

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 4 区分

【発行日】平成 28 年 5 月 12 日 (2016.5.12)

【公表番号】特表 2015-507696 (P2015-507696A)

【公表日】平成 27 年 3 月 12 日 (2015.3.12)

【年通号数】公開・登録公報 2015-016

【出願番号】特願 2014-548979 (P2014-548979)

【国際特許分類】

C 2 2 B 34/12 (2006.01)

C 2 2 B 5/04 (2006.01)

C 2 2 B 9/16 (2006.01)

C 2 5 C 5/04 (2006.01)

【F I】

C 2 2 B 34/12 1 0 2

C 2 2 B 5/04

C 2 2 B 9/16

C 2 5 C 5/04

【手続補正書】

【提出日】平成 28 年 3 月 14 日 (2016.3.14)

【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】

熱抽出過程をチタン鉱へ適用してチタン生産物を得る工程；及び、

前記熱抽出から得られたチタン生産物を、電気化学的分離過程に供して精製して、精錬チタン生産物を生成させる工程を含み、

前記チタン鉱が、25質量%～95質量%の酸化チタン(TiO_2)と、30質量%までのカルシウム(Ca)、20質量%までのマグネシウム(Mg)、20質量%までのマンガン(Mn)および35質量%までの鉄(Fe)の少なくとも1種とを含む

ことを特徴とする、精錬チタン生産物の製造方法。

【請求項 2】

前記熱抽出過程が下記の工程を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法：

前記チタン鉱と還元剤を含む化学ブレンドであって、前記チタン鉱対前記還元剤の比が、0.9～2.4の前記チタン鉱中の酸化チタン成分：前記還元剤の質量比に相当する前記化学ブレンドを混合する工程；

前記化学ブレンドを加熱して抽出反応を開始する工程であって、前記化学ブレンドを、
1 ～50 /分の上昇速度で加熱する工程；

前記化学ブレンドを、5～30分間の時間、1500～1800 の反応温度に維持する工程；

前記化学ブレンドを、1670 よりも低い温度に冷却する工程；および、

前記化学ブレンドを、チタン生産物及び残留スラグへと分離する工程。

【請求項 3】

前記チタン鉱が、25質量%～95質量%の酸化チタン(TiO_2)と、30質量%までのカルシウム(Ca)、20質量%までのマグネシウム(Mg)、20質量%までのマンガン(Mn)および35質量%までの鉄(Fe)の少なくとも1種とを含む、

前記チタン生産物中のチタン金属の収率が、質量基準で85%～95%である、請求項 2 記載

の方法。

【請求項 4】

前記チタン鉱が酸化チタン(TiO_2)を含み、前記還元剤がアルミニウム(Al)を含む、請求項 2 記載の方法。

【請求項 5】

前記化学ブレンド中の TiO_2 ： Al の質量比が、0.90～2.4である、請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

前記化学ブレンドが、粘性剤を含む、請求項 2 記載の方法。

【請求項 7】

前記チタン鉱が酸化チタン(TiO_2)を含み、前記還元剤がアルミニウム(Al)を含み、前記粘性剤がフッ化カルシウム(CaF_2)を含み、そして、チタン鉱対還元剤対粘性剤の比が下記の式に相応する、請求項 6 記載の方法：

$$3\text{TiO}_2 + (4 + x)\text{Al} + y\text{CaF}_2 \rightarrow 3\text{Ti} + x\text{Al} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + y\text{CaF}_2$$

(式中、0 x 3、そして、2 y 6である)。

【請求項 8】

前記チタン鉱が、75質量%よりも少ない酸化チタン(TiO_2)を含む、請求項 4 記載の方法。

。

【請求項 9】

前記チタン鉱が、50質量%よりも少ない酸化チタン(TiO_2)を含む、請求項 4 記載の方法。

。

【請求項 10】

前記電気化学的分離過程が下記の工程を含むことを特徴とする、請求項 1 記載の方法：

前記チタン生産物を、陽極、陰極および電解質を有する反応容器に入れる工程；

前記反応容器を600 ～900 の温度に加熱して熔融混合物を生成させ、前記陽極と陰極の間に電氣的差動を適用してチタンを前記陰極に析出させる工程；および、

前記電氣的差動を終了し、前記熔融混合物を冷却して精錬チタン生産物を生成させる工程。

【請求項 11】

前記精錬チタン生産物が、ウール様形態を有し(チタンウール)、結合剤に頼らないニアネットシェイプ圧粉体に圧縮し得る、請求項 10 記載の方法。

【請求項 12】

前記電氣的差動が、0.5ボルトと2.5ボルトの間である、請求項 10 記載の方法。

【請求項 13】

前記チタン鉱が、50質量%よりも多い酸化チタン(TiO_2)、1質量%よりも多いカルシウム(Ca)、1質量%よりも多いマグネシウム(Mg)、1質量%よりも多いマンガン(Mn)および少なくとも1質量%の鉄(Fe)の少なくとも1種を含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 14】

前記精錬チタン生産物を、前記チタン生産物及び等級外チタンスポンジまたはスクラップチタンから精錬する、請求項 13 記載の方法。

【請求項 15】

前記チタン鉱が、ルチル(TiO_2)、アナターゼ(TiO_2)、イルメナイト(FeTiO_3)又はペロブスカイト(CaTiO_3)を含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 16】

前記電解質が熔融塩を含む、請求項 10 記載の方法。

【請求項 17】

前記精錬チタン生産物が、前記陰極に析出したチタンを含む、請求項 10 記載の方法。

【請求項 18】

請求項 2 に記載の抽出されたチタン生産物であって、

前記方法が、25質量%～95質量%の酸化チタン(TiO_2)と、30質量%までのカルシウム(Ca)、20質量%までのマグネシウム(Mg)、20質量%までのマンガン(Mn)および35質量%までの鉄(

Fe)の少なくとも1種とを含むチタン鉱を利用し、かつ、

前記抽出されたチタン生産物が、28.3～94.3質量%のチタン、3.4～33質量%のアルミニウム及び0.1～34.6質量%の鉄の組成を含む、
ことを特徴とするチタン生産物。

【請求項19】

少なくとも $0.1\text{m}^2/\text{g}$ の表面積を有するチタンウール生産物であって、
前記チタンウール生産物が少なくとも98%のチタンを含み、
前記精錬チタン生産物の表面積が $0.1\text{m}^2/\text{g}$ と $2.5\text{m}^2/\text{g}$ の間である、
ことを特徴とするチタンウール生産物。

【請求項20】

少なくとも $0.1\text{m}^2/\text{g}$ の表面積を有するチタンウール生産物であって、
前記チタンウール生産物が90～96%のチタン、4～9%のAlおよび1%までのOを含み、
前記チタンウール生産物の表面積が $1.8\text{m}^2/\text{g}$ である、
ことを特徴とするチタンウール生産物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0047】

図2は、自己加熱抽出反応から得られたチタン生産物パック(20)およびスラグ(21)を示している。図2に示す抽出反応生産物は、逆さにしてスラグ(20)(画像の下部)から離れたチタン生産物パック(20)(画像の上部)を示している。他の実施態様においては、得られるチタン生産物パックの組成は、抽出工程(200)において使用するチタン鉱の組成に依存する。例えば、イルメナイト(FeTiO_3)鉱に由来するチタン生産物は、チタン金属と鉄を含むであろう。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0086

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0086】

工程(200)によって得られたチタン金属生産物を、以下のように、精錬工程(300)によって精錬した：160gのチタン生産物を、有孔100ml石英陽極バスケット(52)内部に入れた。その後、チタン生産物片を含む陽極バスケット(52)を、44：56 NaCl：KCl質量パーセント比の塩化ナトリウム(NaCl)と塩化カリウム(KCl)のアルカリハライド塩ブレンド(53)の650gで充たし且つモリブデン(Mo)製の金属ホイル陰極(51)によって囲い込まれた石英製の反応容器(50)(容量：800ml)の中央に入れた(図13および15参照)。アルカリハライド塩の上記混合物をほぼ650の温度でブレンドして熔融塩電解質(53)を生成させた。精錬装置を格納ハウジング(30)に入れ、各電極を電源(32)と接続した。格納ハウジング(30)をアルゴンガスで掃気し、約850に加熱した。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0094

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0094】

本発明の特定の実施態様を詳細に説明してきたけれども、当業者であれば、それらの詳細に対する種々の修正および代替策を上記の開示の全体的教示に照らして展開し得ることは承知しているであろう。従って、開示した特定の配置は、例示のみであって、本発明の

範囲に関する限定を意味するものではない；本発明の範囲は、特許請求の全体的範囲およびそのあらゆる等化物を与えられるべきである。

本発明のまた別の態様は、以下のとおりであってもよい。

〔 1 〕下記の工程を含むことを特徴とする、チタン鉱からのチタン生産物の抽出方法：

チタン鉱と還元剤を含む化学ブレンドであって、前記チタン鉱対前記還元剤の比が、0.9～2.4の前記チタン鉱中の酸化チタン成分：前記還元剤中の還元用金属の質量比に相当する前記化学ブレンドを混合する工程；

前記化学ブレンドを加熱して抽出反応を開始する工程であって、前記化学ブレンドを、1 ～ 50 /分の上昇速度で加熱する工程；

前記化学ブレンドを、5分と30分の間の時間、1500～1800 の反応温度に維持する工程；

前記化学ブレンドを、1670 よりも低い温度に冷却する工程；および、チタン生産物を、残留スラグから分離する工程。

〔 2 〕25質量%と95質量%の間の酸化チタン(TiO_2)と、30質量%までのカルシウム(Ca)、20質量%までのマグネシウム(Mg)、20質量%までのマンガン(Mn)および35質量%までの鉄(Fe)の少なくとも1種とを含むチタン鉱で試験したとき、前記チタン鉱からのチタン生産物中のチタン金属の収率が質量基準で85%と95%の間の量である、前記〔 1 〕記載の方法。

〔 3 〕前記収率が、90%よりも高い、前記〔 2 〕記載の方法。

〔 4 〕前記化学ブレンドの加熱が、前記化学ブレンドを10 /分の上昇速度で加熱することを含む、前記〔 1 〕記載の方法。

〔 5 〕前記上昇速度が、5 /分と10 /分の間の速度である、前記〔 4 〕記載の方法。

〔 6 〕前記上昇速度が、10 /分である、前記〔 5 〕記載の方法。

〔 7 〕前記反応温度が、1725 である、前記〔 6 〕記載の方法。

〔 8 〕前記化学ブレンドを、前記反応温度に10分と20分の間の時間維持する、前記〔 7 〕記載の方法。

〔 9 〕前記化学ブレンドを、前記反応温度に12分と18分の間の時間維持する、前記〔 8 〕記載の方法。

〔 10 〕前記チタン鉱が酸化チタン(TiO_2)を含み、前記還元剤がアルミニウム(Al)を含む、前記〔 1 〕記載の方法。

〔 11 〕前記化学ブレンド中の TiO_2 ：Alの質量比が、0.90～2.4である、前記〔 10 〕記載の方法。

〔 12 〕前記化学ブレンド中の TiO_2 ：Alの質量比が、1～2.2である、前記〔 11 〕記載の方法。

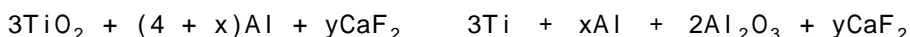
〔 13 〕前記化学ブレンド中の TiO_2 ：Alの質量比が、1.2～2.1である、前記〔 12 〕記載の方法。

〔 14 〕前記化学ブレンド中の TiO_2 ：Alの質量比が、1.35～1.9である、前記〔 13 〕記載の方法。

〔 15 〕前記化学ブレンド中の TiO_2 ：Alの質量比が、1.4～1.85である、前記〔 14 〕記載の方法。

〔 16 〕前記化学ブレンドが、粘性剤を含む、前記〔 1 〕記載の方法。

〔 17 〕前記チタン鉱が酸化チタン(TiO_2)を含み、前記還元剤がアルミニウム(Al)を含み、前記粘性剤がフッ化カルシウム(CaF_2)を含み、そして、チタン鉱対還元剤対粘性剤の比が下記の等式に相応する、前記〔 16 〕記載の方法：



(式中、0 x 3、そして、2 y 6である)。

〔 18 〕0.3 x 2、そして、2 y 3である、前記〔 17 〕記載の方法。

〔 19 〕 $X = 0.8$ 、そして、 $y = 2.5$ である、前記〔 18 〕記載の方法。

〔 2 0 〕前記チタン鉱が、90質量%よりも少ない酸化チタン(TiO_2)を含む、前記〔 1 0 〕記載の方法。

〔 2 1 〕前記チタン鉱が、75質量%よりも少ない酸化チタン(TiO_2)を含む、前記〔 2 0 〕記載の方法。

〔 2 2 〕前記チタン鉱が、50質量%よりも少ない酸化チタン(TiO_2)を含む、前記〔 2 0 〕記載の方法。

〔 2 3 〕前記チタン鉱が、30質量%までのカルシウム(Ca)を含む、前記〔 2 2 〕記載の方法。

〔 2 4 〕前記チタン鉱が、20質量%までのマグネシウム(Mg)を含む、前記〔 2 3 〕記載の方法。

〔 2 5 〕前記チタン鉱が、20質量%までのマンガン(Mn)を含む、前記〔 2 4 〕記載の方法。

〔 2 6 〕前記チタン鉱が、35質量%までの鉄(Fe)を含む、前記〔 2 5 〕記載の方法。

〔 2 7 〕前記化学ブレンドが、四塩化チタン(TiCl_4)を実質的に含まない、前記〔 1 〕記載の方法。

〔 2 8 〕前記化学ブレンドが、硫酸(H_2SO_4)を実質的に含まない、前記〔 2 7 〕記載の方法。

〔 2 9 〕前記方法が、ガス状生成物の存在しない1種の固形または液体生産物を生成する、前記〔 2 8 〕記載の方法。

〔 3 0 〕前記チタン鉱が、少なくとも100ミクロンの粒度を有する、前記〔 1 〕記載の方法。

〔 3 1 〕前記チタン鉱が、少なくとも500ミクロンの粒度を有する、前記〔 1 〕記載の方法。

〔 3 2 〕前記チタン鉱が、少なくとも1質量%のカルシウム(Ca)を含む、前記〔 2 3 〕記載の方法。

〔 3 3 〕前記チタン鉱が、少なくとも1質量%のマグネシウム(Mg)を含む、前記〔 2 4 〕記載の方法。

〔 3 4 〕前記チタン鉱が、少なくとも1質量%のマンガン(Mn)を含む、前記〔 2 5 〕記載の方法。

〔 3 5 〕前記チタン鉱が、少なくとも1質量%の鉄(Fe)を含む、前記〔 2 6 〕記載の方法。

〔 3 6 〕前記チタン鉱が、37ミクロンと2000ミクロンの間の粒度を有する、前記〔 1 〕記載の方法。

〔 3 7 〕チタン生産物を、陽極、陰極および電解質を有する反応容器に入れる工程；

前記反応容器を600 ～ 900 の温度に加熱して熔融混合物を生成させ、前記陽極と陰極の間に電氣的差動を適用してチタンイオンを前記陰極に付着させる工程；および、

前記電氣的差動を終了し、前記熔融混合物を冷却して精錬チタン生産物を生成させる工程；

を含み、前記精錬チタン生産物の表面積が少なくとも $0.1\text{m}^2/\text{g}$ であることを特徴とするチタン生産物の精錬方法。

〔 3 8 〕前記精錬チタン生産物の表面積が、 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ と $2.5\text{m}^2/\text{g}$ の間である、前記〔 3 7 〕記載の方法。

〔 3 9 〕前記精錬チタン生産物の表面積が、 $0.4\text{m}^2/\text{g}$ と $2.0\text{m}^2/\text{g}$ の間である、前記〔 3 8 〕記載の方法。

〔 4 0 〕前記精錬チタン生産物の表面積が、 $1.8\text{m}^2/\text{g}$ である、前記〔 3 9 〕記載の方法。

〔 4 1 〕前記精錬チタン生産物が、繊維状である、前記〔 4 0 〕記載の方法。

〔 4 2 〕前記精錬チタン生産物が、ウール様形態を有し(チタンウール)、結合剤に頼らないニアネットシェイプ圧粉体に圧縮し得る、前記〔 3 7 〕記載の方法。

〔 4 3 〕前記精錬チタン生産物が、チタンウールを含む、前記〔 3 7 〕記載の方法。

〔 4 4 〕下記の工程をさらに含む、前記〔 3 7 〕記載の方法：

非導電性またはセラミック材料を、前記チタン生産物を加熱して精錬チタン生産物のコ

ーティングを生成させる前に、前記陽極と陰極の間に置く工程。

〔45〕前記コーティングが、少なくとも95質量%のチタン金属を含む、前記〔44〕記載の方法。

〔46〕前記コーティングが、少なくとも99質量%のチタン金属を含む、前記〔45〕記載の方法。

〔47〕前記コーティングが、少なくとも99.9質量%のチタン金属を含む、前記〔46〕記載の方法。

〔48〕前記精錬チタン生産物が、少なくとも90%のチタン金属を含む、前記〔35〕記載の方法。

〔49〕前記陽極が、非消耗性である、前記〔37〕記載の方法。

〔50〕前記電氣的差動が、0.5ボルトと2.5ボルトの間である、前記〔37〕記載の方法。

〔51〕前記電氣的差動が、1.0ボルトと1.8ボルトの間である、前記〔37〕記載の方法。

〔52〕前記陽極が、メッシュコンテナの形状であって、前記電氣的差動を適用する間、前記チタン生産物を保持する、前記〔51〕記載の方法。

〔53〕前記陽極が、調整可能である、前記〔49〕記載の方法。

〔54〕前記陽極を調整して、1cmと6cmの間の前記陽極と前記陰極間距離を維持する、前記〔53〕記載の方法。

〔55〕前記陽極を調整して、2cmと4cmの間の前記陽極と前記陰極間距離を維持する、前記〔54〕記載の方法。

〔56〕前記陽極を調整して、3cmの前記陽極と前記陰極間距離を維持する、前記〔55〕記載の方法。

〔57〕前記チタン生産物を、前記〔1〕記載のチタン鉱から抽出する、前記〔37〕記載の方法。

〔58〕前記反応容器の加熱が、前記反応容器を誘導炉内に入れることを含む、前記〔37〕記載の方法。

〔59〕前記チタン生産物が鉄を含み、前記反応容器がモリブデンを含んで前記熔融混合物を前記誘導炉によって発生した磁場から保護する、前記〔58〕記載の方法。

〔60〕少なくとも $0.1\text{m}^2/\text{g}$ の表面積を有するチタンウール生産物。

〔61〕前記チタンウール生産物が少なくとも98%のチタンを含み、前記精錬チタン生産物の表面積が $0.1\text{m}^2/\text{g}$ と $2.5\text{m}^2/\text{g}$ の間である、前記〔60〕記載のチタンウール生産物。

〔62〕前記チタンウール生産物が90～96%のチタン、4～9%のAlおよび1%までのOを含み、前記チタンウール生産物の表面積が $1.8\text{m}^2/\text{g}$ である、前記〔60〕記載のチタンウール生産物。

〔63〕前記チタンウール生産物が90～96%のチタン、4～9%のAlおよび1%までのOから本質的になり、前記チタンウール生産物の表面積が $1.8\text{m}^2/\text{g}$ である、前記〔60〕記載のチタンウール生産物。

〔64〕前記チタンウール生産物の表面積が $1.8\text{m}^2/\text{g}$ である、前記〔61〕記載のチタンウール生産物。

〔65〕チタン鉱の熱抽出から得られたチタン生産物を精錬する工程；および、前記チタン生産物を電気化学的分離過程に供して、精錬チタン生産物を生成させる工程を含み、前記チタン鉱が、25質量%と95質量%の間の量の酸化チタン(TiO_2)と、30質量%までのカルシウム(Ca)、20質量%までのマグネシウム(Mg)、20質量%までのマンガン(Mn)および35質量%までの鉄(Fe)の少なくとも1種とを含むことを特徴とする精錬チタン生産物の製造方法。

〔66〕前記チタン鉱が、50%よりも多い酸化チタン(TiO_2)、1%よりも多いカルシウム(Ca)、1%よりも多いマグネシウム(Mg)、1%よりも多いマンガン(Mn)および少なくとも1質量%の鉄(Fe)の少なくとも1種を含む、前記〔65〕記載の方法。

〔67〕前記チタン生産物を、前記〔1〕記載のチタン鉱から抽出する。前記〔66〕記

載の方法。

〔 6 8 〕 前記精錬チタン生産物を、前記〔 3 0 〕記載のチタン生産物から精錬する、前記〔 6 7 〕記載の方法。

〔 6 9 〕 前記精錬チタン生産物を等級外チタンスポンジまたはスクラップチタンから精錬する、前記〔 6 6 〕記載の方法。

〔 7 0 〕 前記〔 3 0 〕記載のチタン生産物から精錬した、 $1.8\text{m}^2/\text{g}$ の表面積を有する精錬チタン生産物。

〔 7 1 〕 チタン生産物を精錬する反応容器；

前記反応容器内に配置されて精錬チタン生産物を受け入れる陰極；

前記反応容器内に配置されて前記チタン生産物を保持する陽極；

前記反応容器を加熱する熱源；および、

前記熱源を出力し且つ前記陽極と前記陰極間に0.5ボルトと2.5ボルトの間の電氣的差動をもたらす出力源；

を含み、前記陽極が調整可能であって、2cmと4cmの間の前記陽極と前記陰極間距離を維持することを特徴とする、チタン精錬装置。

〔 7 2 〕 前記陽極が、非消耗性である、前記〔 7 1 〕記載の装置。

〔 7 3 〕 前記熱源が誘導炉であり、前記反応容器が、前記溶融混合物を前記誘導炉によって発生する磁場から保護するためのモリブデンサセプタを含む、前記〔 7 2 〕記載の装置

。

〔 7 4 〕 前記陽極と前記精錬チタン生産物でコーティングされる陰極との間に非導電性またはセラミック材料を保持するホルダーをさらに含む、前記〔 7 3 〕記載の装置。

〔 7 5 〕 精錬するために試験したとき、少なくとも75質量%のチタンを有する試験チタン生産物が、少なくとも90%のチタンを含み且つ $1.8\text{m}^2/\text{g}$ の表面積を有する精錬チタン生産物を生ずる、前記〔 7 4 〕記載の装置。

〔 7 6 〕 前記試験チタン生産物が、1%よりも多いカルシウム(Ca)、1%よりも多いマグネシウム(Mg)、1%よりも多いマンガン(Mn)および35質量%までの鉄(Fe)の少なくとも1種以上を含む、前記〔 7 5 〕記載の装置。