

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年1月7日(07.01.2021)



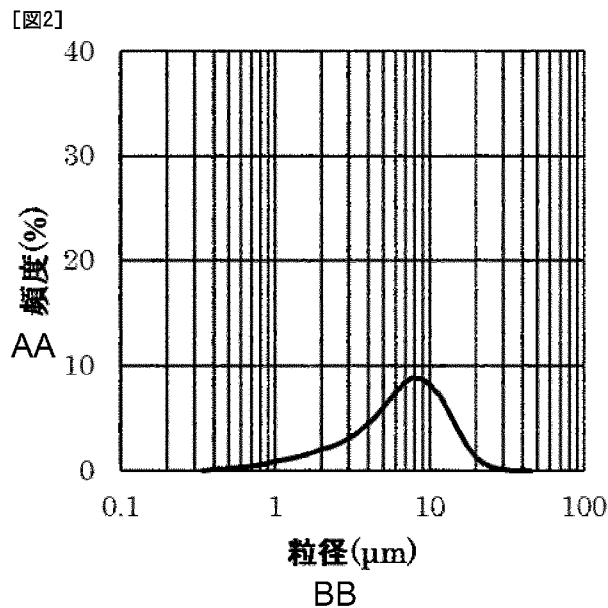
(10) 国際公開番号

WO 2021/002332 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 23/04 (2006.01) *C22B 34/12* (2006.01)
C22B 1/02 (2006.01) *C22B 3/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/025551
- (22) 国際出願日: 2020年6月29日(29.06.2020)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2019-123585 2019年7月2日(02.07.2019) JP
特願 2019-194326 2019年10月25日(25.10.2019) JP
- (71) 出願人: 石原産業株式会社(**ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.**) [JP/JP]; 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 櫻井 薫(**SAKURAI Kaoru**); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号 石原産業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 浅村 特許事務所 (**ASAMURA PATENT OFFICE, P.C.**); 〒1408776 東京都品川区東品川2丁目2番24号 天王洲セントラルタワー Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, DJ, DK, DM, DO,

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING TITANIUM CONCENTRATE

(54) 発明の名称: チタン濃縮物の製造方法



AA Frequency
BB Particle diameter

(57) **Abstract:** Provided is a method for removing iron, silica, and other impurities from a titanium-containing iron ore or an analogue thereof by an industrially advantageous method to produce a high-quality titanium concentrate. In the present invention, a ground product obtained by grinding a titanium-containing iron ore or an analogue thereof to a particle diameter that passes through a 330 mesh sieve is subjected to a preliminary leaching at a reaction temperature of 80°C or below at a hydrochloric acid initial concentration of 1-20% by mass, and then subjected to a main leaching at a reaction



WO 2021/002332 A1

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

temperature of 90 ° C or above at a hydrochloric acid initial concentration of 15-20% by mass in the presence of a soluble reducing substance. After the main leaching, the leachate obtained by solid-liquid separation is then washed and granulated/dried to produce a titanium concentrate including titanium oxide having a rutile structure.

(57) 要約: 含チタン鉄鉱石又はその類似物から鉄分とシリカ分等の不純物を工業的に有利な方法で除去して、高品位なチタン濃縮物を製造する方法を提供する。含チタン鉄鉱石又はその類似物を330メッシュの篩を通過する粒度に粉碎して得た粉碎物を、1~20質量%の塩酸初期濃度で80℃以下の反応温度にて予備浸出した後、可溶性還元性物質の存在下、15~20質量%の塩酸初期濃度で90℃以上の反応温度にて本浸出する。次いで、本浸出した後、固液分離して得られた浸出物を洗浄し、造粒乾燥して、ルチル構造を有する酸化チタンを含むチタン濃縮物を製造する。

明 細 書

発明の名称：チタン濃縮物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、含チタン鉄鉱石又はその類似物から鉄分とシリカ分等の不純物を除去して、高品位なチタン濃縮物を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] チタン濃縮物は、塩素法による二酸化チタン顔料の製造及び金属チタンの製造等に用いられる四塩化チタンの製造用原料として用いられる。四塩化チタンは、通常、チタン濃縮物を流動化法によって塩素ガスで塩素化（すなわち、流動塩素化）して製造されるため、高品位で微粉を含まず、流動化法において塩素化し易いチタン濃縮物が必要であった。何故なら、チタン濃縮物が多く微粉を含んでいると、微粉が流動塩素化炉外に飛散するため、四塩化チタンの収率が低くなるからである。また、チタン濃縮物が鉄分等の不純物を多く含んでいると流動塩素化の際に塩化鉄等が製造するため塩素ガスの利用効率が悪くなるからである。

ここで、流動塩素化とは、塩素化ガスによってチタン分原料と炭素質還元剤とを均一な流動化状態つまり浮遊分散状態に保持しながら反応を行わせる方法のことである。

[0003] このようなチタン濃縮物としては、天然ルチル又はイルメナイトやイルメナイト・ヘマタイト鉱等の含チタン鉄鉱石等から鉄分を除去した高品位なチタン濃縮物が使用されてきた。これらのチタン濃縮物は、例えば、含チタン鉄鉱石等を還元して鉄分を第一鉄の状態とし、チタン塩加水分解促進用シードやチタン（ⅠⅠⅠ）塩の存在下で、硫酸にて第一鉄を浸出後、焼成して製造できることが知られている（特許文献１及び特許文献２）。これらの方法は、含チタン鉄鉱石等が採掘される以前に受けた圧力及び温度によって決まる変成作用の程度（すなわち、変成度）が高い場合はチタン分が簡単に濃縮され易いため、当該含チタン鉄鉱石等を原料として用いることができるが、

シリカを始めとする不純物を多量に含有している塊状鉱床から産出されるような変成度の低い含チタン鉄鉱石等を原料として用いた場合には、特許文献 1 及び 2 の方法では高品位なチタン濃縮物が製造できなかった。

[0004] そこで、塊状鉱床から産出される変成度の低い含チタン鉄鉱石等を用いて、高品位なチタン濃縮物を製造する方法として特許文献 3、4、5 及び 6 が提案されている。特許文献 3 には塊状鉱床から産出するイルメナイトをその 80 質量%以上が 200 メッシュ（目開き 75 μm ）の篩を通過するように粉碎した後、鉱酸で浸出処理して鉄分を除去し、 TiO_2 品位（すなわち、 TiO_2 含有量）90 質量%以上の粉状チタン濃縮物を得、これを実質的に 10 ～ 150 メッシュ（目開き 1.70 mm ～ 100 μm ）の大きさに造粒する方法が記載されている。

[0005] 特許文献 4 には酸化鉄、酸化マンガン、酸化クロム、酸化バナジウム、酸化アルミニウム、酸化ケイ素及びアルカリ土類金属酸化物からなる群から選択される少なくとも一種を含むチタニアスラグを 75 ～ 850 μm に整粒し、酸化、還元、塩酸浸出、洗浄、焼成の各工程を経て、高品位なチタン濃縮物を製造する方法が記載されている。

[0006] 特許文献 5 には、高マグネシウムイルメナイト鉱石を濃塩酸で 2 段階浸出する製造工程を含む湿式冶金法によって、顔料級酸化チタンを製造する方法が記載されている。

[0007] 特許文献 6 には、低品位のチタン鉱石を 35 ～ 40 % の塩酸で 60 ～ 70 $^{\circ}\text{C}$ の反応温度にて浸出して得られた固形物を、再度 35 ～ 40 % の塩酸で 75 ～ 80 $^{\circ}\text{C}$ の反応温度にて浸出することにより、高品位な合成ルチルを製造する方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献 1：特公昭 49 - 18330 号公報

特許文献 2：特公昭 49 - 37484 号公報

特許文献 3：特開昭 57 - 51128 号公報

特許文献4：米国特許第5 8 3 0 4 2 0号明細書

特許文献5：国際公開第9 6 / 2 4 5 5 5号

特許文献6：米国特許出願公開第2 0 1 5 / 0 2 5 2 4 4 8号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 前記の特許文献3に記載の方法では、造粒による、チタン濃縮物の流動塩素化炉外への飛散は防止されているが、チタン濃縮物にはシリカ分が多く残留しているため、流動塩素化時にシリカ分が微細な反応残渣として塩素化炉外にキャリーオーバーされ、配管に付着することから、その除去のために頻繁な清掃を要するという問題がある。

一方、特許文献4に記載の方法では、75～850 μ mのチタニアスラグを出発原料とすることによって、チタン濃縮物の微粉化を防止し、酸化、還元、塩酸浸出、洗浄、焼成の各工程を経て、シリカ分等の不純物を除去しているが、工程が非常に長く煩雑であるという問題がある。このようなことから、簡便な方法で、流動塩素化時に生産設備に悪影響を与えない高品位なチタン濃縮物を製造する方法が課題となっている。

前記特許文献5及び6に記載の方法は、共に濃塩酸を使用した2段階浸出工程を含む製法であるため、安全面、反応容器の耐久性等に課題があり、工業的に有利な製法とはいえない。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は、上記課題を解決するため、鋭意工夫した結果、含チタン鉄鉱石等を従来よりも細かく粉碎してから、1～20質量%の塩酸初期濃度で80℃以下の反応温度にて予備浸出した後、可溶性還元性物質の存在下、15～20質量%の塩酸初期濃度で90℃以上の反応温度にて本浸出すると、簡便な方法で鉄分とシリカ分等の不純物を除去することができ、高品位なチタン濃縮物が得られるとの知見を得て、本発明を完成した。

また、得られたチタン濃縮物の造粒と乾燥を同時に行う造粒乾燥を経ると、チタン濃縮物に流動塩素化に適した粒度と硬度を持たせることができ、ま

た、チタン濃縮物の微粉含有を防止でき、微粉が炉外に飛散されないようにすることができるため、生産設備に悪影響を与えることなく、流動塩素化を効率的に行うことができるとの知見を得て、本発明を完成した。

[0011] 即ち、上記課題を解決するための本発明は、以下の通りである。

[1] 含チタン鉄鉱石又はその類似物を330メッシュの篩を通過する粒度に粉砕して得た粉砕物を、1～20質量%の塩酸初期濃度で80℃以下の反応温度にて予備浸出を行った後、可溶性還元性物質の存在下、15～20質量%の塩酸初期濃度で90℃以上の反応温度にて本浸出を行うことを含むチタン濃縮物の製造方法。

[2] 1～15質量%の塩酸初期濃度で予備浸出を行う[1]に記載のチタン濃縮物の製造方法。

[3] 前記の本浸出を行った後、固液分離して得られた浸出物を洗浄し、乾燥することを含む[1]又は[2]に記載のチタン濃縮物の製造方法。

[4] 乾燥が造粒乾燥である[3]に記載のチタン濃縮物の製造方法。

[5] 乾燥して得られた乾燥物を600～1000℃の温度で焼成することを含む[3]又は[4]に記載のチタン濃縮物の製造方法。

[6] 本浸出を浸出液の沸点以下の温度で行う[1]～[5]の何れか一項に記載のチタン濃縮物の製造方法。

[7] 予備浸出をフッ素系添加剤の存在下で行う[1]～[6]の何れか一項に記載のチタン濃縮物の製造方法。

[8] 予備浸出を可溶性還元物質の存在下で行うことを含む[1]～[7]の何れか一項に記載のチタン濃縮物の製造方法。

[9] 前記の本浸出を行った後、フッ素系添加剤を添加する工程を行う[1]～[8]の何れか一項に記載のチタン濃縮物の製造方法。

[10] チタン濃縮物がルチル構造を有する酸化チタンを含む[1]～[9]の何れか一項に記載のチタン濃縮物の製造方法。

[11] 前記の乾燥を行って、ルチル構造を有する酸化チタンを含むチタン濃縮物を製造する[3]又は[4]に記載のチタン濃縮物の製造方法。

[12] 可溶性還元性物質が、金属鉄及び／又は可溶性チタン塩である[1]～[11]の何れか一項に記載のチタン濃縮物の製造方法。

[13] 可溶性還元性物質が、チタン(III)塩である[12]に記載のチタン濃縮物の製造方法。

発明の効果

[0012] 本発明のチタン濃縮物の製造方法では、鉄分とシリカ分等の不純物を大量に含有している変成度の低い含チタン鉄鉱石等を出発原料にした場合でも、簡便で安全な上、反応容器に対する負荷が少ない工業的に有利な方法であるため、効率的に高品位なチタン濃縮物を製造することができる。また、このチタン濃縮物の造粒と乾燥を同時に行うことにより、チタン濃縮物を適度な粒度、硬度とすることができ、また、チタン濃縮物の微粉含有を回避し、微粉が流動塩素化炉外に飛散することを防止でき、高い収率で四塩化チタンを得ることができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]原料イルメナイト鉱石の粒度分布図である。

[図2]実施例に用いた粉碎後のイルメナイト鉱石の粒度分布図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。但し、本発明はこれらに限定されるものではなく、記述した範囲内で種々の変更が可能であり、異なる実施の形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施の形態についても、本発明の技術的範囲に含まれる。

[0015] 本発明の製造方法に適用できる含チタン鉄鉱石又はその類似物とは、イルメナイト、イルメナイトの変成物、例えばイルメナイト・ヘマタイト鉱等の含チタン鉄鉱石、これらの鉱石に予備処理を施したものの又はこれらと類似の組成、性質を有する類似物等である。変成度の高い含チタン鉄鉱石でも、変成度の低いものでも適用することができ、シリカ分等の不純物を多く含有している変成度の低い含チタン鉄鉱石又はその類似物にも好適に適用できる。また、鉄製鍊における副生物であるいわゆるチタンスラグを使用することも

できる。これらの含チタン鉄鉱石又はその類似物の粒度は通常50～500 μm であり、これ以上のものは適宜予備粉砕して使用することができる。そのような含チタン鉄鉱石又はその類似物中には、鉄分、シリカ分の他に、Al、Ca、Co、Cr、Cu、Ga、Ge、Mg、Mn、Mo、Nb、Ni、Pd、Ru、Sn、Ta、V、W及びZrからなる群から選択される少なくとも一種の元素の酸化物から成る不純物が含有されていてもよい。含チタン鉄鉱石又はその類似物中のシリカ分の含有量は、 SiO_2 換算で通常、0.5～35質量%である。

[0016] 本発明の製造方法においては、含チタン鉄鉱石又はその類似物を、330メッシュ（目開き45 μm ）の篩を通過できる粒度に粉砕して用いる。粉砕は、乾式粉砕であっても溶媒中で粉砕を行う湿式粉砕であってもよく、普通に用いる粉砕手段、例えばボールミル、チューブミル、振動ボールミル、サンドミル、ディスクミル、メディアミル、メディアレスミル、ローラーミル等を用いて行うことができる。粉砕は乾式粉砕を行った後、湿式粉砕を行うのが好ましい。湿式粉砕を行った場合には、粉砕後、溶媒と粉砕物を固液分離する。固液分離は、デカンテーション、沈降分離、遠心分離、濾過、膜分離等により行うことができるが、デカンテーションにて行うのが望ましい。得られた粉砕物が粉砕されていなかったり、粉砕が不十分で所定の粒度まで粉砕されていなかったりする場合は、チタン濃縮物中のシリカ分等の不純物が十分に除去できなくなり、高 TiO_2 品位のチタン濃縮物が得られなくなる。また、予備浸出や本浸出の工程が効率的に行われずという欠点も生じる。このため、330メッシュ（目開き45 μm ）の篩を通過できる粒度に粉砕するのが重要であり、好ましくは440メッシュ（目開き32 μm ）の篩を通過できる粒度であり、更に好ましくは635メッシュ（目開き20 μm ）の篩を通過できる粒度である。粉砕後、整粒を行うのが好ましく、粒子の沈降速度の差を利用して極微細粉を除去することができる。

[0017] 得られた粉砕物は、1～20質量%の塩酸初期濃度で80℃以下の反応温度にて予備浸出を行った後、可溶性還元性物質の存在下、15～20質量%

の塩酸初期濃度で90℃以上の反応温度にて本浸出し、鉄分とシリカ分等の不純物を除去する。使用する塩酸は初期濃度で表しており、浸出開始の際の塩酸濃度である。予備浸出において、シリカ分をより効率的に除去するには塩酸初期濃度を1～15質量%とするのが望ましい。一方、塩酸初期濃度を15～20質量%とすると、鉄分のより効率的な除去が可能になる。予備浸出を行う浸出用容器も、本浸出を行う浸出用容器も、共に塩酸によって腐蝕されない材質の浸出用容器を用いるが、開放型容器であっても、オートクレーブのような密閉型容器であってもよい。なお、鉄分とシリカ分を十分除去するためには、前記の予備浸出を複数回行ってよく、本浸出を複数回行ってよい。

[0018] 予備浸出における塩酸の使用量（V）は、粉砕物の質量（W）に対して V/W が1.5～20とするのが好ましく、5～15とするのがより好ましく、7～12とするのが更に好ましい。また、予備浸出は80℃以下の温度で行うのが好ましく、60℃以下の温度がより好ましい。時間は適宜設定することができ、1～15時間行うのが好ましい。

更に、予備浸出はフッ素系添加剤の存在下で行うと、シリカ分を溶解できるので、効率的である。フッ素系添加剤としては、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化カルシウム、フッ化水素酸等が使用できる。フッ素系添加剤の添加量は適宜設定することができる。

予備浸出においても本浸出と同様に、鉄分の溶出速度、溶出量を高めるために後述の可溶性還元性物質を存在させてもよい。予備浸出後の浸出物は、そのまま次の本浸出工程に供してもよく、予備浸出後の容器に塩酸と可溶性還元性物質を添加して連続的に本浸出を行うことができる。

一方、予備浸出した後デカンテーション、沈降分離、遠心分離、濾過、膜分離等により予備浸出の浸出物を固液分離した後、湿ケーキ又はスラリーの形で濃縮した後、次の本浸出工程に供してもよい。更に、浸出物を固液分離した後、水で洗浄して、浸出物に残存する共存イオンの脱塩処理を行ってもよい。この場合、浸出物を湿ケーキの形で分離し、次の本浸出工程に供する

。

[0019] 本浸出における塩酸の使用量（V）は、予備浸出後の浸出物の質量（W）に対して V/W で1～10とするのが好ましく、2～8とするのがより好ましい。

本浸出は90℃以上の反応温度にて行うが、浸出液の沸点以下の温度で行うのが好ましく、時間は適宜設定することができ、2～20時間行うのが好ましい。開放型浸出容器を使用する場合には、90～110℃（沸点以下）で5～20時間浸出を行うのが好ましく、密閉型浸出容器を使用する場合には、加圧条件によって温度、時間を適宜設定することができ、110～160℃で、2～18時間浸出するのが好ましい。

[0020] 予備浸出又は本浸出にあたっては、浸出液中に可溶性の還元性物質（本願では、「可溶性還元性物質」とも称する。）を存在させることで、鉄分の溶出速度や溶出量を高めることができるとともに、チタン収率をも高めることができる。可溶性還元性物質としては、金属鉄及び／又は可溶性チタン塩が挙げられる。金属鉄は浸出液に入れると溶解して鉄イオンとなる。可溶性チタン塩としては、チタン（Ⅲ）塩、チタン（Ⅳ）塩等が挙げられるが、チタン（Ⅲ）塩が好ましい。また、チタン（Ⅲ）塩を系内に存在させる方法としては、チタン（Ⅲ）塩溶液を添加する方法の他、金属鉄粉等を浸出液に加えて系内のチタン（Ⅳ）塩をチタン（Ⅲ）塩に還元することもできるので、可溶性還元性物質としては、金属鉄と可溶性チタン塩を組み合わせるのが好ましい。可溶性チタン塩の添加量は、適宜設定することができ、3価の鉄分を2価に還元する量（還元当量）に対して0.8～1.5倍量が好ましく、0.9～1.2倍量がより好ましい。

[0021] また、本浸出においては、チタン塩加水分解促進用シードを併用してもよい。これは、一般の硫酸法による二酸化チタン顔料の製造方法において、チタン塩類溶液を加水分解してチタン分を沈殿させる時に用いる種晶のことであり、これは、例えばチタニル硫酸等のチタン塩の酸性溶液を中和し、析出したコロイド状のチタン化合物を熟成したものである。チタン塩加水分解促

進用シードを併用する場合、その添加量は、予備浸出後の浸出物に対するチタン塩加水分解促進用シード中のチタン分を TiO_2 として約0.05～2質量%であることが好ましく、通常0.1～1質量%であることがより好ましい。

[0022] 本浸出後の浸出液に、又は、浸出液をデカンテーション、沈降分離、遠心分離、濾過、膜分離等により固液分離した浸出物をスラリーにしたものにフッ素系添加剤を添加すると、浸出物に残存するシリカ分を除去できるため好ましい。この工程を脱シリカ処理といい、フッ素系添加剤としては、前述のフッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化カルシウム、フッ化水素酸等が使用できる。フッ素系添加剤の添加量は適宜設定することができる。脱シリカ処理の温度は浸出液の沸点以下の温度で行うのが好ましく、20～90℃の温度がより好ましい。脱シリカ処理の時間は適宜設定することができ、0.5～10時間行うのが好ましい。

[0023] 予備浸出と本浸出、更には脱シリカ処理により、鉄分とシリカ分等の不純物を除去した浸出物（すなわち、チタン濃縮物）は、デカンテーション、沈降分離、遠心分離、濾過、膜分離等により固液分離する。その後、洗浄して、浸出物に残存する共存イオンの脱塩処理を行うのが好ましい。脱塩処理は電気伝導度が0.1 S/m以下となるまで洗浄するのが好ましい。その後、浸出物は、通常、粉体とするために乾燥することができる。乾燥温度は適宜設定することができる。また、乾燥後、必要に応じて粉碎、造粒してもよい。以上のようにして製造されたチタン濃縮物は TiO_2 品位が極めて高く、好ましくは95質量%以上のものとなる。

[0024] 前記の乾燥の際に造粒を同時に行うと、流動塩素化に適した粒度と硬度を持たせることができるため好ましい。このような造粒乾燥は、通常の造粒乾燥機を用いることができ、流動層造粒乾燥機、スプレードライがより好ましい。スプレードライヤーにより造粒乾燥するには、前記の湿ケーキをスラリーにし、必要に応じて湿式粉碎した後、噴霧乾燥するのが好ましい。造粒乾燥によりチタン濃縮物を30～300 μm の粒度に整粒することができ、ま

た、適切な硬度を有することができる。

[0025] 本発明のチタン濃縮物の製造方法では、予備浸出と本浸出、更には本浸出後に固液分離して得られた浸出物（好ましくは、脱シリカ処理を行った後の浸出物）の洗浄後に乾燥、特に造粒乾燥すると、ルチル構造を有する酸化チタンを含むチタン濃縮物を製造することができる。本発明の方法では高温で焼成しなくても、乾燥を行うとルチル型構造を有する酸化チタンのみを含有するチタン濃縮物が製造できる。ルチル型構造を有する酸化チタンは、塩素ガスとの反応性がよいため塩素化が効率よく行われる。得られたルチル構造を有する酸化チタンを含むチタン濃縮物は、必要に応じて硬度と純度を高めるために、600～1000℃の温度で焼成することができる。

実施例

[0026] 次に、本発明を実施例及び比較例に基づいて具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例及び比較例によって何ら限定されるものではない。

[0027] 用いた原料イルメナイト鉱石の主な成分組成を表1に示し、粒度分布を図1に示す。なお、各表中の総TiO₂は組成物中のTi含有率をTiO₂換算で表した値である。組成は、容量分析（Ti分及びFe分）とICP発光分光分析で分析した。粒度分布はレーザ回折／散乱式粒子径分布測定装置 LA-950（株式会社堀場製作所製）で測定した。

[0028] [表1]

成分	総TiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
含有率（質量％）	46.56	36.46	7.32	3.09	0.96	2.92

[0029] 実施例1

前記のイルメナイト鉱石をボールミルにて粉砕し330メッシュ（44μm）の篩を通過することを確認した。この粉砕物の粒度分布を図2に示す。得られた粉砕物と10質量％塩酸をV/W=10となるように、攪拌機付きの反応容器に入れて混合し、30℃で2時間攪拌しながら、予備浸出させた。その後、濾過と水洗によって固液分離し、得られた湿ケーキをコンデンサー付き反応槽に移し、V/W=3.77となるように、19質量％塩酸と混

合し、1還元当量倍（すなわち、3価の鉄分を2価に還元する量（還元当量）に対して1倍量）の $TiCl_3$ とともに、 $108^{\circ}C$ （沸点）で10時間本浸出させた。反応終了後、濾過と水洗によって固液分離して、次いで、スラリーにした後、スプレードライヤーにて噴霧乾燥してチタン濃縮物を得た。チタン濃縮物としてはスプレードライヤーのノズル交換により、平均粒度 $40\mu m$ の粒状乾燥物と平均粒度 $200\mu m$ の粒状乾燥物の二種を得た。得られたチタン濃縮物の主な成分組成を表2に示した。総 TiO_2 の全量は、ルチル構造を有する酸化チタンであり、アナターズ型構造酸化チタンやアモルファスの酸化チタンは含まれていなかった。表中の総 Fe は、分析した FeO と Fe_2O_3 の合計量を Fe 換算で表したものである。

[0030] [表2]

成分	総 TiO_2	総 Fe	MgO	Al_2O_3	SiO_2
含有率（質量％）	96.1	0.54	0.17	0.24	2.31

[0031] 実施例2

実施例1と同様にして得られた粉碎物と19質量％塩酸を $V/W=3.25$ となるように、攪拌機付きの反応容器に入れて混合し、 $60^{\circ}C$ で2時間循環攪拌しながら、1還元当量倍の $TiCl_3$ に相当する $Fe(0)$ （すなわち、金属鉄）存在下のもとで予備浸出させた。その後、コンデンサー付き反応槽に移し、 $V/W=3.50$ となるように、19質量％塩酸を追加混合し、 $108^{\circ}C$ （沸点）で10時間、前記の $Fe(0)$ により還元したチタン（ II ）塩存在下のもとで本浸出させた。反応終了後、濾過と水洗によって固液分離して、次いで、スラリーにした後、3％フッ酸溶液（フッ化水素酸水溶液）と混合して $70^{\circ}C$ で2時間攪拌して脱シリカ処理を行った。脱シリカ処理終了後、濾過と水洗によって固液分離して、次いで、スラリーにした後、スプレードライヤーにて噴霧乾燥してチタン濃縮物を得た。チタン濃縮物としてはスプレードライヤーのノズル交換により、平均粒度 $40\mu m$ の粒状乾燥物と平均粒度 $200\mu m$ の粒状乾燥物の二種を得た。チタン濃縮物の主な成分組成を表3に示した。総 TiO_2 の全量は、ルチル構造を有する酸化チ

タンであり、アナタース型構造の酸化チタンやアモルファスの酸化チタンは含まれていなかった。表中の総Feは、分析したFeOとFe₂O₃の合計量をFe換算で表したものである。

[0032] [表3]

成分	総TiO ₂	総Fe	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
含有率 (質量%)	96.7	0.20	0.12	0.35	0.61

[0033] 比較例1

実施例1で用いた粉碎前のイルメナイト鉱石と19質量%塩酸をV/W=3.77となるように、コンデンサー付き反応槽に入れて、1還元当量倍のTiCl₃とともに、108℃（沸点）で10時間浸出させた。反応終了後、濾過と水洗によって固液分離して、チタン濃縮物を得た。この時のチタン濃縮物乾燥品の主な成分組成を表4に示した。

[0034] [表4]

成分	総TiO ₂	総Fe	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
含有率 (質量%)	93.8	0.74	0.19	0.28	4.09

[0035] 実施例1及び実施例2と比較例1のチタン濃縮物を比較すると、実施例1及び実施例2のもののTiO₂品位が比較例1のものより高く、シリカ分、鉄分の含有量も少なくなっていることがわかった。また、実施例1及び実施例2のチタン濃縮物を用いて、流動塩素化を行ったところ、炉外に飛散されないため、生産設備に悪影響を与えることがないこと、また、効率的に流動塩素化を行うことができ、高い収率で四塩化チタンを製造できることがわかった。

産業上の利用可能性

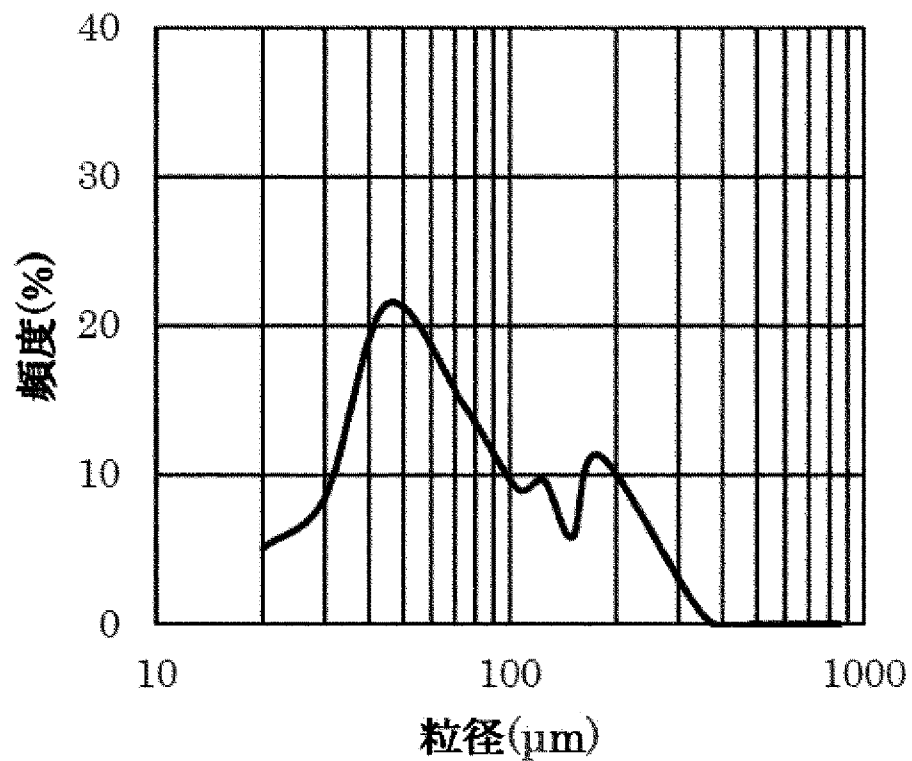
[0036] 本発明のチタン濃縮物の製造方法は、鉄分とシリカ分等の不純物を大量に含有している変成度の低い含チタン鉄鉱石等を出発原料にした場合でも、簡便な方法で、効率的に高品位なチタン濃縮物を製造することができ、高い収率で四塩化チタンを得ることができるなど産業上有用な技術である。

請求の範囲

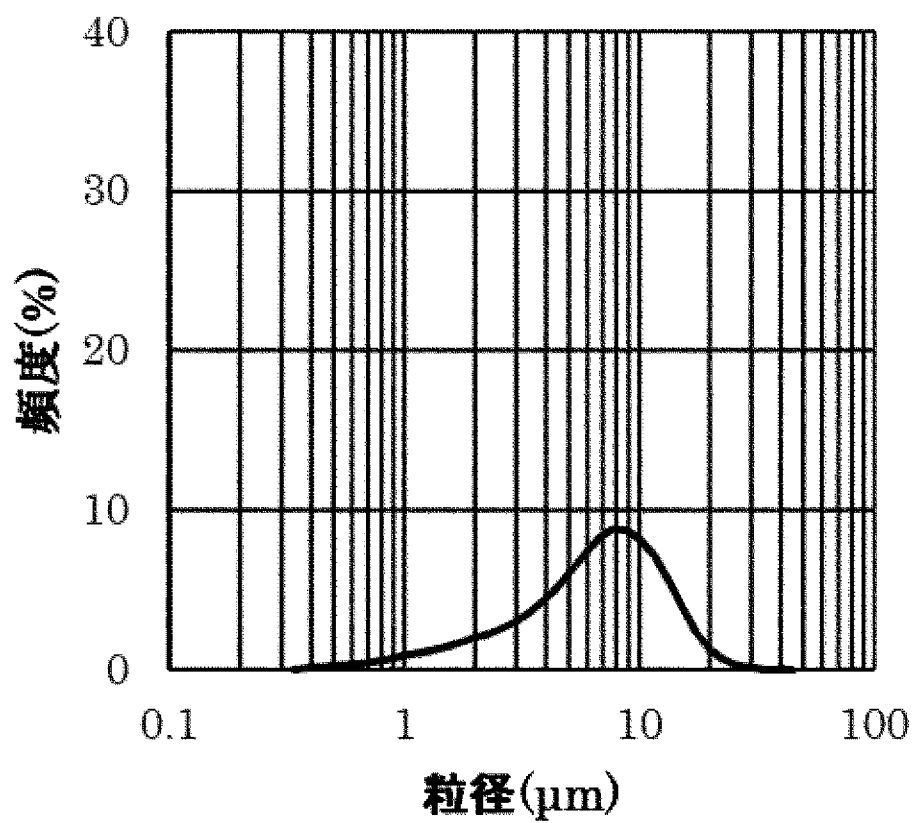
- [請求項1] 含チタン鉄鉱石又はその類似物を330メッシュの篩を通過する粒度に粉碎して得た粉碎物を、1～20質量%の塩酸初期濃度で80℃以下の反応温度にて予備浸出を行った後、可溶性還元性物質の存在下、15～20質量%の塩酸初期濃度で90℃以上の反応温度にて本浸出を行うことを含むチタン濃縮物の製造方法。
- [請求項2] 1～15質量%の塩酸初期濃度で予備浸出を行う請求項1に記載のチタン濃縮物の製造方法。
- [請求項3] 前記の本浸出を行った後、固液分離して得られた浸出物を洗浄し、乾燥することを含む請求項1又は2に記載のチタン濃縮物の製造方法。
- [請求項4] 乾燥が造粒乾燥である請求項3に記載のチタン濃縮物の製造方法。
- [請求項5] 乾燥して得られた乾燥物を600～1000℃の温度で焼成することを含む請求項3又は4に記載のチタン濃縮物の製造方法。
- [請求項6] 本浸出を浸出液の沸点以下の温度で行う請求項1～5の何れか一項に記載のチタン濃縮物の製造方法。
- [請求項7] 予備浸出をフッ素系添加剤の存在下で行う請求項1～6の何れか一項に記載のチタン濃縮物の製造方法。
- [請求項8] 予備浸出を可溶性還元物質の存在下で行うことを含む請求項1～7の何れか一項に記載のチタン濃縮物の製造方法。
- [請求項9] 前記の本浸出を行った後、フッ素系添加剤を添加する工程を行う請求項1～8の何れか一項に記載のチタン濃縮物の製造方法。
- [請求項10] チタン濃縮物がルチル構造を有する酸化チタンを含む請求項1～9の何れか一項に記載のチタン濃縮物の製造方法。
- [請求項11] 前記の乾燥を行って、ルチル構造を有する酸化チタンを含むチタン濃縮物を製造する請求項3又は4に記載のチタン濃縮物の製造方法。
- [請求項12] 可溶性還元性物質が、金属鉄及び／又は可溶性チタン塩である請求項1～11の何れか一項に記載のチタン濃縮物の製造方法。

[請求項13] 可溶性還元性物質が、チタン(III)塩である請求項 1 2 に記載のチタン濃縮物の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/025551

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G 23/04(2006.01)i; C22B 1/02(2006.01)i; C22B 34/12(2006.01)i; C22B 3/10(2006.01)i

FI: C22B34/12 101; C22B1/02; C22B3/10; C01G23/04 D; C22B34/12

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)

C01G23/04; C22B1/00-61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 7-500145 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 05.01.1995 (1995-01-05) claims, page 4, upper left column, line 1 to page 6, upper right column, line 5, examples	1-8, 10-13 9
Y	US 2015/0252448 A1 (KAMALEDDINE, Fouad F.) 10.09.2015 (2015-09-10) claims, example 1	1-8, 10-13
Y	CN 102978378 A (CHONGQING INSTITUTE OF GEOLOGY AND MINERAL RESOURCES) 20.03.2013 (2013-03-20) paragraphs [0034]-[0336]	1-8, 10-13
Y	WO 2014/125275 A1 (TIOXIDE EUROPE LIMITED) 21.08.2014 (2014-08-21) claims	1-8, 10-13
Y	JP 6-501741 A (WIMMERA INDUSTRIAL MINERALS PTY. LTD.) 24.02.1994 (1994-02-24) claims, page 4, lower right column, lines 20-25, example 1	1-8, 10-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* 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
17 August 2020 (17.08.2020)

Date of mailing of the international search report
25 August 2020 (25.08.2020)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/025551

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7-509279 A (RGC MINERAL SANDS LIMITED) 12.10.1995 (1995-10-12) claims, examples 2, 11	7, 8, 10-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/025551

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 7-500145 A	05 Jan. 1995	WO 1992/020827 A1 claims, page 1, lines 15-25, page 2, lower right column, lines 11-20, page 7, line 26 to page 14, line 27, examples US 5181956 A AU 2015092 A CA 2103056 A FI 935135 A MX 9202214 A CN 1068147 A TW 203630 B	
US 2015/0252448 A1	10 Sep. 2015	WO 2015/131266 A1 claims, example 1 EP 3114244 A CA 2941424 A AU 2015226786 A CN 106232840 A BR 112016020502 A (Family: none)	
CN 102978378 A	20 Mar. 2013	TW 201437382 A	
WO 2014/125275 A1	21 Apr. 2014	claims US 5427749 A claims, column 5, lines 51-59, example 1	
JP 6-501741 A	24 Feb. 1994	WO 1991/013180 A1 EP 1217083 A2 NZ 237273 A AU 7450791 A ZA 9101515 A AU 639089 B AU 4604693 A CA 2077441 A BR 9106105 A RU 2102510 C KR 10-0198697 B CA 2077441 A1	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/025551

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 7-509279 A	12 Oct. 1995	WO 1994/003647 A1 claims, examples 2, 11 US 5910621 A US 5578109 A EP 652977 A FI 950406 A BR 9306829 A AU 4551393 A CA 2141406 A PL 307302 A AU 676682 B ZA 9305474 A CZ 22695 A NZ 254007 A RU 95105989 A CN 1084898 A AU 5249493 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01G 23/04(2006.01)i; C22B 1/02(2006.01)i; C22B 34/12(2006.01)i; C22B 3/10(2006.01)i FI: C22B34/12 101; C22B1/02; C22B3/10; C01G23/04 D; C22B34/12														
B. 調査を行った分野														
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C01G23/04; C22B1/00-61/00														
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの														
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2020年													
日本国実用新案登録公報	1996-2020年													
日本国登録実用新案公報	1994-2020年													
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）														
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
Y A	JP 7-500145 A（イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー） 05.01.1995（1995-01-05） 特許請求の範囲、第4頁左上欄第1行-第6頁右上欄第5行、実施例	1-8, 10-13 9												
Y	US 2015/0252448 A1（KAMALEDDINE FOUAD F.）10.09.2015 （2015-09-10） 特許請求の範囲、実施例1	1-8, 10-13												
Y	CN 102978378 A（CHONGQING INSTITUTE OF GEOLOGY AND MINERAL RESOURCES）20.03.2013（2013-03-20） 段落0034-00336	1-8, 10-13												
Y	WO 2014/125275 A1（TIOXIDE EUROPE LIMITED）21.08.2014 （2014-08-21） 特許請求の範囲	1-8, 10-13												
Y	JP 6-501741 A（ウィメラ インダストリアル ミネラルズ プロプライエタリー リミテッド）24.02.1994（1994-02-24） 特許請求の範囲、第4頁右下欄第20-25行、例1	1-8, 10-13												
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの													
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの													
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献														
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献														
国際調査を完了した日 17.08.2020	国際調査報告の発送日 25.08.2020													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 河口 展明 4E 3770 電話番号 03-3581-1101 内線 3425													

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 7-509279 A (アールジーシー ミネラル サンドズ リミテッド) 12.10.1995 (1995 - 10 - 12) 特許請求の範囲、実施例 2、1 1	7, 8, 10-13

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/025551

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	7-500145	A	05.01.1995	WO 1992/020827 A1 特許請求の範囲、第1頁第 15-25行、第2頁右下 欄第11-20行、第7頁 第26行-第14頁第27 行、実施例	
				US 5181956 A	
				AU 2015092 A	
				CA 2103056 A	
				FI 935135 A	
				MX 9202214 A	
				CN 1068147 A	
				TW 203630 B	
US	2015/0252448	A1	10.09.2015	WO 2015/131266 A1 特許請求の範囲、実施例1	
				EP 3114244 A	
				CA 2941424 A	
				AU 2015226786 A	
				CN 106232840 A	
				BR 112016020502 A	
CN	102978378	A	20.03.2013	(ファミリーなし)	
WO	2014/125275	A1	21.08.2014	TW 201437382 A 特許請求の範囲	
JP	6-501741	A	24.02.1994	US 5427749 A 特許請求の範囲、第5欄第 51-59行、例1	
				WO 1991/013180 A1	
				EP 1217083 A2	
				NZ 237273 A	
				AU 7450791 A	
				ZA 9101515 A	
				AU 639089 B	
				AU 4604693 A	
				CA 2077441 A	
				BR 9106105 A	
				RU 2102510 C	
				KR 10-0198697 B	
				CA 2077441 A1	
JP	7-509279	A	12.10.1995	WO 1994/003647 A1 特許請求の範囲、実施例 2、11	
				US 5910621 A	
				US 5578109 A	
				EP 652977 A	
				FI 950406 A	
				BR 9306829 A	
				AU 4551393 A	
				CA 2141406 A	
				PL 307302 A	
				AU 676682 B	
				ZA 9305474 A	
				CZ 22695 A	

国際出願番号
PCT/JP2020/025551

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
		NZ	254007 A
		RU	95105989 A
		CN	1084898 A
		AU	5249493 A