road, ZA-0002 PRETORIA, Sør-Afrika			
(72)	Oppfinner	David Steyn Van Vuuren, 274 Albert Street, Waterkloof, ZA-0181 PRETORIA, Sør-Afrika Jaco Johannes Swanepoel, 1 Lucky Bean Crescent Unit 15, Casablanca Moreleta Park, ZA-0181 PRETORIA, Sør-Afrika			
(74)	Fullmektig	Zacco Norway AS, Postboks 2003 Vika, 0125 OSLO, Norge			

(54) **Benevnelse** Oppgradering av titanholdig materiale
(57) **Sammendrag**

En fremgangsmåte for oppgradering av et titanholdig materiale innebærer nitridering og reduksjon av et titanholdig materiale som innebefatter TiO_2 og Fe-oksider i nærvær av nitrogen og karbon for å omdanne TiO_2 til TiN og for å redusere det meste av Fe-oksider til Fe er beskrevet. Fe oksideres i preferanse for TiN for å danne et oppgradert TiN-holdig materiale med lavt Fe-innhold.



OPPGRADERING AV TITANHOLDIG MATERIALE

Foreliggende oppfinnelse vedrører oppgraderingen av titanholdig materiale. Spesielt vedrører oppfinnelsen en fremgangsmåte for oppgradering av titanholdig materiale.

5

Konvensjonelle prosesser, og spesielt konvensjonelle, kommersielle prosesser for fremstilling av TiCl_4 anvender titanholdige råmaterialer med et høyt innhold av TiO_2 . TiO_2 omsettes med klor i en høytemperatur-kloreringsinnretning (omkring 900°C) for å fremstille TiCl_4 , som anvendes kommersielt i stor skala for for å fremstille TiO_2 pigment eller titanmetall. Uheldigvis reagerer klor ikke-selektivt ved høye temperaturer, idet klor forbrukes ved andre bestanddeler av de titanholdige råmaterialene.

10

En fremgangsmåte for oppgradering av titanholdige materialer, så som ilmenitt, til en form som forbruker mindre klor eller produserer mindre kloridavfall fra forurensninger i de titanholdige råmaterialene og som kan fremstille TiCl_4 i et prosesstrinn gjennomført ved en lavere temperatur, ville være ønskelig. Det ville også være en fordel dersom en slik fremgangsmåte er mer økonomisk og kan oppgradere titanholdige materialer av lavere kvalitet, så om titanholdig slagg av lavere kvalitet.

15

20

Ifølge oppfinnelsen tilveiebringes en fremgangsmåte for oppgradering av et titanholdig materiale, hvor fremgangsmåten omfatter

nitridering og redusering av et titanholdig materiale som innbefatter TiO_2 og Fe-oksider i nærvær av nitrogen og karbon for å omdanne TiO_2 til TiN og redusere det meste av Fe-oksiden til Fe;

25

oksidering av Fe i nærvær av TiN for å danne Fe^{2+} ioner; og fjerning av Fe^{2+} ionene for å fremstille et oppgradert TiN-holdig materiale med lavt Fe-innhold.

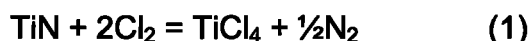
30

Typisk er det oppgraderte TiN-holdige materialet med lavt Fe-innhold en blanding av TiO , TiN og TiC .

Et flertall av Fe-oksider, f.eks. Fe^{2+} og Fe^{3+} vil følgelig være til stede i det titanholdige materialet. Fe-oksiden i det titanholdige materialet blir følgelig karbotermisk redusert til Fe, mens TiO_2 i det titanholdige materialet blir nitridert til TiN. Fordelaktig er TiN mer

reaktivt enn TiO_2 , og klor, i motsetning til med Fe, reagerer selektivt med TiN ved langt lavere temperaturer enn med TiO_2 , for eksempel ca. 170°C - 250°C , for å danne TiCl_4 , i det vesentlige uten avfallsklorider, bortsett fra at FeCl_2 og/eller FeCl_3 dannes.

- 5 Fremgangsmåten kan følgelig innbefatte klorering av det oppgraderte TiN-holdige materialet med lavt Fe-innhold for derved å omdanne TiN deri til TiCl_4 . Den kjemiske reaksjonen som er involvert er i samsvar med ligning (1):



10

Dersom ikke i det vesentlig alt av Fe, som Fe^{2+} ioner, er fjernet for å tilveiebringe det TiN-holdige materialet med lavt Fe-innhold, vil klorering av TiN høyst føre til at litt klor forbrukes av jern, og derved på fordelaktig måte forbedre økonomien av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen

15

Kloreringen av TiN er selektiv med hensyn til bulken av forurensninger som kan finnes i det TiN-holdige materialet med lavt Fe-innhold, så som SiO_2 , CaO , Al_2O_3 og MgO . Disse forbindelsene reagerer ikke med klor ved de lave temperaturene, dvs. omkring 170°C - 250°C , hvor TiN reagerer med klor (Cl_2).

20

Nitridering og redusering av titanholdig materiale, som innbefatter TiO_2 og Fe-oksider, i nærvær av karbon og nitrogen for å omdanne TiO_2 til TiN, og å redusere Fe-oksider til Fe, kan bevirkes ved en hvilken som helst fremgangsmåte kjent for fagmannen, så som fremgangsmåten beskrevet i US 6,629,838. Typisk anvendes en stor nitrideringsovn for å bevirke nitrideringen og reduksjonen, idet det fremstilles et karbonitridert mellomprodukt som omfatter TiN og Fe. Som det vil erkjennes er en kilde for nitrogen påkrevet for dette fremgangsmåtetrekket. Dersom et luftseparasjonsanlegg eller -innretning er til stede for å produsere oksygen for nedstrømsprosessering, kan fordelaktig nitrogen fra luftseparasjonsanlegget anvendes for nitrideringsformål. Den

25

30 kjemiske reaksjonen for nitrideringen av TiO_2 er som følger, dvs. reaksjon (2):



Når TiO_2 imidlertid hovedsakelig er til stede som $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$, som i tilfellet ilmenitt, som er det hyppigst forekommende kommersielle materialet som i dag anvendes for ekstraksjon av titanverdier, kan følgelig $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ nitrideres karbotermisk for å tilveiebringe TiN og metallisk Fe og ett eller flere karbonoksider (dvs. CO og/eller CO_2).

- 5 Nitriderings- og reduksjonsreaksjonen for $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ kan i forenklet form beskrives som følger, dvs. reaksjon (3):

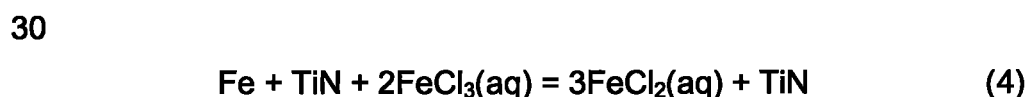


- 10 I en mer kompleks form kan nitriderings- og reduksjonsreaksjonen for $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ for eksempel beskrives ved den eksempelvis reaksjonen (3a):



- 15 Oksidering av Fe i preferanse for TiN for å danne Fe^{2+} ioner kan følgelig innbefatte omsetning av et karbonitridert mellomprodukt som omfatter TiN og Fe med et oksiderende anion for å omdanne Fe til Fe^{2+} . Typisk er det oksiderende anionet i formen av en vandig saltoppløsning.
- 20 Den vandige saltoppløsningen kan være en kloridoppløsning, fortrinnsvis en FeCl_3 oppløsning. Fordelaktig har både FeCl_3 og FeCl_2 en høy løselighet i vann. Det skal imidlertid erkjennes at det finnes andre salter, for eksempel nitrater, som også er egnede for anvendelse i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen. For en effektiv og økonomisk prosess må jern(III)ionene være i form av et vannløselig salt og det
- 25 tilsvarende jern(II)saltet må også være vannløselig, for å tillate utlutning av jern(II)saltet fra det karbonitriderte mellomproduktet.

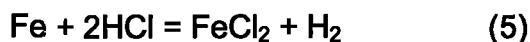
Når FeCl_3 anvendes som den vandige saltløsningen beskriver den følgende reaksjonen, dvs. reaksjon (4), oksidasjonen av Fe i preferanse for TiN for å danne Fe^{2+} ioner:



Denne reaksjonen kan hensiktsmessig utføres ved omgivelsestemperatur, men høyere temperaturer, opp til kokepunktet for jern(III)kloridoppløsningen, fremmer

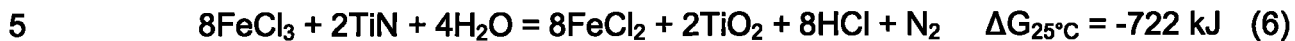
reaksjonsraten mellom Fe^{3+} ionene og Fe og øker også løseligheten av både jern(III)klorid og jern(II)klorid.

Under nitridering og reduksjon av det titanholdige materialet blir fortrinnsvis alt av Fe-
 5 oksidene redusert til metallisk jern og ikke bare til den toverdige formen. Dette er typisk
 tilfellet i ethvert tilfelle ved de sterkt reduserende betingelsene ved omkring 1300°C
 anvendt for å nitridere TiO_2 for å fremstille TiN. Typisk er jernet i formen av små
 partikler som er omhyggelig blandet med små TiN-partikler som er sintret sammen med
 en gjenværende del av det titanholdige materialet, dvs. et karbonitridert mellomprodukt
 10 som omfatter TiN og Fe. Dette tillater på fordelaktig måte ekstraksjon av jernet som
 Fe^{2+} ved anvendelse av FeCl_3 (jern(III)klorid) i henhold til reaksjon (4) ovenfor, i stedet
 for å anvende saltsyre. Ikke noe hydrogen dannes derved, i motsetning til tilfellet med
 ekstraksjon ved hjelp av saltsyre i henhold til reaksjonen (5):



derved unngås farene ved hydrogendannelse og problemer forårsaket ved skumming.
 Videre er reaksjonen av FeCl_3 rask sammenlignet med prosesser hvor FeO utlutes med
 HCl, derved gjøres det mulig å anvende kortere oppholdstider og mindre reaktorer. I
 20 tillegg krever oksidasjonen av vandig jern(II)klorid ved hjelp av oksygen, dvs. luft, for å
 regenerere FeCl_3 langt mindre energi. Jern(II)kloridet (FeCl_2) kan fordelaktig oksideres
 (for det formål å resirkulere Fe^{3+} og for formålene med fjerning av et jernoksid-
 biprodukt) i en separat reaktor til en reaktor hvori Fe oksideres for å danne Fe^{2+} ioner,
 derved tilveiebringes bedre separasjon av jern fra TiN og det tilveiebringes mulighet til å
 25 velge driftsbetingelser for å stimulere veksten av store jernoksidkrystaller, hvilket er
 fordelaktig for den etterfølgende anvendelsen eller avhendingen av jernoksidene. Det vil
 også erkjennes at når HCl anvendes for å utlute jernspecies fra TiN, må det tas
 forholdsregler for å holde på og skrubbe HCl damper. Derimot er damptrykket av HCl
 over jern(III)kloridoppløsninger (FeCl_3 oppløsninger) størrelsesordener lavere enn over
 30 HCl oppløsninger, derved tillates en langt mer forenklet mekanisk konstruksjon av et
 anlegg som anvender fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

Overraskende er TiN bemerkelsesverdig resistent mot angrep ved FeCl₃. Oppfinnerne har overraskende funnet at, selv om det er en stor endring i Gibbs fri energi for reaksjonen, dvs. reaksjon (6):



10 og selv om man ville vente at de svært fine TiN-partiklene dannet ved karbonitridering av titanholdig materiale, så som ilmenitt, skulle være meget reaktive som et resultat av deres høye overflate til volum forhold, er oksidasjonen av fine jernpartikler i nitridert ilmenitt ved hjelp av vandige jern(III)ioner (Fe³⁺) i henhold til reaksjon (4) ovenfor, langt raskere enn oksidasjonen av TiN-partikler ved hjelp av Fe³⁺ ionene i henhold til reaksjon (6) ovenfor. Fordelaktig kan metallisk jern i nitridert titanholdig materiale, så som ilmenitt, følgelig omdannes til Fe²⁺ioner og utlutes fra TiN, med en vandig oppløsning av et egnet Fe³⁺ holdig salt.

15

Fjernelse av Fe²⁺ ionene for å fremstille et oppgradert TiN-holdig materiale med lavt Fe-innhold omfatter typisk separasjon av Fe²⁺-oppløsning fra det uomsatte karbonitriderte mellomproduktet for å fremstille det TiN-holdige materialet med lavt Fe-innhold og en Fe²⁺-oppløsning. Separasjonen kan bevirkes ved et fysisk separasjonstrinn, for eksempel filtrering, sedimentering eller sentrifugering. Om påkrevet eller ønskelig kan fremgangsmåten omfatte vasking av det TiN-holdige materialet med lavt Fe-innhold med et vandig fluid. Fortrinnsvis blir det TiN-holdige materialet med lavt Fe-innhold tørket for det kloreres.

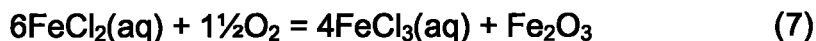
20

25 Som angitt ovenfor kan fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen innbefatte trinnet med regenerering av Fe³⁺-ioner fra FeCl₂(aq) oppnådd ved utlutningen av det karbonitriderte mellomproduktet med FeCl₃(aq).

30

Typisk blir bare en del (f.eks. ca. totredjedeler) av FeCl₂ omdannet til Fe³⁺-ioner, idet resten er i form av et biprodukt av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen inneholdende jern i en ikke-kloridform. De regenererte Fe³⁺-ionene kan resirkuleres for å oksidere Fe i preferanse for TiN for å danne Fe²⁺-ioner.

Regenerering av Fe^{3+} -ionene kan innbefatte oksidering av FeCl_2 med oksygen (typisk luft ved omkring 1 til 2 bar(g) og 90°C), for eksempel i henhold til reaksjoner (7) og (8):



Avhengig av reaksjonsbetingelser kan Fe_3O_4 også utfelles.

10 Regerenerering av Fe^{3+} -ionene kan isteden innbefatte den elektrokjemiske oksidasjonen av FeCl_2 i en celle for å fremstille FeCl_3 ved anoden av cellen og elektrolytisk jern ved katoden av cellen. De elektrokjemiske reaksjonene for å regenerere jern(III)klorid til elektrowin jern er som følger; dvs. reaksjoner (9), (10) og (11):



20 Det titanholdige materialet kan være ilmenitt, som angitt ovenfor. Isteden kan det være et lav-kvalitetsslagg, for eksempel et lav-kvalitetsslagg som det som produseres ved Highveld Steel and Vanadium Corporation i Sør-Afrika eller ved New Zealand Steel i New Zealand, inneholdende 30% TiO_2 og 5% Fe. Det titanholdige materialet kan også være et sulfat-kvalitetsslagg for eksempel fremstilt ved Exxaro Limited og Richards Bay Minerals, begge i Sør-Afrika, som inneholder omkring 80% TiO_2 og 10% FeO.

25 Oppfinnelsen vil nå bli beskrevet, som eksempel, med henvisning til de ledsagende diagramformige tegningene, hvori

Figur 1 viser et flytskjema av en utførelsesform av en fremgangsmåte i henhold til oppfinnelsen for oppgradering av et titanholdig materiale; og

30 Figur 2 viser et flytskjema av en annen utførelsesform av en fremgangsmåte ifølge oppfinnelsen for oppgradering av et titanholdig materiale.

Med henvisning til figur 1 i tegningene, indikerer henvisningstall 10 generelt en fremgangsmåte for oppgradering av titanholdig materiale. Fremgangsmåten 10

innbefatter et nitrideringstrinn 12, et jernoksidasjonstrinn 14, et Fe^{2+} -ion-fjernelsestrinn 16, et Fe^{2+} oksidasjonstrinn 18 og et Fe_2O_3 filtreringstrinn 20.

5 Fremgangsmåten 10 anvendes for å behandle ilmenitt, med en teoretisk sammensetning på $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$, for å tilveiebringe et TiN-produkt med lavt Fe-innhold. Ilmenitt, nitrogen og et karbonholdig materiale, for eksempel kull, mates til nitrideringstrinnet 12 hvor FeO reduseres til jernmetall og TiO_2 nitrideres til TiN. Dette bevirkes typisk i en stor ildfast-foret ovn drevet ved en temperatur på omkring 1300°C . Ovnen produserer et karbonitridert mellomprodukt som innbefatter TiN og Fe som
10 mates til jernoksidasjonstrinnet 14. Karbonmonoksid som en avgass fremstilles ved nitrideringstrinnet 12, i samsvar med reaksjon (3)



15 I jernoksidasjonstrinnet 14 blir det karbonitriderte mellomproduktet omfattende TiN og Fe_2 utlutet med en vandig oppløsning av FeCl_3 som liksivant (lixivant). I det vesentlig alt jernet omdannes til jern(II)klorid (FeCl_2) i henhold til reaksjon (4)



20

Jern(III)klorid oppløsningen kan være ved en temperatur på omkring 80°C . Overraskende blir i det vesentlige intet av TiN oksidert av jern(III)kloridet, men i det vesentlige alt jernet omdannes til jern(II)ioner. For at fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen skal fungere effektivt må jern(III)ionene være i form av et vannløselig salt
25 og det tilsvarende jern(II)saltet må også være vannløselig. Klorider er de foretrukne saltene på grunn av den høye oppløseligheten av både FeCl_3 og FeCl_2 i vann, men det er også andre salter, for eksempel nitrater, som er egnede. Sulfater anvendes fortrinnsvis ikke på grunn av den lave oppløseligheten av jern(III)sulfat i vann.

30 Det neste trinnet i fremgangsmåten 10 krever fjernelse av Fe^{2+} ioner fra det karbonitriderte mellomproduktet som utsettes for jern(III)klorid-utlutning. Dette bevirkes typisk ved filtrering av en suspensjon omfattende det utlutede karbonitriderte mellomproduktet og den vandige jern(II)kloridløsningen, idet det fremstilles et TiN produkt med lavt Fe-innhold og en jern(II)klorid oppløsningsstrøm. Typisk blir TiN-

produktet med lavt Fe-innhold tørket. Dersom det er ønskelig å omdanne TiN til TiCl_4 blir TiN klorert med klor i en kloreringsinnretning ved en temperatur på mellom omtrent 170°C og 250°C , for eksempel omkring 200°C . Dette trinnet er ikke vist i tegningene, men kan for eksempel bevirkes i henhold til læren i US 6,423,291.

5

For å generere Fe^{3+} ioner for anvendelse i jernoksidasjonstrinnet 14, oksideres jern(II)kloridoppløsningen i Fe^{2+} oksidasjonstrinnet 18, ved anvendelse av luft ved omkring 2 bar(g) og 90°C . Avhengig av temperaturen og oksidasjonspotensialet ved hvilket denne reaksjonen foretas er det mulig å danne forskjellige jernoksider, så som $\text{FeO}\cdot\text{OH}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ eller Fe_2O_3 . Kjemien for dannelsen av de forskjellige jernoksidene fra jern(II)klorider er veldokumentert og kjent for fagmannen innen teknikken og vil ikke bli diskutert i noen større detalj.

10

15

I utførelsesformen av fremgangsmåten vist i Figur 1, er det antatt at Fe^{2+} oksidasjonstrinnet 18 produserer Fe_2O_3 i henhold til reaksjon (7)



20

Fe_2O_3 er til stede i form av en Fe_2O_3 suspensjon og Fe_2O_3 blir derved separert fra suspensjonen for å tilveiebringe et Fe_2O_3 biprodukt og en jern(III)kloridløsning, idet jern(III)kloridløsningen blir resirkulert til jernoksidasjonstrinnet 14. Typisk blir omkring $2/3$ av jern(II)kloridet som trer inn i Fe^{2+} oksidasjonstrinnet 18 omdannet til jern(III)klorid og resten utgjør del av Fe_2O_3 biproduktet.

25

Med henvisning til Figur 2 i tegningene er det vist en annen utførelsesform av en fremgangsmåte ifølge oppfinnelsen for oppgradering av et titanholdig materiale og denne er generelt angitt ved henvisningstall 100. Fremgangsmåten 100 er lignende fremgangsmåten 10 og, med mindre annet er angitt, er de samme prosessstrinnene og trekkene angitt med samme henvisningstall.

30

Som det vil fremgå omfatter fremgangsmåten 100, i steden for å ha et Fe^{2+} oksidasjonstrinn 18 og et Fe_2O_3 filtreringstrinn 20, et elektroutvinningstrinn 102. Fe-elektrotvinningstrinnet 102 omfatter en elektrolytisk celle hvori jern(II)kloridløsningen

fra Fe^{2+} fjernelsestrinnet 16 blir elektrolytisk omdannet til en jern(III)kloridløsning og jern, ved anvendelse av reaksjon (11)



5

10

15

20

25

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen viser, som illustrert, et antall fordeler sammenlignet med konvensjonelle fremgangsmåter som søkeren kjenner til hvori TiO_2 , i stedet for TiN , fremstilles for etterfølgende klorering til TiCl_4 . TiO_2 er stabilt og titaniumet kan ikke oksideres ytterligere. Derimot er TiN i en redusert form og kan lett oksideres til titanium i fireverdig oksidasjonstilstand. Dette er et viktig trekk ved den selektive kloreringen av TiN sammenlignet med den ikke-selektive karbokloreringen av TiO_2 . Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen muliggjør lavere kapitalkostnader for kloreringsreaktorer for kloreringen av TiN , sammenlignet med kloreringsreaktorer påkrevet for kloreringen av TiO_2 . Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, som illustrert, tilveiebringer lavere forbruk av klor og anvender ikke relativt kostbar petroleumskoks, i motsetning til konvensjonelle prosesser som søkeren kjenner til som anvender petroleumskoks som reaktant. Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, som illustrert, krever heller ikke røsting av ilmenitt, etterfulgt av magnetisk separasjon av små mengder lav-kvalitets forurensninger, ettersom fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan ivareta disse forurensningene. Videre tillater fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, som illustrert, oppgradering av titanholdige materialer av lavere kvalitet. I tillegg er behandling av avgass fra kloreringsinnretningen enklere ved anvendelse av foreliggende oppfinnelse, fordi gassvolumet og gasstemperaturen er signifikant lavere enn for TiO_2 kloreringsinnretninger, og gassen inneholder ikke sublimerte klorider, så som FeCl_3 . Det er også ventet av fremgangsmåte ifølge oppfinnelsen vil tilveiebringe lavere TiCl_3 -tap i avgass fra kloreringsinnretningene.

PATENTKRAV:

5 1.

Fremgangsmåte for oppgradering av et titanholdig materiale, hvor fremgangsmåten innbefatter

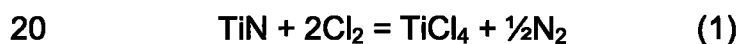
nitridering og reduksjon av et titanholdig materiale som innbefatter TiO_2 og Fe-oksider i nærvær av karbon for å omdanne TiO_2 til TiN og å redusere det meste av Fe-oksiderne til Fe;

oksidering av Fe i preferanse for TiN for å danne Fe^{2+} ioner; og

fjernelse av Fe^{2+} ionene for å fremstille et oppgradert TiN-holdig materiale med lavt innhold av Fe.

15 2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, som innbefatter klorering av det oppgraderte TiN-holdige materialet med lavt Fe-innhold for derved å omdanne det inneholdte TiN til TiCl_4 i henhold til reaksjonen (1):



3.

Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller krav 2, hvor det titanholdige materialet er ilmenitt hvori TiO_2 hovedsakelig er til stede som $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$, idet $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ nitrideres karbotermisk for å tilveiebringe TiN og metallisk Fe og ett eller flere karbonoksider.

4.

Fremgangsmåte ifølge krav 3, hvori TiN og Fe oppnådd fra nitrideringen og reduksjonen av det titanholdige materialet er i form av et karbonitridert mellomprodukt som innbefatter TiN og Fe, idet trinnet med oksidering av Fe i preferanse for TiN for å danne Fe^{2+} ioner innbefatter omsetning av det karbotermiske mellomproduktet som omfatter TiN og Fe med et oksiderende anion for å omdanne Fe til Fe^{2+} .

5.

Fremgangsmåte ifølge krav 4, hvor det oksiderende anionet er i form av en vandig saltløsning.

5 6.

Fremgangsmåte ifølge krav 5, hvor den vandige saltløsningen er en kloroppløsning.

7.

10 Fremgangsmåte ifølge krav 6, hvor den vandige saltløsningen er en FeCl_3 løsning, idet oksidasjonen av Fe i preferanse for TiN for å danne Fe^{2+} ioner, er i henhold til reaksjon (4):



8.

15 Fremgangsmåte ifølge krav 7, hvor reaksjon (4) utføres ved en forhøyet temperatur mellom omgivelsestemperatur og kokepunktet for jern(III)klorid oppløsningen for å fremme reaksjonsraten mellom Fe^{3+} ioner og Fe og for å øke løseligheten av både jern(III)klorid og jern(II)klorid.

20 9.

25 Fremgangsmåte ifølge krav 7 eller krav 8, hvor, under nitridering og reduksjon av det titanholdige materialet, alt Fe-oxid reduseres til metallisk jern fremfor til den toverdige formen, idet jernet er i form av små partikler som er omhyggelig blandet med små TiN partikler som er sintret sammen i det karbonitriderte mellomproduktet som omfatter TiN og Fe, for derved å tillate ekstraksjon av jern som Fe^{2+} ved anvendelse av FeCl_3 i samsvar med reaksjon (4) ovenfor.

10.

30 Fremgangsmåte ifølge krav 9, som innbefatter trinnet med regenerering av Fe^{3+} ioner fra jern(II)kloridoppløsningen oppnådd ved ekstraksjonen eller utlutningen av det karbonitriderte mellomproduktet med jern(III)klorid oppløsningen.

11.

Fremgangsmåte ifølge krav 10, hvori bare en del av jern(II)kloridet omdannes til Fe^{3+} ioner, idet resten er i form av et biprodukt av fremgangsmåten inneholdende jern i en ikke-kloridform.

5

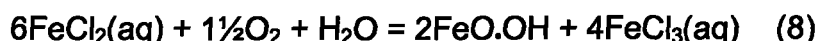
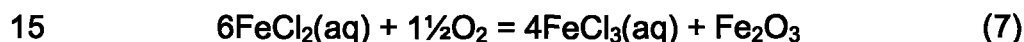
12.

Fremgangsmåte ifølge krav 11, hvor de regenererte Fe^{3+} ionene resirkuleres for gjenanvendelse for å oksidere Fe i preferanse for TiN for å danne Fe^{2+} ioner.

10

13.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene fra og med 10 til og med 12, hvor regenerering av Fe^{3+} ioner innbefatter oksidasjon av jern(II)kloridet med oksygen i henhold til reaksjoner :

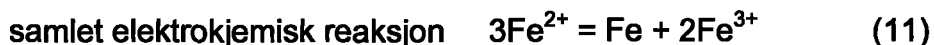


14.

20

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene fra og med 10 til og med 12, hvor regenerering av Fe^{3+} ioner innbefatter den elektrokjemiske oksidasjonen av jern(II)kloridet i en celle for å fremstille jern(III)klorid ved en anode av cellen og elektrolytisk jern ved en katode av cellen, idet de elektrokjemiske reaksjonene for å regenerere jern(III)klorid og elektroutvinningsjern er i henhold til reaksjonene (9), (10) og (11):

25



30

15.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene fra og med 4 til og med 14, hvor fjernelse av Fe^{2+} ionene for å fremstille oppgradert TiN-holdig materiale med lavt Fe-innhold innbefatter separasjon av Fe^{2+} oppløsningen fra det uomsatte karbonitriderte

mellomproduktet for å fremstille det oppgraderte TiN-holdige materialet med lavt Fe-innhold og en Fe^{2+} oppløsning.

16.

- 5 Fremgangsmåte ifølge krav 15, hvor separasjonen omfatter et fysisk separasjonstrinn, etterfulgt av vasking av det TiN-holdige materialet med lavt Fe-innhold med et vandig fluid, og eventuelt tørking av det oppgraderte TiN-holdige materialet med lavt Fe-innhold.

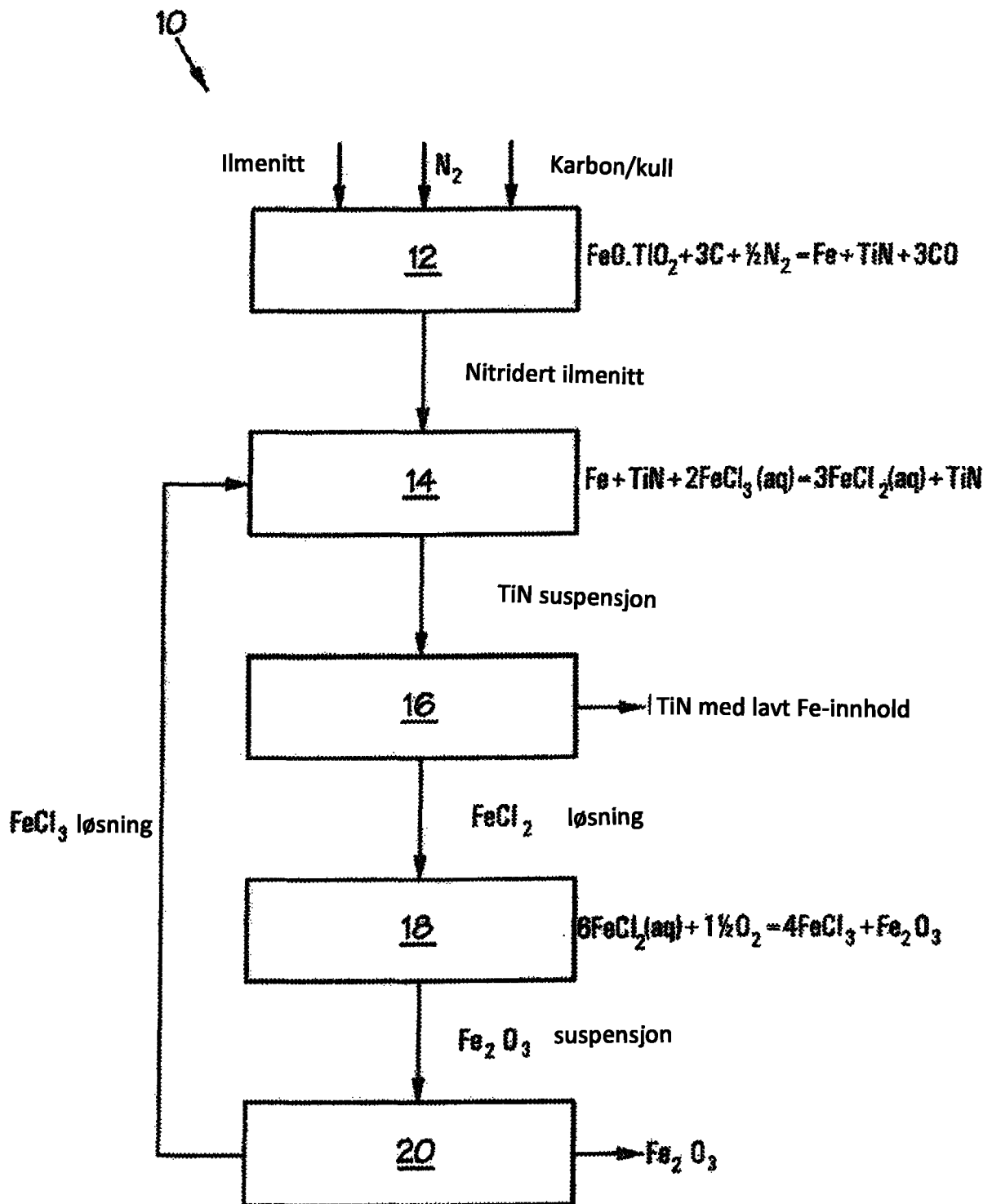


FIG 1

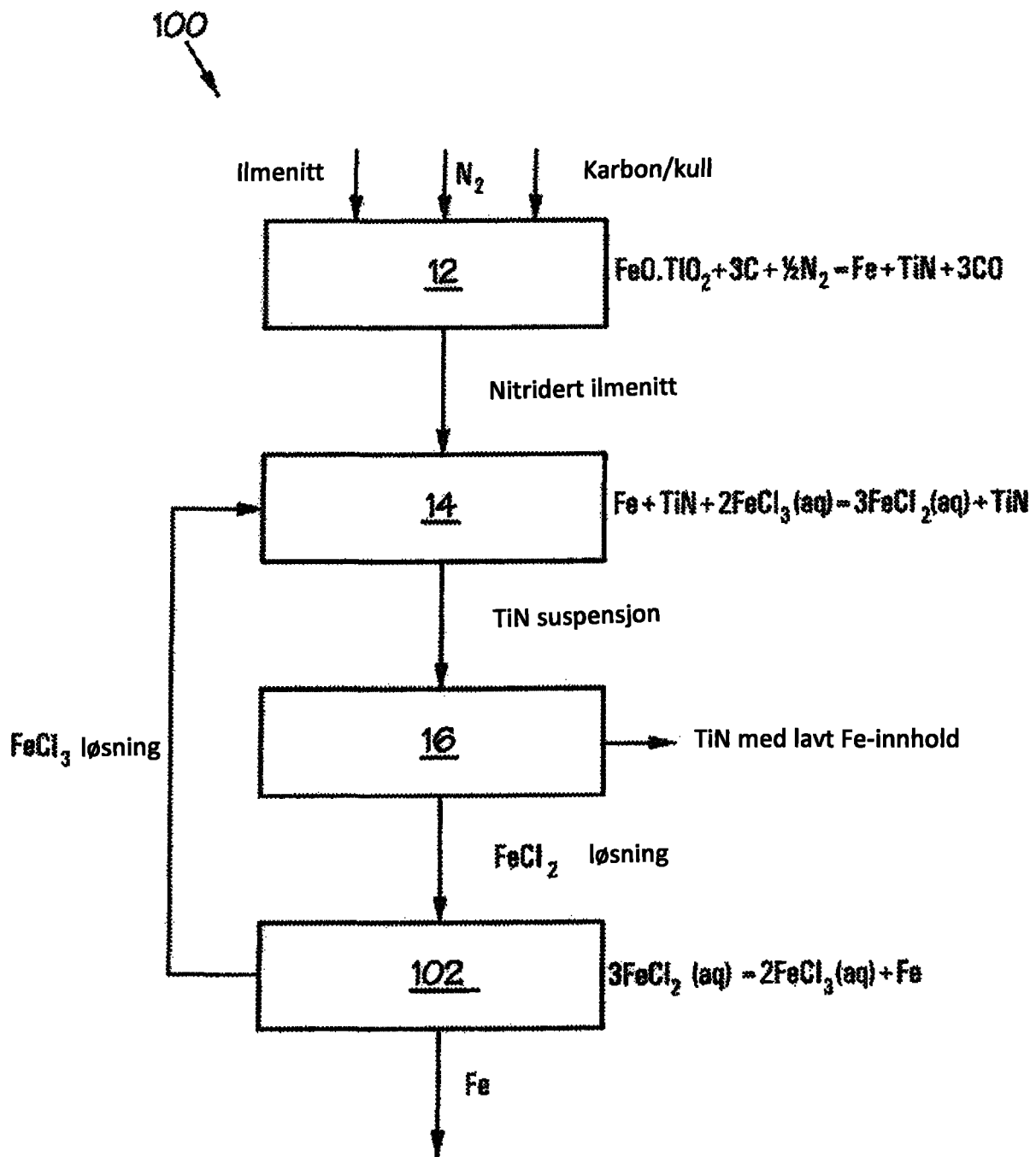


FIG 2