



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0072645
(43) 공개일자 2008년08월06일

(51) Int. Cl.

CO1G 23/00 (2006.01) *CO1G 23/04* (2006.01)
CO1G 23/053 (2006.01) *CO1G 49/14* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7010898

(22) 출원일자 2008년05월06일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2008년05월06일

(86) 국제출원번호 PCT/IL2006/001185

국제출원일자 2006년10월15일

(87) 국제공개번호 WO 2007/043055

국제공개일자 2007년04월19일

(30) 우선권주장

171363 2005년10월11일 이스라엘(IL)

(뒷면에 계속)

(71) 출원인

조마 인터내셔널 에이에스

노르웨이 엔-7898 리밍엔 어 노르웨이언 컴퍼니

아셔 비트너 리미티드

이스라엘 91450 예루살렘 하르 훗쓰빔 하르텀 스트리트 19 바이넷 빌딩

(72) 발명자

비트너 아셔

이스라엘 96920 예루살렘 카디쉬 러즈 스트리트 60/2

이얄 아하론

이스라엘 93629 예루살렘 레비 스트리트 16

말리 레비탈

이스라엘 96781 예루살렘 보로초브 스트리트 35

(74) 대리인

유미특허법인

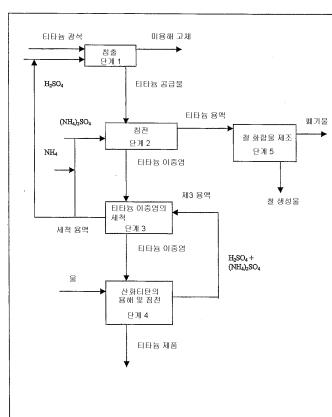
전체 청구항 수 : 총 49 항

(54) 티타늄 제품의 제조 방법

(57) 요 약

본 발명은, 순도 P2의 티타늄 이중염 침전물 및 순도 P3의 티타늄 용액을 형성함으로써 순도 P1의 티타늄 공급물 스트리밍을 산업적으로 정제하는 방법으로서(여기서 P2>P1>P3), i. 상기 공급물로부터, 물, 티타늄 이온, 그리고 암모늄, 알칼리 금속의 양이온, 양자 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 양이온, 및 OH, SO₄, H₂O₄, 할로겐화물 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 음이온을 포함하는 매체를 형성하되, 형성된 상기 매체에는 또한 (a) 티타늄 이온, 하나 이상의 상기 양이온 및 하나 이상의 상기 음이온을 포함하는 이중염 침전물; 및 (b) 티타늄 용액이 존재하는 것을 특징으로 하고; 상기 티타늄 용액에서의 상기 음이온의 농도는 15%보다 높고, 상기 티타늄 용액에서의 상기 음이온 농도에 대한 상기 양이온 농도의 비가 0.2보다 높고 1.6보다 낮은, 매체를 형성하는 단계; 및 ii. 상기 침전물의 적어도 일부를 상기 용액으로부터 분리하는 단계를 포함하는 정제 방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(30) 우선권주장

171364 2005년10월11일 이스라엘(IL)

178477 2006년10월05일 이스라엘(IL)

특허청구의 범위

청구항 1

순도 P2의 티타늄 이중염 침전물 및 순도 P3의 티타늄 용액을 형성함으로써 순도 P1의 저품위 티타늄 공급물 스트림(feed stream)을 산업적으로 정제하는 방법으로서(여기서 P2>P1>P3),

i. 상기 공급물로부터, 물, 티타늄 이온, 그리고 암모늄, 알칼리 금속의 양이온, 양자 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 양이온, 및 OH, SO₄, H_{SO}₄, 할로겐화물 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 음이온을 포함하는 매체(medium)를 형성하되, 형성된 상기 매체에는 또한 (a) 티타늄 이온, 하나 이상의 상기 양이온 및 하나 이상의 상기 음이온을 포함하는 이중염 침전물; 및 (b) 티타늄 용액이 존재하는 것을 특징으로 하고, 상기 티타늄 용액에서의 상기 음이온의 농도는 15%보다 높고, 상기 티타늄 용액에서의 상기 음이온 농도에 대한 상기 양이온 농도의 비가 0.2보다 높고 1.6보다 낮은, 매체를 형성하는 단계; 및

ii. 상기 침전물의 적어도 일부를 상기 용액으로부터 분리하는 단계

를 포함하는 정제 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

산화티탄을 형성하기 위해 상기 침전물을 처리하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

산화티탄이 아닌 티타늄 제품을 제조하기 위해 상기 침전물을 처리하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

티타늄 금속을 제조하기 위해 상기 침전물을 처리하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 티타늄 공급물 스트림이 폐기물 수용액인 것을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 티타늄 공급물 스트림이 철 양이온을 2 중량% 이상 포함하는 것을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 티타늄 공급물이 산 용액으로 티타늄 광석을 침출함으로써 형성되는 것임을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

P1이) 약 10% 내지 약 90% 범위인 것을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

P1이) 60% 미만인 것을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

P1이) 50% 미만인 것을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 티타늄 공급물 스트림이, 0.25보다 큰 Fe/Ti의 몰비로 철을 포함하고, 상기 티타늄 이중염 침전물에서의 상기 비가 0.02 미만인 것을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

P1이) 70% 미만이고, P2가 95%를 넘는 것을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 티타늄 공급물 스트림이 양자와, 할로겐화물, 황산염, 중황산염, 질산염 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 음이온을 포함하는 것을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 티타늄 공급물 스트림이 산업 공정으로부터의 부산물 스트림을 포함하는 것을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 티타늄 공급물 스트림이 철을 포함하고, 상기 공급물 스트림에서의 Fe/Ti의 몰비가 약 0.2:1 내지 약 3:1 범위인 것을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 이중염 침전물에서의 Fe/Ti의 몰비가 상기 공급물 스트림에서의 Fe/Ti의 몰비보다 5배수 만큼 더 작은 것을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 이중염에서의 상기 양이온이 암모늄인 것을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 18

제1항에 있어서,

상기 이중염에서의 상기 양이온이 나트륨 및 칼륨으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것임을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 19

제1항에 있어서,

상기 이중염에서의 상기 양이온이 OH, SO₄, HSO₄ 및 할로겐화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것임을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 20

제1항에 있어서,

상기 침전물이 티타늄 이중염 및 티타늄 염기성 이중염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것임을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 21

제1항에 있어서,

상기 침전물이 상기 공급물 스트림에 원래 존재하는 티타늄의 80% 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 22

제1항에 있어서,

P2/P3의 비가 2보다 큰 것을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 23

제1항에 있어서,

P2/P3의 비가 10보다 큰 것을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 24

제1항에 있어서,

상기 형성된 매체의 온도가 0~80°C 범위인 것을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 25

제1항에 있어서,

상기 형성된 매체의 온도가 10~50°C 범위인 것을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 26

제1항에 있어서,

상기 형성된 매체의 온도가 20~40°C 범위인 것을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 27

제1항에 있어서,

상기 티타늄 용액을 처리하여, 철 금속, 산화철, 다른 철 생성물, 상기 티타늄 공급물 용액에 존재하는 다른 다가의 양이온의 생성물, 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 생성물을 형성하는 단계를 추가로 포함하고, 상기 처리 단계는 결정화를 포함하는 것을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 28

제1항에 있어서,

상기 분리된 침전물을 세척하여, 순도가 P4인 세척된 침전물 및 순도가 P5(여기서, P4>P2>P5임)인 세척 용액을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 29

제28항에 있어서,

상기 세척 단계는, 하나 이상의 양이온과, 제1항의 상기 군으로부터 선택되는 하나 이상의 음이온을 포함하는 용액을 사용하여 수행되고, 상기 음이온의 농도는 15%보다 높고, 상기 티타늄 용액에서의 상기 음이온 농도에 대한 상기 양이온 농도의 비가 0.2보다 높고 1.6보다 낮은 것을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 30

제28항에 있어서,

상기 세척 단계가 양자, 암모늄 및 황산염 이온을 포함하는 용액을 사용하여 수행되는 것을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 31

제1항에 있어서,

상기 침전물을 재결정하고, 선택적으로 예비 세척하여, 순도가 P6인 침전물 및 순도가 P7인 모액(여기서, P6>P2>P7임)을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 32

제31항에 있어서,

상기 제결정 단계는, 하나 이상의 양이온 및 제1항의 상기 군으로부터 선택되는 하나 이상의 음이온을 포함하는 용액을 사용하여 수행되는 것을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 33

제1항에 있어서,

- a. 티타늄 이중염을 수용액 중에 용해하는 단계; 및
- b. 상기 용액으로부터 산화티탄을 침전시키기 위해 조건들의 변화를 유도하는 단계

를 추가로 포함하고,

상기 변화는 희석, 온도 상승, pH 증가 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 34

제2항에 있어서,

상기 산화티탄이 상기 공급물 스트림에 원래 존재하는 티타늄의 70% 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 35

제2항에 있어서,

상기 산화티탄이, 중간 크기가 5~100 나노미터 범위인 나노입자를 포함하는 것을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 36

제2항에 있어서,

상기 산화티탄이, 중간 크기가 100~300 나노미터 범위인 나노입자를 포함하는 것을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 37

제27항에 있어서,

상기 철 생성물이 철 이중염, 산화철 및 수산화철로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것임을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 38

제37항에 있어서,

상기 철 이중염의 음이온이 1가의 음이온, 2가의 음이온, 할로겐화물 음이온, 황산염과 중황산염 음이온 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것임을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 39

제37항에 있어서,

상기 철 이중염이 암모늄, 나트륨 및 칼륨으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 양이온을 포함하는 것을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 40

제27항에 있어서,

상기 다가의 양이온의 상기 화합물이 중성 이중염, 염기성 이중염, 산화물, 수산화물 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 41

제31항에 있어서,

상기 재결정이, 1가 양이온 염의 첨가, 1가 양이온 염기의 첨가, 온도 상승, 희석 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 처리에 의해 유도되는 것을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 42

제2항에 있어서,

상기 티타늄 이중염으로부터 산화티탄을 제조하기 위해,

a. 티타늄 이중염을 수용액 중에 용해하는 단계; 및

b. 희석, 온도 상승, pH 증가 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 처리에 의해 상기 용액으로부터 산화티탄의 침전을 유도하는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 43

제42항에 있어서,

상기 산화티탄이, 상기 이중염에 원래 존재하는 티타늄의 80% 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 44

제42항에 있어서,

상기 온도 상승이 80°C보다 높게 온도를 상승시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 45

제1항에 있어서,

P2가 80%보다 높은 것을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 46

제1항에 있어서,

P2가 85%보다 높은 것을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 47

제1항에 있어서,

P2가 95%보다 높은 것을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 48

제2항에 있어서,

상기 산화티탄이, 상기 티타늄 공급물 스트림 용액에 원래 존재하는 티타늄의 70% 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

청구항 49

제42항에 있어서,

상기 온도 상승이 120°C 내지 250°C 범위가 되도록 온도를 상승시키는 것을 의미하는 것을 특징으로 하는, 티타늄 공급물 스트림의 산업적 정제 방법.

명세서**기술분야**

<1> 본 발명은 티타늄 제품을 제조하기 위한 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 티타늄의 저품위-스트림(low-grade-stream) 용액으로부터 티타늄 제품을 제조하기 위한 방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 티타늄의 산업적 제조는 염소화(chlorination) 단계 또는 술폰화(sulfonation) 단계를 포함하는 것이 보통이고, 이때 고품위 티타늄 광석이 사용된다. 염소화 공정에서; 광석으로부터 티타늄을 추출하기 위해 HCl/Cl_2 가 사용되고, 염화티타늄은 중류되며; 이로써 고도로 정제된 티타늄이 생성된다. 그러나, 이 공정의 가장 큰 단점은 염화티타늄의 중류 및 정제에 고비용이 소요되는 점이다.

<3> 이산화티탄은 백색 안료로서 널리 사용되며, 그 시장은 연간 약 700만달러에 달한다.

<4> 백색 안료인 산화티탄은 통상적으로 고품위 티타늄 광석으로부터 제조된다. 그 제품은 불순물 함량, 입자 크기 및 입도분포에 대한 엄격한 표준에 합치되어야 한다. 산화티탄 입자의 입자 크기는 수 나노미터로부터 수백 나노미터 범위이다. 이들 제품의 생산에 사용되는 원재료의 비용이 높다.

<5> 본 발명에 개시되어 있는 방법에 의하면 티타늄 이중염(double salt)이 생성되는 정제 단계를 이용하여 저품위 티타늄 스트림(stream)으로부터 산화티탄을 제조할 수 있다.

<6> 티타늄 금속은 고품위 티타늄 광석으로부터 제조된다. 상기 제품은 불순물 함량에 대한 엄격한 표준에 합치되

어야 한다. 이러한 제품의 생산에 사용되는 원재료의 비용이 높다. 저품위 티타늄 광석 또는 산업적 공정으로부터 얻어지는 저품위 용액 스트림은 이를 제품의 생산에 사용되지 못한다.

<7> 본 발명에 개시되어 있는 방법은 티타늄 이중염이 생성되는 정제 단계를 이용하여 저품위 티타늄 스트림으로부터 티타늄 제품을 제조하는 방법을 제공한다.

<8> 이중염이란 2개의 상이한 양이온 및/또는 음이온으로 구성되는 결정이라 정의된다. 통상적으로 이것은 그 성분들의 단순한 염에 비해 용해도가 현저히 낮은 것을 특징으로 한다.

<9> Goroshchenko, Ya. G(이중 티타늄 및 황산암모늄)는 Doklady Akademii Nauk SSSR(1956), 109 532-4에서 순수 용액으로부터 $Ti(iv)$ 이중염의 침전에 대해 연구했으며, 고농도의 황산암모늄 또는 H_2SO_4 에서 염석 효과(salting out effect)가 관찰되며 상기 이중염의 용해도가 저하되는 것을 발견했다.

<10> 2003년에 SILVA HELIO JOSE에 의한 특허 BR 20012509는 일메나이트(ilmenite) 또는 다른 티타늄 함유 광석에 존재하는 다른 다가(polyvalent) 양이온으로부터 산화티탄을 분리한다. 여기에 제안된 방법에서, $Fe(III)$ 이 암모늄 이중염의 형태로 침전되기 전에 Fe 및 Al 이 티타늄염으로부터 분리된다. 일메나이트를 황산으로 침출(leaching)함으로써 얻어지는 용액에 황산암모늄을 첨가하여 2성분 염(binary salt)인 $(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $(NH_4)_2TiO(SO_4)2H_2O$ 및 $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 가 함께 침전되도록 유도했다.

<11> 이중염은 많은 수의 다가 양이온으로부터 생성될 수 있다. 티타늄, $Fe(III)$ 및 $Fe(II)$ 은 모두 이중염을 생성하여, 이들 이중염은 함께 침전되는 것이 보통이다.

<12> 상기 특허 및 문헌이 교시하는 바는, 다가 양이온의 이중염은 용이하게 침전되지만, 공침되어 저순도의 제품을 형성하는 경향이 있다는 사실이다. 저온에서의 상기 염의 침전은 이중염의 용해도를 감소시킴으로써 티타늄 이중염의 침전 수율을 증가시킬 수 있지만, 생성물의 순도를 감소시킬 것으로 예상된다. 그 결과, 이중염 기술을 이용하여 티타늄염을 정제하는 산업적 방법은 없다.

<13> 본 발명에 따르면, 놀랍게도, 다가 양이온 및 특히 $Fe(II)$ 및 $Fe(III)$ 를 높은 비율로 함유하는 용액으로부터 티타늄 이중염을 높은 수율 및 높은 선택도(selectivity)로 침전시켜 다가 양이온에 대한 티타늄 비율이 높은 제품을 생성할 수 있다는 사실이 밝혀졌다.

<14> 놀랍게도, 음이온 농도가 20%보다 높고, 음이온에 대한 1가 양이온의 비율이 0.2 내지 1.4인 모액(mother liquor)을 사용하면, 결정화 수율이 매우 높으면서도 이중염의 순도가 매우 높다는 사실이 밝혀졌다. 또한 놀랍게도, 생성된 이중염은 티타늄의 손실이 매우 적게 세척될 수 있고, 티타늄 금속, 티타늄 금속용 원재료 및 다른 고순도의 금속 제품, 그리고 산화티탄 및 티타늄염을 제조하기에 충분한 품위의 생성물을 제공한다는 사실이 밝혀졌다. 이러한 높은 순도는, 용액 중에 $Fe(III)$ 및 $Fe(II)$ 모두가 다량 존재하고 유사한 이중염을 형성할 수 있다는 사실에도 불구하고 얻어진다. 음이온에 대한 1가 양이온의 비율이 더 높은 경우에는, 티타늄 이중염과 함께 철 이중염이 공침함으로써 생성물의 순도를 저하시킨다.

<15> 본 발명은, 저품위 티타늄 스트림을 사용하여 고품위 티타늄, 고품위 이산화티탄을 제조하기 위한 원재료, 고품위 티타늄 금속, 및 티타닐 클로라이드, 티타닐 세레이트 및 기타 티타늄염과 같은 다른 티타늄 제품을 제조하는, 매우 효율적이고 비용이 낮은 정제 방법을 제공한다.

발명의 상세한 설명

<16> 이러한 기술 상황을 감안하여, 본 발명에 따르면, 순도 P2의 티타늄 이중염 침전물 및 순도 P3의 티타늄 용액을 형성함으로써 순도 P1의 저품위 티타늄 공급물 스트림(feed stream)을 산업적으로 정제하는 방법으로서(여기서 $P2 > P1 > P3$),

<17> i. 상기 공급물로부터, 물, 티타늄 이온, 그리고 암모늄, 알칼리 금속의 양이온, 양자 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 양이온, 및 OH , SO_4 , H_2SO_4 , 할로겐화물 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 음이온을 포함하는 매체(medium)를 형성하되, 형성된 상기 매체에는 또한 (a) 티타늄 이온, 하나 이상의 상기 양이온 및 하나 이상의 상기 음이온을 포함하는 이중염 침전물; 및 (b) 티타늄 용액이 존재하는 것을 특징으로 하고, 상기 티타늄 용액에서의 상기 음이온의 농도는 15%보다 높고, 상기 티타늄 용액에서의 상기 음이온 농도에 대한 상기 양이온 농도의 비가 0.2보다 높고 1.6보다 낮은, 매체를 형성하는 단계; 및

<18> ii. 상기 침전물의 적어도 일부를 상기 용액으로부터 분리하는 단계

- <19> 를 포함하는 정제 방법이 제공된다.
- <20> 본 명세서에서 사용되는 티타늄 이중염이라는 용어는, 하나의 음이온과 2개의 상이한 양이온으로 구성되고 상기 양이온 중 하나는 티타늄인 결정을 의미한다.
- <21> 본 명세서에서 사용되는 양이온이라는 용어는 상기 이중염에 존재하는 1가의 양이온을 의미한다.
- <22> 본 명세서에서 사용되는 음이온이라는 용어는 상기 이중염에 존재하는 음이온을 의미한다.
- <23> 순도 또는 P는 다가의 금속 전체에 대한 티타늄의 중량비로 정의되고, 순도는 여러 경우에 퍼센트로 제시되며, 예를 들면 본 명세서에서 사용되는 P1은 티타늄 공급물 용액의 순도를 의미하고, P2는 티타늄 이중염의 순도를 의미하고, P3는 티타늄 용액(티타늄 이중염의 제조 시에 형성되는 모액)의 순도를 의미한다.
- <24> 본 명세서에서 사용되는 티타늄 금속이라는 용어는, 본 발명의 개시에서 티타늄 스펜지 또는 임의의 다른 티타늄 금속성 생성물에서와 같은 원소 티타늄을 의미한다.
- <25> 본 명세서에서 사용되는 티타늄 제품이라는 용어는, 수산화티탄, 옥시수산화티탄, 염화티탄, 옥시염화티탄, 황산티탄, 옥시황산티탄 및 그밖의 티타늄 유기염 또는 무기염과 같은 티타늄을 함유하는 다양한 제품을 의미한다.
- <26> 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 티타늄 공급물은 산 용액을 사용하여 티타늄 광석을 침출함으로써 형성되는 티타늄의 저품위 스트림 용액일 수 있다. 또 다른 실시예에 따르면, 상기 티타늄 공급물은, 산 염화물, 황산, 질산 및 이들의 임의의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 산을 포함한다.
- <27> 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 공급물 용액은 산업 공정에서 나오는 폐기물 스트림을 포함하고, 또 다른 실시예에서 상기 티타늄 공급물은 티타늄 제조 공정에서 나오는 폐기물 스트림을 포함한다.
- <28> 본 발명은 이렇게 해서 티타늄 공급물 스트림, 특히 저품위 티타늄 스트림으로부터의 공급물 스트림을 정제하기 위한 매우 효율적인 방법을 제공한다.
- <29> 또 다른 실시예에 따르면, 본 발명은 상기 침전물을 처리하여 산화티탄을 제조하는 단계를 추가로 포함한다.
- <30> 산화티탄 생성물 중에는 아나타제(anatase), 루타일(rutile) 및 브루카이트(brookite)가 있다.
- <31> 또 다른 실시예에 따르면, 본 발명은 상기 침전물을 처리하여 산화티탄이 아닌 티타늄 제품을 제조하는 단계를 추가로 포함한다.
- <32> 상기 제품 중에는 $Ti(OH)_4$, $TiOCl_2$, $TiCl_4$, $TiOSO_4$, $TiO(NO_3)_2$, 그 밖의 티타늄 무기염 및 티타늄 유기염이 있다.
- <33> 본 발명의 다른 바람직한 실시예에서, 상기 침전물을 처리하여 티타늄 금속을 제조하는 추가적 단계를 포함하는 방법이 제공된다.
- <34> 본 발명의 바람직한 실시예에서, 상기 티타늄 공급물 스트림은 폐기물 수용액이다.
- <35> 본 발명의 바람직한 실시예에서, 상기 티타늄 공급물은 산 용액을 사용하여 티타늄 광석을 침출함으로써 형성된다.
- <36> 일 실시예에서, 상기 티타늄 공급물의 순도 P1은 약 10% 내지 약 90%의 범위이다. 바람직하게는 P1은 60% 미만이다. 특히 바람직한 실시예에서, P1은 50% 미만이고, 또 다른 바람직한 실시예에서 P1은 45% 미만이다.
- <37> 일 실시예에 따르면, 상기 티타늄 공급물은 Fe/Ti 비가 0.25 이상인 철을 포함하고, 티타늄 이중염 침전물은 0.02 미만의 Fe/Ti 비를 함유한다.
- <38> 본 발명의 바람직한 실시예에서, P1은 70% 미만이고, P2는 95%보다 크다.
- <39> 본 발명의 특히 바람직한 실시예에서, 상기 티타늄 공급물 스트림은 양자 및 할로겐화물, 황산염, 질산염 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 음이온을 포함한다.
- <40> 본 발명의 바람직한 실시예에서, 상기 티타늄 공급물 스트림은 산업 공정으로부터의 폐기물 스트림을 포함한다.
- <41> 본 발명의 몇몇 바람직한 실시예에서, 상기 티타늄 공급물 스트림은 철을 포함하고, 상기 저품위 스트림에서의 상기 철과 티타늄 사이의 몰비는 약 0.2:1 내지 약 3:1 범위이다.
- <42> 상기 바람직한 실시예에서, 바람직하게는 상기 이중염에서의 티타늄과 철 사이의 몰비는 상기 공급물 스트림에

서의 몰비보다 5배 이상 더 크다.

<43> 본 발명의 몇몇 바람직한 실시예에서, 상기 이중염에서의 양이온은 암모늄이다.

<44> 본 발명의 다른 바람직한 실시예에서, 상기 이중염에서의 양이온은 나트륨과 칼륨으로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

<45> 본 발명의 몇몇 바람직한 실시예에서, 상기 이중염에서의 음이온은 OH, SO₄, HSO₄ 및 할로겐화물로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

<46> 본 발명의 바람직한 실시예에서, 상기 침전물은 티타늄 이중염 및 티타늄 염기성 이중염으로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

바람직하게는, 상기 침전물은 상기 저품위 스트립 용액에 본래 존재하는 티타늄의 80% 이상을 함유한다.

<48> 본 발명의 바람직한 실시예에서, P2/P3 비는 2보다 크다.

<49> 본 발명의 보다 바람직한 실시예에서, 상기 침전물은 티타늄 공급물에 존재하는 티타늄의 85%보다 많은 양을 함유하고, 다가의 불순물들 사이의 비, 즉 (1-P3)/(1-P2)는 10보다 크다.

<50> 본 발명의 특히 바람직한 실시예에서, P2/P3 비는 10보다 크다.

<51> 본 발명의 바람직한 실시예에서, 상기 형성된 매체의 온도는 0~80°C의 범위이다.

<52> 본 발명의 특히 바람직한 실시예에서, 상기 접촉이 실행되는 온도는 10~50°C의 범위이다.

<53> 본 발명의 가장 바람직한 실시예에서, 상기 접촉이 실행되는 온도는 20~40°C의 범위이다.

<54> 본 발명의 바람직한 실시예에서, 상기 티타늄 용액은 철 금속, 산화철 및 상기 티타늄 공급물 용액에 존재하는 다른 다가의 양이온의 생성물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 생성물을 형성하도록 변형되고, 상기 변형 단계 중 하나는 결정화이다.

<55> 상기 바람직한 실시예에서, 바람직하게는 상기 철 함유 생성물은 철 이중염, 산화철 및 수산화철로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

<56> 상기 바람직한 실시예에서, 바람직하게는 상기 철 이중염의 음이온은 1가의 음이온, 2가의 음이온, 할로겐화물 음이온, 황산염과 중황산염 음이온, 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

<57> 상기 바람직한 실시예에서, 바람직하게는 상기 철 이중염의 제2 양이온은 암모늄, 나트륨 및 칼륨으로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

<58> 상기 바람직한 실시예에서, 바람직하게는 상기 다가의 양이온 화합물을 중성 이중염, 염기성 이중염, 금속 산화물 및 상기 다가의 양이온의 금속 수산화물로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

<59> 본 발명의 몇몇 바람직한 실시예에서, 상기 방법은 순도 P4의 정제된 세척 침전물 및 순도 P5의 세척 용액을 형성하도록 용액에 의한 침전물 세척 단계를 추가로 포함하고, 여기서 P4>P2>P5이다.

<60> 바람직한 실시예에 따르면, 상기 세척 용액은 티타늄 이중염에 존재하는 것과 동일한 음이온 및 양이온을 포함하고, 상기 양이온은 암모늄, 알칼리 금속 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 상기 음이온은 SO₄, HSO₄, 할로겐화물 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 상기 음이온의 농도는 15%보다 높고, 상기 티타늄 용액 중의 상기 음이온에 대한 상기 양이온의 농도비는 0.2보다 높고 1.6보다 낮다.

<61> 상기 바람직한 실시예에서, 바람직하게는 상기 세척은 양자, 암모늄 및 황산 이온을 포함하는 용액에 의해 이루어진다.

<62> 상기 바람직한 실시예에서, 상기 세척된 침전물의 순도는 99%보다 높다.

<63> 본 발명의 다른 바람직한 실시예에서, 상기 방법은 순도가 P6인 침전물 및 순도가 P7인 모액을 형성하도록 상기 침전물, 선택적으로 예비 세척된 침전물을 재결정시키는 단계를 추가로 포함하고, 여기서 P6>P2>P7이다.

<64> 상기 바람직한 실시예에서, 상기 재결정된 침전물의 순도는 99%보다 높고, 보다 바람직하게는 99.9%보다 높다.

<65> 바람직하게는, 상기 결정화는 1가 양이온염의 첨가, 1가 양이온 염기의 첨가, 온도 상승, 희석 및 이들의 조합

으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 처리에 의해 유도된다.

<66> 바람직하게는 상기 재결정은 이제까지 언급한 군으로부터 선택되는 하나 이상의 양이온 및 하나 이상의 음이온을 포함하는 용액을 사용한다.

<67> 본 발명의 몇몇 실시예에서, 산화티탄의 침전을 통해 상기 티타늄 이중염 용액으로부터 산화티탄을 제조하기 위해, 상기 방법은 하기 단계를 포함한다:

<68> a. 수용액 중에 티타늄 이중염을 용해하는 단계; 및

<69> b. 상기 용액으로부터 산화티탄을 침전시키기 위해 조건들의 변화를 유도하는 단계, 여기서 상기 변화는 희석, 온도 상승, pH 증가 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

<70> 상기 바람직한 실시예에서, 바람직하게는 상기 산화티탄에서의 티타늄의 양과 상기 티타늄 이중염에서의 티타늄의 양 사이의 중량비는 0.8보다 크다.

<71> 상기 바람직한 실시예에서, 상기 온도 상승은 온도를 80°C보다 높게 상승시키는 것을 의미한다.

<72> 바람직하게는, 상기 티타늄 이중염의 순도(P2)는 80%보다 높다.

<73> 본 발명의 특히 바람직한 실시예에서, 상기 티타늄 이중염의 순도(P2)는 85%보다 높다.

<74> 본 발명의 가장 바람직한 실시예에서, 상기 티타늄 이중염의 순도(P2)는 95%보다 높다.

<75> 본 발명의 다른 바람직한 실시예에서, 상기 침전물을 처리하는 단계는 산화티탄의 제조 단계를 포함하고, 상기 방법은 하기 단계를 포함한다:

<76> a. 티타늄 이중염을 수용액 중에 용해시키는 단계;

<77> b. 상기 용액으로부터 수산화티탄 침전물을 형성하기 위해 조건들의 변화를 유도하는 단계(여기서 상기 변화는 희석, 온도 상승, pH 증가 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택됨), 및

<78> c. 티탄산을 산화티탄으로 변환시키는 단계.

<79> 상기 바람직한 실시예에서, 바람직하게는 상기 산화티탄은 상기 티타늄 공급물에 존재했던 티타늄의 70% 이상을 함유한다.

<80> 바람직하게는, 산화티탄은 5~100 나노미터의 중간 범위의 나노 입자 형태로 되어 있다.

<81> 본 발명의 바람직한 실시예에서, 산화티탄은 100~300 나노미터의 중간 범위의 나노 입자 형태로 되어 있다.

<82> 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 티타늄 공급물은 다른 다가의 양이온 중에서 Fe로도 이루어진다.

<83> 몇몇 바람직한 실시예에 따르면, 황산암모늄의 잔류 농도는 20%보다 높고, 티타늄 용액에서의 잔류 NH_4/SO_4 비는 0.2:1~3.1:1 범위이고, 보다 바람직하게는 0.2:1~1.4:1 범위, 가장 바람직하게는 0.2:1~0.7:1 범위이다.

<84> 바람직하게는, 형성된 침전물은 티타늄 이중염 및 티타늄 염기성 이중염으로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 특히 바람직한 것은, 상기 침전물이 상기 티타늄 공급물에 존재했던 티타늄의 80% 이상, 가장 바람직하게는 85% 이상을 함유하는 실시예이다.

<85> 바람직한 실시예에서, 티타늄 공급물은 0.25 이상의 Fe/Ti 비로 함유하고, 티타늄 이중염 침전물은 0.04 미만, 보다 바람직하게는 0.02 미만의 Fe/Ti 비로 함유한다.

<86> 바람직한 실시예에서, P1은 70% 미만이고, P2는 95%보다 높다.

<87> $\text{Ti}(\text{iv})$, $\text{Fe}(\text{II})$ 및 $\text{Fe}(\text{III})$ 모두는 이중염을 형성하고, 함께 공침되기 쉽다. 이중염에 존재하는 제2 염의 최종 농도에서만 양이온은 암모니아 또는 알칼리이고, 음이온은 이중염의 음이온이다.

<88> 10%를 초과하는 티타늄 용액에서, 음이온에 대한 제2 양이온의 비가 0.1~1.6일 때, 티타늄 이중염이 높은 순도로 침전된다. 상기 비가 이 범위를 벗어나면, $\text{Fe}(\text{III})$ 및 특히 $\text{Fe}(\text{II})$ 는 Ti 이중염과 함께 공침된다. 이러한 특수 조건은 티타늄 이중염의 침전이 높은 수율로 침전될 수 있게 한다. 침전 수율은 잔류 제2의 염 농도의 증가에 따라 증가되고, 순도는 양이온/음이온 비가 0.2~0.8 범위로 좁을 때 가장 높다.

<89> 바람직하게는, 상기 침전물의 순도 P2는 80%보다 높다, 특히 바람직한 실시예에서, 상기 순도는 90%보다 높고,

순도 P2가 95%보다 높은 것이 가장 바람직하다.

<90> 바람직한 실시예에 따르면, 매체는 황산염 이온을 포함하고, SO_4^{2-} 에 대한 양이온(암모니아 또는 알칼리 금속)의 몰비가 0.1보다 크고 1.6보다 작다. 또 다른 바람직한 실시예에 따르면, 상기 몰비는 0.2보다 크고 1.4보다 작으며, 또 다른 바람직한 실시예에 따르면 0.4보다 크고 0.8보다 작다.

<91> 또 다른 바람직한 실시예에서, 티타늄 이중염은 암모늄 티타늄 설페이트이고, 침전물을 세척하기 위해 사용되는 상기 제3 용액은 양자, 암모니아 및 황산염을 포함하고 여기서 SO_4^{2-} 에 대한 암모니아의 비는 0.2~1.4이다. 또 다른 바람직한 실시예에 따르면, 상기 용액은 또한 티타늄을 함유한다.

<92> 바람직하게는, 상기 침전물을 용해하기 위한 상기 용액은, 암모늄, 알칼리 금속 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 양이온과, OH^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- , 할로겐화물, 산 할로겐화물 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 음이온을 포함한다.

<93> 또 다른 바람직한 실시예에 따르면, 상기 용액은 물을 포함한다.

<94> 바람직한 실시예에서, 세척 용액 중의 최종적인 양이온에 대한 음이온의 비는 0.2~1.4이다.

<95> 침전물은 물 또는 임의의 다른 용액 중에 용해될 수 있고, 이중염에 존재하는 음이온 및 양이온을 함유하는 상기 염은 최종적 염 농도를 10%보다 높게, 보다 바람직하게는 20%보다 높게, 가장 바람직하게는 30%보다 높게 하고, 음이온에 대한 양이온의 비가 0.2~1.4가 되도록 첨가된다.

<96> 본 발명의 특히 바람직한 실시예에서, 상기 침전물을 처리하는 공정은 하기 단계를 포함하는 염화티탄의 제조 단계를 포함한다:

<97> i. 티타늄 이중염 및 Cl^- 염을 용매 또는 최소량의 물에 용해시키는 단계; 및

<98> ii. 상기 용액으로부터 TiCl_4 를 증류하는 단계.

<99> 또 다른 바람직한 실시예에서, 티타늄 이중염은 티탄산을 침전시키는 온도보다 낮은 온도에서 염기와 접촉한다. 침전물은 세척되고 산에 용해된다.

<100> 바람직한 실시예에서, 상기 산은 HCl 이고, 생성물은 티타닐 클로라이드이다. 또 다른 바람직한 실시예에서, 상기 산은 H_2SO_4 이고, 생성물은 티타닐 설페이트이며, 또 다른 바람직한 실시예에서, 상기 산은 유기산 또는 임의의 무기산이다.

<101> 또 다른 바람직한 실시예에 따르면, 상기 염화티탄은 상기 티타늄 공급물 용액에 존재했던 티타늄의 70% 이상, 보다 바람직하게는 85% 이상을 함유한다.

<102> 또한, 제1 바람직한 실시예에 따르면, 상기 염화티탄 또는 티타닐 클로라이드는 또한 티타늄 금속의 제조용으로 사용된다.

<103> 또 다른 바람직한 실시예에 따르면, 티타늄 금속은 생성되는 임의의 티타늄염으로부터 제조되고, 보다 바람직하게는 환원제로서 Na 또는 Mg 를 사용하는 크롤 프로세스(Kroll Process)를 이용한 환원 또는 임의의 다른 통상적인 환원법에 의해 티타늄 이중염 용액으로부터 직접 제조된다.

<104> 바람직한 실시예에 따르면, 생성물은 티타늄 스펀지나 티타늄 잉곳과 같은 원소 상태의 티타늄 또는 임의의 다른 원소 상태의 티타늄 제품이다.

<105> 바람직한 실시예에 따르면, 상기 티타늄 용액은 결정화에 의해 변형되어 철 금속, 산화철 및 상기 티타늄 공급물에 존재하는 다른 다가의 양이온의 생성물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 생성물을 형성한다.

<106> 또 다른 바람직한 실시예에 따르면, 상기 철 함유 생성물은 이중 철염, 산화철 및 수산화철로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

<107> 바람직한 실시예에 따르면, 상기 이중 철염을 포함하는 음이온은 1가의 음이온, 2가의 음이온, 할로겐화물 음이온, 황산염과 중황산염 음이온 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

<108> 또 다른 바람직한 실시예에 따르면, 상기 이중 철염의 제2 양이온은 암모늄, 나트륨 및 칼륨으로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

- <109> 바람직한 실시예에 따르면, 상기 제2 용액은 결정화 단계에 의해 변형되어, 그의 양이온의 중성 이중염, 염기성 이중염, 금속 산화물 및 금속 수산화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 상기 티타늄 공급물에 존재하는 다른 다가 양이온의 생성물을 형성한다.
- <110> 또 다른 바람직한 실시예에 따르면, 상기 결정화 단계는 1가의 양이온 염의 첨가, 1가의 양이온 염기의 첨가, 온도 상승, 희석 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 단계에 의해 유도된다.
- <111> 본 발명의 또 다른 태양에서는, 티타늄 이중염의 환원을 통해 티타늄 이중염 용액으로부터 티타늄 금속을 제조하는 방법으로서,
- <112> i. 용액 중에 티타늄 이중염을 용해시키는 단계;
 - <113> ii. 상기 용액으로부터 이중염 중의 티타늄을 환원하는 환원 조건을 유도하는 단계; 및
 - <114> iii. 원소 상태의 금속을 추가로 처리하는 단계
- <115>를 포함하는 제조 방법이 제공된다.
- <116> 바람직한 실시예에 따르면, 상기 티타늄 금속 또는 염화티탄에서의 티타늄 총량 사이의 비는 초기 티타늄량의 0.8보다 크고, 보다 바람직하게는 0.95보다 크다.
- <117> 바람직한 실시예에 따르면, 상기 환원 방법은 80°C보다 높게 승온시키는 것을 의미한다. 특히 바람직한 실시예에서, 상기 승온 공정은 200°C보다 높게 승온시키는 것, 가장 바람직하게는 250°C보다 높게 승온시키는 것을 의미한다.
- <118> 본 발명의 태양을 보다 충분히 이해하고 인식할 수 있도록, 이하의 실시예에서의 특정한 바람직한 실시예와 관련하여, 또한 첨부 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 하는데, 본 발명을 이를 특별한 실시예들에 한정하려는 것은 아니다. 그와는 반대로, 첨부하는 청구의 범위에 의해 정의되어 있는 본 발명의 범위에 포함될 수 있는 모든 대안, 변형 및 등가물을 포함하고자 하는 것이다. 따라서, 바람직한 실시예를 포함하는 이하의 실시예들은 본 발명의 실시를 예시하는 것이며, 제시된 구체적 사항들은 예시되는 것이며 단지 본 발명의 바람직한 실시예의 예시적 검토를 위한 것일 뿐이며, 포뮬레이션 과정과 아울러 본 발명의 원리 및 개념적 태양에 대한 가장 유용하고 용이하게 이해되는 설명이라고 생각되는 것을 제공하기 위해 제시된다.

실 시 예

- <120> 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 바람직한 방법 중 하나의 흐름도를 나타낸다. 단계 1에서, 산 용액을 사용하여 티타늄 광석을 침출시켜 티타늄염의 티타늄 공급물 용액을 형성하는데, 상기 산은 산 할로겐화물, 황산, 질산 및 임의의 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 설명의 단순화를 위해, 도 1에서는 상기 산으로서 황산이 선택되었다. 다음과 같은 2개의 스트림이 침출 단계로부터 배출된다: 용해되지 않은 고체를 함유하는 폐기물 스트림 및 단계 2, 즉 침전 단계로 유입되는 티타늄 공급물로서 정의된 스트림.
- <121> 티타늄 공급물이 침출 단계에서 형성되는 방법의 대안으로서, 본 발명의 또 다른 바람직한 실시예에서는, 티타늄 제조 공정에서 나오는 폐기물 스트림 또는 철 제조 공정에서 나오는 폐기물 스트림을 단계 2에서 침전 단계로 도입한다.
- <122> 단계 2(침전 단계)에서, 상기 매체는 티타늄 공급물을, 음이온 및 1가의 양이온으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 반응제와 혼합함으로써 형성되고, 침전되는 티타늄 이중염 및 여기서는 티타늄 용액이라 지칭되는 모액을 형성하도록, 상기 염의 양이온은 암모늄 및 알칼리 금속 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 음이온 염은 OH, SO₄, HSO₄, 할로겐화물 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택된다.
- <123> 설명의 단순화를 위해, 도 1은 (NH₄)₂SO₄를 함유하는 용액을 단계 2에 첨가하는 공정을 예시한다.
- <124> 바람직한 실시예에서, 이 단계는 0~80°C의 온도 범위에서 수행되고, 또 다른 바람직한 실시예에서, 이 단계는 10~50°C의 온도 범위에서 수행되고, 또 다른 바람직한 실시예에서는 20~40°C의 온도 범위에서 수행된다.
- <125> 다음의 두 스트림이 침전 단계에서 배출된다: 형성된 티타늄 이중염(이것은 침전됨) 및 티타늄 용액. 모액에서의 암모니아와 SO₄⁼ 사이의 몰비는 0.1보다 크다. 또 다른 바람직한 실시예에서, 상기 몰비는 0.2보다 크고 1.4보다 작으며, 또 다른 바람직한 실시예에서, 상기 몰비는 0.4보다 크고 0.8보다 작다.

- <126> 본 도면에서, 상기 티타늄 이중염 내의 제2 양이온은 암모늄이지만, 또 다른 바람직한 실시예에서 그것은 나트륨, 칼륨 및 임의의 알칼리성 금속으로 이루어지는 군으로부터 선택된다.
- <127> 이 단계는 매우 효과적이다. 바람직한 실시예에서, 상기 티타늄 이중염은 상기 티타늄 공급물에 존재했던 티타늄의 80% 이상, 보다 바람직하게는 85% 이상을 포함한다.
- <128> 또한, 이 단계는 티타늄 이중염의 순도(P2)가 80%보다 높고, 바람직하게는 85%보다 높고, 더 바람직하게는 90%보다 높고, 가장 바람직한 실시예에서는 95%보다 높으며, P2/P3 비가 2보다 크고, 더 바람직하게는 5보다 크고, 가장 바람직하게는 10보다 큰, 고순도의 티타늄 이중염이 형성되는 것을 특징으로 한다.
- <129> 다음의 두 스트림이 침전 단계에서 배출된다: 형성된 티타늄 이중염(이것은 침전됨) 및 단계 5로 유입되는 용액.
- <130> 단계 2에서 침전되는 형성된 티타늄 이중염 중 적어도 일부는 상기 용액으로부터 분리되어 세척 단계를 위한 단계 3에 유입된다. 이 단계에서, 이중염은 제3 용액에 의해 세척되어, P4의 티타늄 순도를 가진 티타늄염의 정제된 침전물 및 P5의 티타늄 순도를 가진 세척 용액이 형성되는데, 여기서 P4>P2>P5이다.
- <131> 상기 제3 용액은 상기 침전 단계(단계 2)에서 사용된 것과 동일한 양이온 및 음이온을 포함한다. 바람직한 실시예에서, 본 도면에서 알 수 있는 바와 같이, 이 용액은 NH_4HSO_4 및 H_2SO_4 를 함유하고, 더 특정한 실시예에서 상기 용액 중의 SO_4/HSO_4 몰비는 2보다 작다.
- <132> 도 1은 상기 제3 용액이 단계 4로부터 배출되는 재순환 스트림이라는 것을 나타낸다. 또한 도 1은 상기 세척 용액이 세척 단계에서 배출되고, 그중 일부는 침가되는 NH_4OH 와 함께 단계 2로 재순환되고, 또 다른 일부는 침가되는 H_2SO_4 와 함께 침출 단계인 단계 1로 재순환되는 것을 나타낸다.
- <133> 이어서, 티타늄 이중염 침전물은 용해 및 재침전 단계(단계 4)로 유입되어, 티타늄 순도가 P6인 정제된 티타늄 염 침전물 및 티타늄 순도가 P7인 제2 세척 용액을 형성하는데, 여기서 P6>P2>P7이다.
- <134> 바람직한 실시예에서, 이 단계에서의 용액은 단계 2에서 사용된 것과 동일한 양이온 및 음이온을 포함한다. 또 다른 실시예에 따르면, 상기 용액은 단계 3으로 재순환되는 NH_4HSO_4 및 H_2SO_4 를 포함한다. 또 다른 실시예에 따르면 도 1에서 설명한 바와 같이, 상기 용액은 물이다.
- <135> 바람직한 실시예에서, 재결정 단계는 회석, 가열, pH의 증가 또는 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 단계에 의해 유도된다. 재결정 단계에서 배출되는 티타늄 제품은 상기 저품위 소스 용액에 존재했던 티타늄의 70% 이상, 보다 바람직하게는 85% 이상을 함유한다. 또 다른 바람직한 실시예에서, 상기 티타늄 제품은 티타늄 금속을 생성하기에 충분한 순도를 가진 염화티탄 또는 티타닐 클로라이드이다.
- <136> 바람직한 실시예에서, 단계 2에서 배출되는 상기 제2 용액은 철 금속, 산화철 및 상기 티타늄 공급물의 저품위 소스에 존재했던 다른 다가의 양이온의 생성물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 생성물을 형성하도록 변형된다.
- <137> 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 바람직한 방법 중 하나의 흐름도를 나타낸다. 이 도면은 도 1과 매우 유사하지만, 이 도면은 티타늄 이중염의 세척 단계(단계 3) 대신에 티타늄 이중염의 최종적인 정제를 위한 용해 및 재결정 단계를 나타낸다.
- <138> 도 3은 티타늄 이중염 용액으로부터 티타늄 금속을 제조하는 방법에 대한 본 발명의 실시예에 따른 바람직한 방법 중 하나로서, 티타늄 이중염을 용액 중에 용해하는 단계 및 상기 용액으로부터 염화티탄을 중류하기 위한 조건을 유도하는 단계를 포함하는 방법의 흐름도를 나타낸다.
- <139> 상기 방법의 바람직한 실시예에 따르면, 음이온 티타늄 이중염은 염화물이고, 염화티탄은 그 상태에서 또는 물 또는/및 용매의 침가 후에 염으로부터 중류되어 나온다.
- <140> 상기 방법의 또 다른 바람직한 실시예에 따르면, 음이온 티타늄 이중염은 황산염이고, 염화물 염 또는 HCl 및 물 및/또는 용매의 침가에 의해 염화티탄 또는 티타닐 클로라이드가 생성된다.
- <141> 상기 방법의 또 다른 바람직한 실시예에 따르면, 티타늄 이중염은 Kroll 공정에 의해 환원되어 원소 상태의 티타늄이 생성된다.
- <142> 단계 1은 수용액 중 티타늄 이중염의 용해를 나타낸다. 단순화를 위해서, 이 도면에서의 스트림은 물인 것으로

표시되었다.

<143> 바람직한 실시예의 설명

<144> 비교예 1

<145> 황산, 다양한 양의 암모니아 및 다양한 양의 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 로 일메나이트를 침출함으로써 얻어진 다양한 양의 용액을 플라스크에 넣었다. 상기 플라스크를 25°C에서 20분간 또는 1.5시간 동안 진탕시켰다. 침전물이 형성되었다. 일메나이트 용액 침출물의 조성을 표 1에 나타내고, 침전물 및 티타늄 용액의 조성을 표 2 및 표 3에 나타낸다.

<146> 표 1

| Ti(SO ₄) ₂ | Fe ₂ (SO ₄) ₃ | FeSO ₄ |
|-----------------------------------|---|-------------------|
| 총량% | 총량% | 총량% |
| 11.0 | 2.0 | 8.17 |

<147>

<148> 표 2: 실온에서 1.5시간 후의 결과

| No. | (NH ₄) ₂ SO ₄ 총량% | (NH ₄) ₂ SO ₄ 최종 중량% | Ti(SO ₄) ₂ 용액내 중량% | Fe ³⁺ ₂ (SO ₄) ₃ 용액내 중량% | Fe ²⁺ SO ₄ 용액내 중량% | Fe ²⁺ /Ti 결정내 mole/mole |
|-----|--|---|--|--|---|---------------------------------------|
| 1 | 24 | 9.59 | 1.3 | 2.5 | 2.76 | 0.88 |
| 2 | 21 | 6.01 | 2.2 | 2.3 | 4.80 | 0.60 |
| 3 | 17 | 4.73 | 3.7 | 2.6 | 7.92 | 0.05 |

<149>

<150> 표 3: 20분 후의 결과

| No. | (NH ₄) ₂ SO ₄ 총량% | (NH ₄) ₂ SO ₄ 최종 중량% | Ti(SO ₄) ₂ 용액내 중량% | Fe ³⁺ ₂ (SO ₄) ₃ 용액내 중량% | Fe ²⁺ SO ₄ 용액내 중량% | Fe ²⁺ /Ti mole/mole |
|-----|--|---|--|--|---|-----------------------------------|
| 4 | 20 | 4.73 | 1.9 | 2.3 | 3.37 | 0.83 |
| 5 | 24 | 8.34 | 1.0 | 2.7 | 2.11 | 0.96 |
| 6 | 28 | 13.14 | 0.8 | 2.4 | 0.98 | 1.1 |

<151>

<152> 상기 실시예가 교시하는 바는, 잔류 티타늄 및 Fe의 낮은 농도 또는 잔류 황산암모늄의 낮은 농도에서 Fe 양이 온 및 티타늄 양이온이 공침하여 순수하지 않은 염을 형성한다는 것이다.

<153> 실시예 2

<154> 황산, 암모니아 및 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 로 일메나이트를 침출함으로써 얻어진 다양한 양의 용액을 플라스크에 넣었다. 상기 플라스크를 25°C에서 1.5시간 동안 진탕시켰다. 침전물이 형성되었다. 침전물 및 용액의 조성을 표 4에 나타낸다.

<155>

표 4: 실온에서 1.5시간 후의 결과

| No. | (NH ₄) ₂ SO ₄ 총량% | (NH ₄) ₂ SO ₄ 최종 중량% | Ti(SO ₄) ₂ 용액내 중량% | Fe ³⁺ ₂ (SO ₄) ₃ 용액내 중량% | Fe ²⁺ SO ₄ 용액내 중량% | Fe ²⁺ /Ti 결정내 mole/mole |
|-----|--|---|--|--|---|---------------------------------------|
| 3 | 17 | 4.73 | 3.7 | 2.6 | 7.92 | 0.05 |

<156>

<157> 상기 실시예가 교시하는 바는, 잔류 Fe 농도가 Ti의 농도보다 훨씬 높은 용액으로부터도 고순도의 티타늄염의 침전물을 얻을 수 있다는 것이다.

<158> 실시예 3

<159> 황산, 암모니아 및 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 로 일메나이트를 침출함으로써 얻어진 다양한 양의 용액을 플라스크에 넣었다. 상기 플라스크를 25°C에서 1.5시간 동안 진탕시켰다. 침전물이 형성되었다. 침전물 및 용액의 조성을 표 5에 나타낸다.

<160>

표 5

| No. | 초기 | | 최종 | | | | Fe^{+2}/Ti 결정 내 mole/mole |
|-----|--|-------------------------------------|--|-----------|-------------------------------------|--------------------------|--|
| | $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 용액 내 중량% | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 중량% | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 최종 계산된 중량% | Ti 중량% | $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 중량% | FeSO ₄ 중량% | |
| 7 | 20.5 | 23 | 16 | 1.5 | 3.8 | 1.7 | 0.41 |
| 8 | 20.5 | 19 | 12 | 2.7 | 4.0 | 5.8 | 0.09 |
| 9 | 20.5 | 13 | 7.3 | 9.0 | 4.3 | 7.0 | 0.00 |
| 10 | 20.5 | 16 | 8.8 | 3.9 | 3.9 | 6.7 | 0.02 |

<161>

<162> 상기 실시예가 교시하는 바는, 잔류 암모니아와 잔류 황산염의 비율이 이중염의 순도에 지대한 영향을 미친다는 것이다.

<163>

실시예 4

<164>

황산 및 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 로 일메나이트를 침출함으로써 얻어진 다양한 양의 용액을 플라스크에 넣었다. 상기 플라스크를 30°C에서 20분 동안 진탕시켰다. 침전물이 형성되었다. 초기 용액의 조성을 표 6에 나타내고, 상기 결과를 표 7에 나타낸다.

<165>

표 6: 초기 조건

| No. | 침출 용액에서의 농도 | | | |
|-----|-------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|
| | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 중량% | $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 중량% | $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 중량% | FeSO ₄ 중량% |
| 1 | 14.8 | 6.5 | 5.3 | 6.3 |
| 2 | 14.4 | 12.1 | 5.1 | 6.1 |
| 3 | 14.4 | 18.1 | 4.9 | 5.9 |

<166>

표 7: 결과

| $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (첨가된) 용액 내 중량% | $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 용액 내 중량% | $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 용액 내 중량% | FeSO ₄ 용액 내 중량% | Fe^{+2}/Ti 결정 내 mole/mole |
|--|--|--|-------------------------------|--|
| 13 | 6.7 | 6.2 | 6.01 | 0.00 |
| 10 | 5.1 | 6.0 | 5.62 | 0.02 |

<168>

<169> 상기 실시예가 교시하는 바는, 잔류 NH_4/SO_4 의 비가 정확할 때, 용액에서의 Fe/Ti 비가 매우 높더라도 침전물은 실제로 Fe를 함유하지 않는다는 것이다.

<170>

실시예 5.1

<171>

황산, 암모니아 및 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 로 일메나이트를 침출함으로써 얻어진 다양한 양의 용액을 플라스크에 넣었다. 상기 플라스크를 25°C에서 1.5시간 동안 진탕시켰다. 침전물이 형성되었다. 침전물 및 용액의 조성을 표 8에 나타낸다.

<172>

표 8

| No. | 초기 | | 최종(초기 용액에 대해 계산된 값) | | | | Fe^{+2}/Ti 계산된 결정 내 mole/mole |
|-----|--|-------------------------------------|--|-----------|-------------------------------------|--------------------------|--|
| | $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 용액 내 중량% | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 중량% | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 최종 중량% | Ti 중량% | $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 중량% | FeSO ₄ 중량% | |
| 1 | 20.5 | 23 | 16 | 1.5 | 3.8 | 1.7 | 0.41 |
| 2 | 20.5 | 22 | 13 | 2.5 | 4.0 | 5.4 | 0.19 |

<173>

실시예 5.2

<175>

작은 병(vial) No. 2에서 얻어진 결정 및 20% NH_4HSO_4 용액을 작은 병에 넣었다. 상기 병을 30°C에서 20분 동안 진탕시켰다. 고체의 조성을 표 9에 나타낸다.

<176>

표 9

| No. | 초기 | | | 고체 내 최종 | | |
|-----|--|--|------------------|--|--------------------------|--|
| | Ti(SO ₄) ₂ In 용액 내 중량% | NH ₄ HSO ₄ 용액 내 중량% | Fe(II)/Ti 중량% | Fe ₂ (SO ₄) ₃ 중량% | FeSO ₄ 중량% | Fe ²⁺ /Ti 결정 내 mole/mole |
| 1 | 20.5 | 20 | 0.41 | ~0 | 0.01 | 0 |
| 2 | 20.5 | 20 | 0.19 | ~0 | 0.03 | 0.02 |

<177>

실시예 5.3

<178>

실시예 5.2에서 얻어진 이중염 2.0g을 물 10g 중에 용해시켰다. 상기 용액을 169°C까지 가열했다. 침전물이 형성되었다. 잔류 용액 내 Ti의 농도는 약 0.05%였다.

<180>

실시예 6

<181>

실시예 5.1에서 얻어진 이중염 2.0g을 물 2g 중에 용해시켰다. 0.2M NaOH 용액을 pH 4.2에 도달할 때까지 서서히 첨가했다. 침전물이 형성되었다. 침전물을 분리하고 세척한 결과 티탄산인 것으로 밝혀졌다.

<182>

상기 용액에 4N HCl 용액을 첨가하여 티타닐 클로라이드 용액을 형성했다.

<183>

실시예 7

<184>

실시예 5.2에서 얻어진 이중염 2.0g을 물 2g 중에 용해시켰다. 0.2M NaOH 용액을 pH 4.2에 도달할 때까지 서서히 첨가했다. 침전물이 형성되었다. 침전물을 분리하고 세척한 결과 티탄산인 것으로 밝혀졌다.

<185>

상기 용액에 4N H₂SO₄ 용액을 첨가하여 티타닐 설페이트 용액을 형성했다.

<186>

실시예 8

<187>

실시예 5.2에서 얻어진 이중염 2.0g을 물 2g 중에 용해시켰다. 0.2M NaOH 용액을 pH 4.2에 도달할 때까지 서서히 첨가했다. 침전물이 형성되었다. 침전물을 분리하고 세척한 결과 티탄산인 것으로 밝혀졌다. 상기 침전물을 프로판올로 세척한다.

<188>

상기 용액에 진한 H₂SO₄ 용액을 첨가하여 티타닐 설페이트 용액을 형성했다. 상기 용액에 Mg 금속을 첨가한다. 마그네슘염이 형성되면서 티타늄 금속이 침전된다.

<189>

실시예 9

<190>

실시예 5.2에서 얻어진 이중염 2.0g을 물 2g 중에 용해시켰다. 0.2M NaOH 용액을 pH 4.2에 도달할 때까지 서서히 첨가했다. 침전물이 형성되었다. 침전물을 분리하고 세척한 결과 티탄산인 것으로 밝혀졌다.

<191>

상기 용액에 라우릴 술포네이트 용액을 첨가하여 유기 티타닐염을 형성했다.

<192>

당업자는 본 발명이 전술한 예시적 실시예의 사항에 의해 제한되지 않으며, 본 발명의 근본적인 사상에서 일탈하지 않고 다른 구체적인 형태로 구현될 수 있음이 명백하므로, 본 발명의 구현예 및 실시예는 예시를 위한 것으로 제한적인 의미를 갖는 것은 아니며, 전술한 설명에 의해서가 아니라 첨부된 청구의 범위에 의해 한정되며, 따라서 청구의 범위의 등가물 범위 내에 있는 모든 변경은 본 발명에 포함되는 것으로 간주될 것이다.

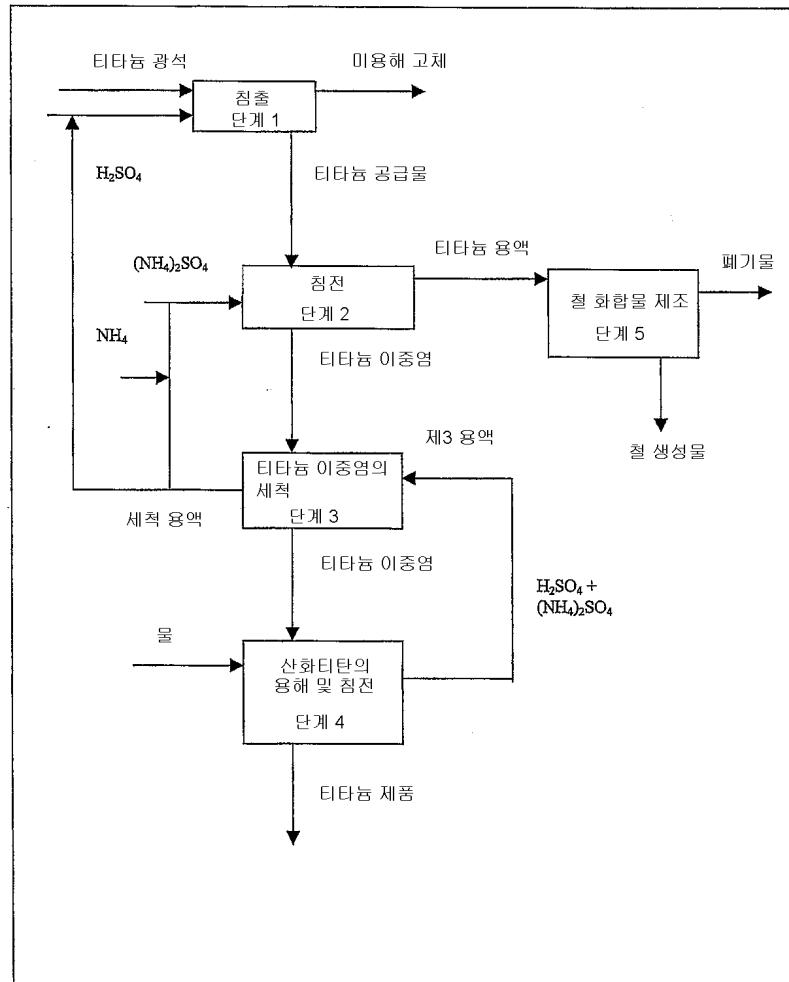
도면의 간단한 설명

<119>

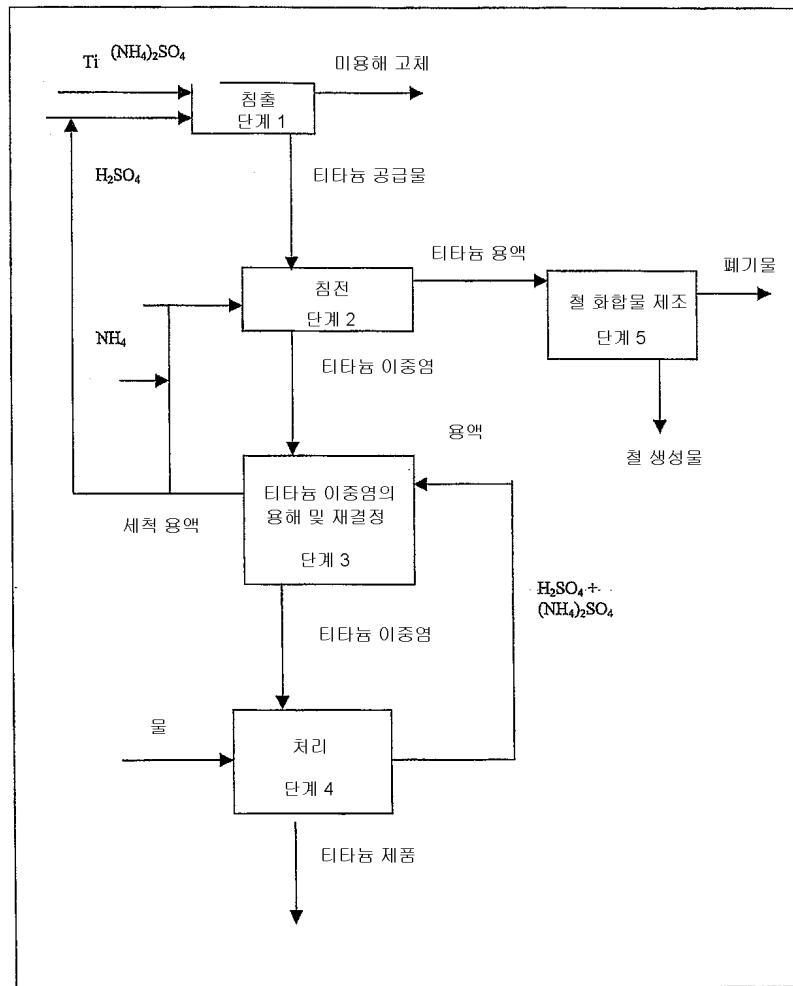
도 1 내지 도 3은 본 발명의 실시예의 흐름도를 나타낸다.

도면

도면1



도면2



도면3

