



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11) 
1-0021581

(51)⁷ C22B 34/00, 34/12

(13) B

(21) 1-2013-02136

(22) 24.11.2011

(86) PCT/IB2011/055275 24.11.2011

(87) WO2012/080875 21.06.2012

(30) 2010/08970 13.12.2010 ZA

(45) 26.08.2019 377

(43) 25.09.2013 306

(73) CSIR (ZA)

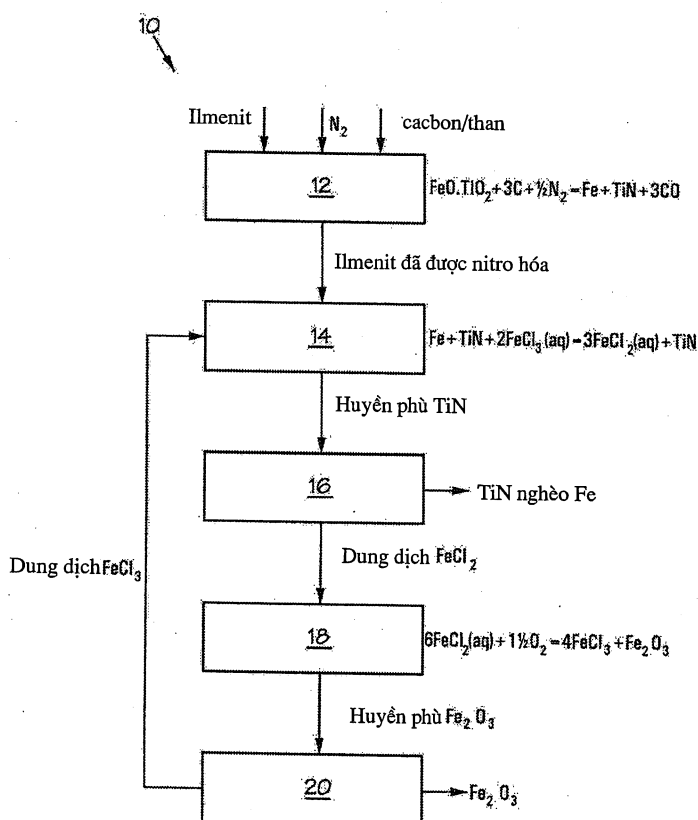
CSIR Campus, Lynnwood Road, 0002 Pretoria, South Africa

(72) VAN VUUREN David Steyn (ZA), SWANEPOEL Jaco Johannes (ZA)

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) PHƯƠNG PHÁP LÀM GIÀU NGUYÊN LIỆU CHỨA TITAN

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp làm giàu nguyên liệu chứa titan bao gồm bước nitro hóa và khử nguyên liệu chứa titan chứa TiO_2 và sắt oxit với sự có mặt của nitơ và cacbon để chuyển hóa TiO_2 thành TiN và để khử hầu hết sắt oxit thành Fe. Fe này được oxy hóa theo cách ưu tiên hơn so với TiN để tạo ra các ion Fe^{2+} , sau đó các ion Fe^{2+} được loại bỏ để thu được nguyên liệu giàu TiN , nghèo Fe.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế liên quan đến lĩnh vực làm giàu nguyên liệu chứa titan. Cụ thể, sáng chế đề cập đến phương pháp làm giàu nguyên liệu chứa titan.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các quy trình thông thường, và cụ thể là các quy trình thương mại thông thường, sử dụng nguyên liệu chứa titan có hàm lượng TiO_2 cao để tạo ra TiCl_4 . TiO_2 được cho phản ứng với clo trong thiết bị clo hóa ở nhiệt độ cao (khoảng 900°C) để tạo ra TiCl_4 , hợp chất này được sử dụng thương mại với quy mô công nghiệp để sản xuất chất tạo màu TiO_2 hoặc titan kim loại. Đáng tiếc là, clo lại phản ứng không chọn lọc ở nhiệt độ cao, do vậy nó bị tiêu thụ bởi các thành phần khác trong nguyên liệu chứa titan.

Mong muốn có được phương pháp làm giàu nguyên liệu chứa titan, như ilmenit, ở dạng tiêu thụ ít clo hơn hoặc tạo ra ít chất thải chứa clorua hơn từ các tạp chất trong nguyên liệu chứa titan và có thể tạo ra TiCl_4 trong công đoạn được thực hiện ở nhiệt độ thấp hơn. Cũng sẽ có lợi nếu phương pháp này là kinh tế hơn và có thể làm giàu được nguyên liệu chứa titan loại có chất lượng thấp, như xỉ chứa titan loại có chất lượng thấp.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

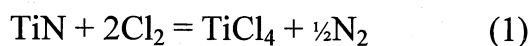
Sáng chế đề xuất phương pháp làm giàu nguyên liệu chứa titan bao gồm các bước:

nitro hóa và khử nguyên liệu chứa titan chứa TiO_2 và sắt oxit bằng nitơ và cacbon để chuyển hóa TiO_2 thành TiN và để khử hầu hết sắt oxit thành Fe;
oxy hóa Fe theo cách ưu tiên hơn so với TiN để tạo ra các ion Fe^{2+} ; và
loại bỏ các ion Fe^{2+} để tạo ra nguyên liệu giàu TiN , nghèo Fe.

Thông thường, nguyên liệu giàu TiN, nghèo Fe là hỗn hợp của TiO, TiN và TiC.

Do vậy, nhiều loại sắt oxit, ví dụ Fe^{2+} và Fe^{3+} , thường có mặt trong nguyên liệu chứa titan. Do vậy, sắt oxit trong nguyên liệu chứa titan được khử bằng cacbon ở nhiệt độ cao thành Fe, trong khi TiO_2 trong nguyên liệu chứa titan được nitro hóa thành TiN. Có lợi, nếu TiN phản ứng mạnh hơn so với TiO_2 , và clo phản ứng với TiN một cách chọn lọc hơn so với Fe, ở nhiệt độ thấp hơn nhiều so với nhiệt độ của phản ứng với TiO_2 , ví dụ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 170°C đến 250°C , để tạo ra TiCl_4 mà hầu như không tạo ra chất thải clorua nào khác ngoài FeCl_2 và/hoặc FeCl_3 .

Do vậy, phương pháp này có thể bao gồm bước clo hóa nguyên liệu giàu TiN, nghèo Fe, nhờ đó chuyển hóa TiN thành TiCl_4 . Phản ứng hoá học này được xảy ra theo phương trình phản ứng (1):



Do gần như, nếu không muốn nói là gần như tất cả Fe, dưới dạng các ion Fe^{2+} , đều được loại bỏ để tạo ra nguyên liệu giàu TiN, nghèo Fe, nên việc clo hóa TiN sẽ dẫn đến việc clo được tiêu thụ bởi sắt ít hơn, vì thế mà nâng cao được tính kinh tế của phương pháp theo sáng chế.

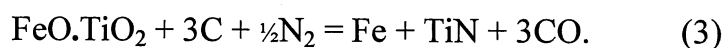
Bước clo hóa TiN có tính chọn lọc đối với phần lớn các tạp chất mà có thể có trong nguyên liệu giàu TiN, nghèo Fe, như SiO_2 , CaO, Al_2O_3 và MgO. Các hợp chất này không phản ứng với clo ở nhiệt độ thấp, tức là ở nhiệt độ nằm trong khoảng 170°C - 250°C , là khoảng nhiệt độ mà TiN phản ứng với clo (Cl_2).

Bước nitro hóa và khử nguyên liệu chứa titan chứa TiO_2 và sắt oxit với sự có mặt của cacbon và nitơ để chuyển hóa TiO_2 thành TiN và để khử sắt oxit thành Fe có thể được thực hiện bằng phương pháp bất kỳ đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này, như phương pháp được mô tả trong patent Mỹ số 6,629,838. Thông thường, lò nitro hóa lớn được sử dụng để thực hiện việc nitro hóa và khử, tạo ra sản phẩm trung gian đã được carbo-nitro hóa chứa TiN và Fe. Cần lưu ý rằng, để thực hiện bước này, cần có nguồn nitơ. Có lợi, nếu có thiết bị hoặc phương tiện tách

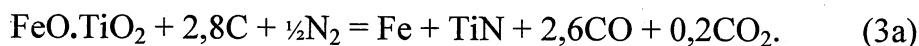
không khí để sản xuất oxy dùng cho các công đoạn tiếp theo, còn nitơ thu được từ thiết bị tách không khí này có thể được sử dụng để nitro hóa. Phản ứng hoá học để nitro hóa TiO_2 là như sau, tức là phản ứng (2):



Tuy nhiên, khi TiO_2 có mặt chủ yếu dưới dạng FeO.TiO_2 , như trong trường hợp ilmenit, là khoáng chất thương mại phổ biến nhất hiện đang được dùng để tách lấy titan, do đó FeO.TiO_2 có thể được nitro hóa trong điều kiện khử bằng cacbon ở nhiệt độ cao để tạo ra TiN và Fe kim loại và một hoặc nhiều cacbon oxit (tức là CO và/hoặc CO_2). Phản ứng nitro hóa và khử đối với FeO.TiO_2 có thể được thể hiện dưới dạng lược giản như sau, tức là phản ứng (3):



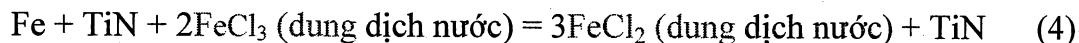
Ở dạng phức tạp hơn, phản ứng nitro hóa và khử đối với FeO.TiO_2 có thể, ví dụ, được thể hiện bằng phản ứng minh họa (3a):



Do vậy, bước oxy hóa Fe theo cách ưu tiên hơn so với TiN để tạo ra các ion Fe^{2+} có thể bao gồm việc cho sản phẩm trung gian đã được carbo-nitro hóa mà chứa TiN và Fe phản ứng với anion oxy hóa để chuyển hóa Fe thành Fe^{2+} . Thông thường, anion oxy hóa này ở dạng dung dịch nước muối.

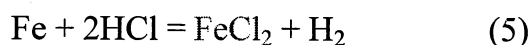
Dung dịch nước muối có thể là dung dịch clorua, tốt hơn là dung dịch chứa FeCl_3 . Có lợi nếu, cả FeCl_3 lẫn FeCl_2 đều có độ hòa tan cao trong nước. Tuy nhiên, cần phải hiểu rằng các muối khác, ví dụ nitrat, cũng là thích hợp để sử dụng trong phương pháp theo sáng chế. Để có được phương pháp hiệu quả và kinh tế, ion sắt (III) phải ở dạng muối tan trong nước và muối sắt (II) tương ứng cũng phải tan trong nước, để cho phép tách chiết bằng nước muối sắt (II) ra khỏi sản phẩm trung gian đã được carbo-nitro hóa.

Khi FeCl_3 được sử dụng làm dung dịch nước muối, phản ứng sau, tức là phản ứng (4), thể hiện quá trình oxy hóa Fe theo cách ưu tiên hơn so với TiN để tạo ra các ion Fe^{2+} :



Thuận lợi, nếu phản ứng này có thể được thực hiện ở nhiệt độ môi trường, nhưng nhiệt độ cao hơn nhiệt độ sôi của dung dịch sắt (III) clorua sẽ làm tăng tốc độ phản ứng giữa các ion Fe^{3+} và Fe, và cũng làm tăng độ hòa tan của cả sắt (III) clorua lẫn sắt (II) clorua.

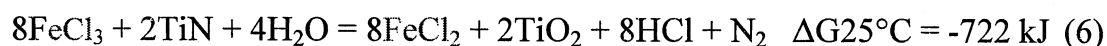
Tốt hơn là, ở bước nitro hóa và khử nguyên liệu chứa titan, hầu như toàn bộ sắt oxit được khử thành sắt kim loại mà không còn ở dạng có hoá trị hai. Thường đây là trường hợp trong đó việc khử được thực hiện ở điều kiện nhiệt độ cao khoảng 1300°C để nitro hóa TiO_2 thành TiN. Thông thường, sắt ở dạng các hạt nhỏ được trộn đều với các hạt TiN nhỏ mà được thiêu kết cùng với phần còn lại của nguyên liệu chứa titan, tức là sản phẩm trung gian đã được carbo-nitro hóa chứa TiN và Fe. Điều này cho phép tách một cách có lợi sắt dưới dạng Fe^{2+} bằng cách sử dụng FeCl_3 (sắt (III) clorua) theo phản ứng (4) trên đây, thay vì sử dụng axit clohydric. Do vậy, không tạo ra hydro, không giống như trường hợp tách bằng axit clohydric theo phản ứng (5):



nhờ đó tránh được những mối nguy hiểm liên quan đến việc tạo ra hydro và các vấn đề gây ra bởi sự tạo bọt. Hơn thế nữa, phản ứng của FeCl_3 là nhanh so với các quá trình mà trong đó FeO được tách chiết bằng HCl, nhờ đó có thể sử dụng thời gian lưu ngắn hơn và thiết bị phản ứng nhỏ hơn. Ngoài ra, việc oxy hóa dung dịch sắt (II) clorua bằng oxy, tức là không khí, để tái sinh FeCl_3 cần ít năng lượng hơn nhiều. Có lợi nếu, sắt (II) clorua (FeCl_2) có thể được oxy hóa (nhằm mục đích tái tuần hoàn Fe^{3+} và nhằm mục đích loại bỏ sản phẩm phụ sắt oxit) trong thiết bị phản ứng riêng biệt với thiết bị phản ứng trong đó Fe được oxy hóa để tạo ra các ion Fe^{2+} , làm cho việc tách sắt ra khỏi TiN được tốt hơn, và tạo ra cơ hội để lựa chọn các điều kiện vận hành nhằm kích thích sự phát triển của các tinh thể sắt oxit lớn, điều này là có lợi cho việc sử dụng sau đó hoặc loại bỏ sắt oxit. Cũng cần phải hiểu rằng khi HCl được sử dụng

để tách chiết sắt ra khỏi TiN, thì việc chứa và rửa HCl ở dạng hơi cũng phải được tuân theo các quy định. Trái lại, áp suất hơi của HCl trên dung dịch sắt (III) clorua (dung dịch chứa FeCl_3) là nhỏ hơn so với trên dung dịch HCl, do vậy cho phép phương pháp theo sáng chế có thể sử dụng thiết bị có kết cấu cơ học đơn giản hơn nhiều.

Đáng ngạc nhiên là, TiN có khả năng chống lại sự ăn mòn của FeCl_3 . Các tác giả sáng chế đã bất ngờ phát hiện ra rằng, mặc dù có sự thay đổi lớn về năng lượng tự do Gibbs đối với phản ứng, tức là phản ứng (6):



và thậm chí cả khi người ta hy vọng các hạt TiN rất mịn được tạo ra bằng cách carbo-nitro hóa nguyên liệu chứa titan như ilmenit có khả năng phản ứng cao vì chúng có tỷ số bề mặt/thể tích cao, nhưng phản ứng oxy hóa các hạt sắt mịn trong ilmenit đã được nitro hóa bằng ion sắt (III) (Fe^{3+}) trong nước theo phản ứng (4) trên đây là nhanh hơn nhiều so với phản ứng oxy hóa các hạt TiN bằng các ion Fe^{3+} theo phản ứng (6) trên đây. Có lợi nếu, sắt kim loại trong nguyên liệu chứa titan đã được nitro hóa, như ilmenit, do vậy có thể được chuyển hóa thành các ion Fe^{2+} và được tách chiết ra khỏi TiN, bằng dung dịch nước chứa muối Fe^{3+} thích hợp.

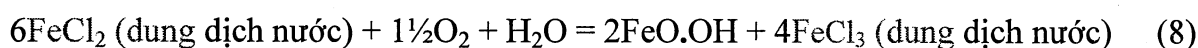
Bước loại bỏ các ion Fe^{2+} để tạo ra nguyên liệu giàu TiN, nghèo Fe thông thường bao gồm việc tách dung dịch chứa Fe^{2+} ra khỏi sản phẩm trung gian đã được carbo-nitro hóa không phản ứng để thu được nguyên liệu giàu TiN, nghèo Fe và dung dịch chứa Fe^{2+} . Bước tách này có thể được thực hiện bằng phương pháp vật lý, ví dụ lọc, làm lắng hoặc ly tâm. Nếu cần, hoặc nếu muốn, phương pháp theo sáng chế có thể bao gồm bước rửa nguyên liệu giàu TiN, nghèo Fe bằng dung dịch nước. Tốt hơn là, nguyên liệu giàu TiN, nghèo Fe được làm khô trước khi được clo hóa.

Như nêu trên, phương pháp theo sáng chế có thể bao gồm bước tái sinh các ion Fe^{3+} từ FeCl_2 (dung dịch nước) thu được bằng cách tách chiết sản phẩm trung gian đã được carbo-nitro hóa bằng FeCl_3 (dung dịch nước).

Thông thường, chỉ một phần (ví dụ khoảng hai phần ba) FeCl_2 được chuyển hóa thành các ion Fe^{3+} , phần còn lại dưới dạng sản phẩm phụ của phương pháp theo

sáng chế chứa sắt ở dạng không phải clorua. Các ion Fe^{3+} tái sinh có thể được tái tuần hoàn để oxy hóa Fe theo cách ưu tiên hơn so với TiN để tạo ra các ion Fe^{2+} .

Việc tái sinh các ion Fe^{3+} có thể bao gồm việc oxy hóa FeCl_2 bằng oxy (thường bằng không khí ở áp suất nằm trong khoảng từ 1 đến 2 ba(g) và ở nhiệt độ 90°C), ví dụ theo các phản ứng (7) và (8) dưới đây:



Tuỳ thuộc vào các điều kiện phản ứng, Fe_3O_4 cũng có thể kết tủa.

Ngoài ra, việc tái sinh các ion Fe^{3+} có thể bao gồm việc oxy hóa FeCl_2 bằng phương pháp điện hóa trong bình điện phân để tạo ra FeCl_3 ở anot của bình điện phân và sắt điện phân ở catot của bình điện phân. Các phản ứng điện hóa để tái sinh sắt (III) clorua và để điện chiết sắt là như sau, tức là các phản ứng (9), (10) và (11):



Như nêu trên, nguyên liệu chứa titan có thể là ilmenit. Ngoài ra, nó có thể là xỉ loại có chất lượng thấp, ví dụ xỉ loại có chất lượng thấp như loại do công ty Highveld Steel and Vanadium Corporation ở Nam Phi hoặc do công ty New Zealand Steel ở Niu-zi-lân sản xuất, chứa khoảng 30% TiO_2 và 5% Fe. Nguyên liệu chứa titan cũng có thể là xỉ sulphat, ví dụ như loại do công ty Exxaro Limited và do công ty Richards Bay Mi sản xuất, cả hai công ty này đều ở Nam Phi, chứa khoảng 80% TiO_2 và 10% FeO.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Sáng chế sẽ được mô tả qua các ví dụ, có dựa vào các hình vẽ kèm theo, trong đó:

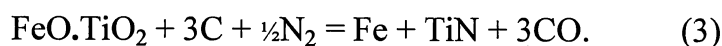
Fig.1 là sơ đồ thể hiện quy trình làm giàu nguyên liệu chứa titan theo một phương án của sáng chế; và

Fig.2 là sơ đồ thể hiện quy trình làm giàu nguyên liệu chứa titan theo một phương án khác của sáng chế.

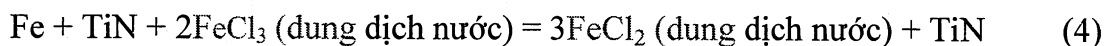
Mô tả chi tiết sáng chế

Tham khảo Fig.1, số chỉ dẫn 10 nói chung được dùng để chỉ phương pháp làm giàu nguyên liệu chứa titan. Phương pháp 10 bao gồm bước nitro hóa 12, bước oxy hóa sắt 14, bước loại bỏ các ion Fe^{2+} 16, bước oxy hóa Fe^{2+} 18 và bước lọc Fe_2O_3 20.

Phương pháp 10 được sử dụng để xử lý ilmenit, có thành phần theo lý thuyết là FeO.TiO_2 , để thu được sản phẩm TiN chứa Fe với hàm lượng thấp. Ilmenit, nitơ và nguyên liệu chứa cacbon, ví dụ than, được cấp cho bước nitro hóa 12, nơi FeO được khử thành sắt kim loại và TiO_2 được nitro hóa thành TiN. Việc này thường được thực hiện trong lò lớn có lót vật liệu chịu lửa được vận hành ở nhiệt độ khoảng 1300°C . Lò này tạo ra sản phẩm trung gian đã được carbo-nitro hóa chứa TiN, và Fe được cấp cho bước oxy hóa sắt 14. Cacbon monoxit dưới dạng khí thải được tạo ra từ bước nitro hóa 12, theo phản ứng (3)



Ở bước oxy hóa sắt 14, sản phẩm trung gian đã được carbo-nitro hóa chứa TiN và Fe được tách chiết bằng dung dịch nước chứa FeCl_3 dưới dạng dung dịch chiết. Hầu như toàn bộ sắt được chuyển hóa thành sắt (II) clorua (FeCl_2) theo phản ứng (4)



Dung dịch sắt (III) clorua có thể ở nhiệt độ khoảng 80°C . Đáng ngạc nhiên là, hầu như không một TiN nào bị oxy hóa bởi sắt (III) clorua, nhưng gần như toàn bộ sắt có mặt được chuyển hóa thành các ion sắt (II). Để phương pháp theo sáng chế đạt được hiệu quả, các ion sắt (III) phải ở dạng muối tan trong nước và muối sắt (II) tương ứng cũng phải tan trong nước. Clorua là muối được ưu tiên vì cả FeCl_3 lẫn FeCl_2 đều có độ hòa tan cao trong nước, nhưng cũng có các muối khác, ví dụ nitrat là thích hợp. Tốt hơn, nếu sulphat không được sử dụng vì sắt (III) sulphat có độ hòa tan thấp trong nước.

Bước tiếp theo của phương pháp 10 là loại bỏ các ion Fe^{2+} ra khỏi sản phẩm trung gian đã được carbo-nitro hóa sau khi tách chiết sắt (III) clorua. Bước này thường được thực hiện bằng cách lọc huyền phù chứa sản phẩm trung gian đã được carbo-nitro hóa sau khi tách chiết và dung dịch nước sắt (II) clorua, để tạo ra sản phẩm TiN chứa Fe với hàm lượng thấp và dòng dung dịch sắt (II) clorua. Thông thường, sản phẩm TiN chứa Fe với hàm lượng thấp được làm khô. Nếu muốn, có thể chuyển hóa TiN thành TiCl_4 , TiN được clo hóa bằng clo trong thiết bị clo hóa ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 170°C đến 250°C , ví dụ ở nhiệt độ khoảng 200°C . Bước này không được thể hiện trên hình vẽ, nhưng có thể được thực hiện theo những gì được mô tả trong US 6,423,291.

Để tái sinh các ion Fe^{3+} để sử dụng ở bước oxy hóa sắt 14, dung dịch sắt (II) clorua được oxy hóa ở bước oxy hóa Fe^{2+} 18, bằng cách sử dụng không khí ở áp suất nằm trong khoảng từ 1 đến 2 ba(g) và 90°C . Tùy thuộc vào nhiệt độ và khả năng oxy hóa, nơi phản ứng này được thực hiện, có thể tạo ra các oxit sắt khác nhau như FeO.OH , Fe(OH)_3 hoặc Fe_2O_3 . Các phương pháp hóa học để điều chế các oxit sắt khác nhau từ sắt (II) clorua đã được mô tả trong các tài liệu và đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này và không cần thiết phải mô tả một chi tiết hơn nữa.

Trong phương pháp theo một phương án của sáng chế được thể hiện trên Fig.1, giả định rằng bước oxy hóa Fe^{2+} 18 tạo ra Fe_2O_3 theo phản ứng (7) dưới đây:

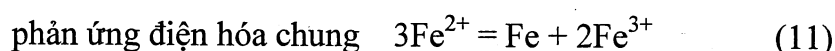


Fe_2O_3 có mặt dưới dạng huyền phù Fe_2O_3 và do vậy Fe_2O_3 được tách ra khỏi huyền phù để tạo ra sản phẩm phụ Fe_2O_3 và dung dịch sắt (III) clorua, trong đó dung dịch sắt (III) clorua được tái tuần hoàn để oxy hóa sắt 14. Thông thường, khoảng $\frac{2}{3}$ sắt (II) clorua ở bước oxy hóa Fe^{2+} 18 được chuyển hóa thành sắt (III) clorua và phần còn lại tạo ra sản phẩm phụ Fe_2O_3 .

Fig.2 thể hiện phương pháp làm giàu nguyên liệu chứa titan theo một phương án khác của sáng chế và nói chung được thể hiện bằng số chỉ dẫn 100. Phương pháp

100 này là tương tự với phương pháp 10, và trừ khi có quy định cụ thể, các bước của quy trình hoặc các dấu hiệu giống nhau đều có cùng một số chỉ dẫn.

Cần chú ý, thay vì có bước oxy hóa Fe^{2+} 18 và bước lọc Fe_2O_3 20, phương pháp 100 này có bước điện chiết Fe 102. Bước điện chiết Fe 102 có bình điện phân mà trong đó dung dịch sắt (II) clorua từ bước loại bỏ các ion Fe^{2+} 16 được chuyển hóa điện phân thành dung dịch sắt (III) clorua và sắt, theo phản ứng (11)



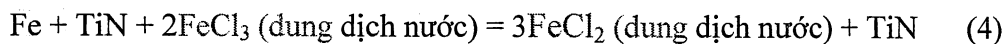
Như đã nêu, phương pháp theo sáng chế đã thể hiện một số ưu điểm so với các phương pháp thông thường mà người nộp đơn đã biết, trong đó thay cho TiN, TiO_2 được tạo ra để sau đó clo hóa thành TiCl_4 . TiO_2 là ổn định nên không thể oxy hóa titan được nữa. Trái lại, TiN là ở dạng khử và có thể được oxy hóa một cách dễ dàng thành titan ở trạng thái hóa trị bốn. Đây là khía cạnh quan trọng trong việc clo hóa chọn lọc TiN so với carbo-clo hóa không chọn lọc TiO_2 . Phương pháp theo sáng chế cho phép chi phí đầu tư thấp hơn trong việc mua sắm các thiết bị phản ứng clo hóa để clo hóa TiN so với các thiết bị phản ứng clo hóa cần thiết để clo hóa TiO_2 . Như đã nêu, phương pháp theo sáng chế có mức tiêu thụ clo thấp hơn và không sử dụng cốc dầu mỏ tương đối đắt tiền, trái với các phương pháp thông thường mà các tác giả sáng chế đã biết, là sử dụng cốc dầu mỏ làm chất phản ứng. Như đã nêu, phương pháp theo sáng chế cũng không cần nung ilmenit, tiếp theo là tách bằng từ tính các lượng nhỏ tạp chất loại có chất lượng thấp, vì phương pháp theo sáng chế có thể dung nạp được các tạp chất này. Hơn thế nữa, phương pháp theo sáng chế, như đã được mô tả trên đây, cho phép làm giàu nguyên liệu chứa titan loại có chất lượng thấp hơn. Ngoài ra, như đã nêu, việc xử lý bất kỳ khí thải từ thiết bị clo hóa khi sử dụng phương pháp theo sáng chế là đơn giản hơn vì thể tích khí và nhiệt độ khí là thấp hơn một cách đáng kể so với thiết bị clo hóa TiO_2 , và khí này không chứa các clorua thăng hoa, như FeCl_3 . Cũng hy vọng rằng phương pháp theo sáng chế sẽ có mức tổn hao TiCl_3 thấp hơn trong khí thải từ thiết bị clo hóa.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp làm giàu nguyên liệu chứa titan bao gồm các bước:

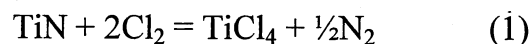
nitro hóa và khử nguyên liệu chứa titan chứa TiO_2 và sắt oxit với sự có mặt của nitơ và cacbon để chuyển hóa TiO_2 thành TiN và để khử sắt oxit thành Fe, TiN và Fe thu được từ bước nitro hóa và bước khử nguyên liệu chứa titan này là ở dạng sản phẩm trung gian đã được carbo-nitro hóa chứa TiN và Fe;

oxy hóa Fe theo cách ưu tiên hơn so với TiN để tạo ra các ion Fe^{2+} , bước oxy hóa Fe theo cách ưu tiên hơn so với TiN này bao gồm công đoạn cho sản phẩm trung gian đã được carbo-nitro hóa chứa TiN và Fe phản ứng với dung dịch chứa FeCl_3 theo phản ứng (4):



và loại bỏ các ion Fe^{2+} để thu được nguyên liệu giàu TiN, nghèo Fe.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước clo hóa nguyên liệu giàu TiN, nghèo Fe, nhờ đó chuyển hóa TiN thành TiCl_4 theo phản ứng (1):



3. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó nguyên liệu chứa titan là ilmenit, trong đó TiO_2 có mặt dưới dạng $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$, trong đó $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ này được nitro hóa trong điều kiện khử bằng cacbon ở nhiệt độ cao để tạo ra TiN và Fe kim loại và một hoặc nhiều cacbon oxit.

4. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó phản ứng (4) được thực hiện ở nhiệt độ cao nằm trong khoảng từ nhiệt độ môi trường đến nhiệt độ sôi của dung dịch sắt (III) clorua (FeCl_3 (dung dịch nước)), để còn làm tăng tốc độ phản ứng giữa các ion Fe^{3+} và Fe và để làm tăng độ hòa tan của cả sắt (III) clorua lẫn sắt (II) clorua.

5. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó ở bước nitro hóa và khử nguyên liệu chứa titan, tất cả sắt oxit được khử thành sắt kim loại, trong đó

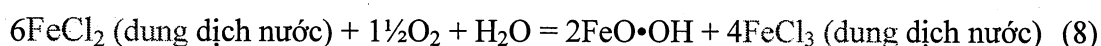
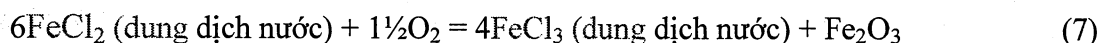
sắt ở dạng các hạt nhỏ được trộn đều với các hạt TiN nhỏ, mà được thiêu kết cùng với nhau trong sản phẩm trung gian đã được carbo-nitro hóa, mà chứa TiN và Fe, nhờ đó cho phép tách sắt ra khỏi sản phẩm trung gian đã được carbo-nitro hóa dưới dạng Fe^{2+} bằng cách sử dụng FeCl_3 theo phản ứng (4) trên đây.

6. Phương pháp theo điểm 5, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước tái sinh các ion Fe^{3+} từ dung dịch sắt (II) clorua (FeCl_2 (dung dịch nước)) thu được bằng cách cho sản phẩm trung gian đã được carbo-nitro hóa phản ứng với dung dịch sắt (III) clorua (FeCl_3 (dung dịch nước)).

7. Phương pháp theo điểm 6, trong đó chỉ một phần sắt (II) clorua được chuyển hóa thành các ion Fe^{3+} , phần còn lại ở dạng sản phẩm phụ chứa sắt dưới dạng không phải clorua.

8. Phương pháp theo điểm 7, trong đó các ion Fe^{3+} tái sinh được tái tuần hoàn nhằm tái sử dụng để oxy hóa Fe theo cách ưu tiên hơn so với TiN nhằm tạo ra các ion Fe^{2+} .

9. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 6 đến 8, trong đó bước tái sinh các ion Fe^{3+} bao gồm công đoạn oxy hóa sắt (II) clorua bằng oxy theo các phản ứng (7) và (8):



10. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 6 đến 8, trong đó bước tái sinh các ion Fe^{3+} bao gồm công đoạn oxy hóa bằng phương pháp điện hóa sắt (II) clorua trong bình điện phân để tạo ra sắt (III) clorua ở anot của bình điện phân và sắt điện phân ở catot của bình điện phân, bằng các phản ứng điện hóa để tái sinh sắt (III) clorua và để điện chiết sắt theo các phản ứng (9), (10) và (11):



11. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 10, trong đó bước loại bỏ các ion Fe^{2+} để tạo ra nguyên liệu giàu TiN, nghèo Fe bao gồm công đoạn tách dung dịch chứa Fe^{2+} ra khỏi sản phẩm trung gian đã được carbo-nitro hóa không phản ứng bất kỳ để tạo ra nguyên liệu giàu TiN, nghèo Fe và dung dịch chứa Fe^{2+} .

12. Phương pháp theo điểm 11, trong đó bước tách bao gồm công đoạn tách vật lý, tiếp theo là rửa nguyên liệu giàu TiN, nghèo Fe bằng dung dịch nước.

13. Phương pháp theo điểm 12, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước làm khô nguyên liệu giàu TiN, nghèo Fe này.

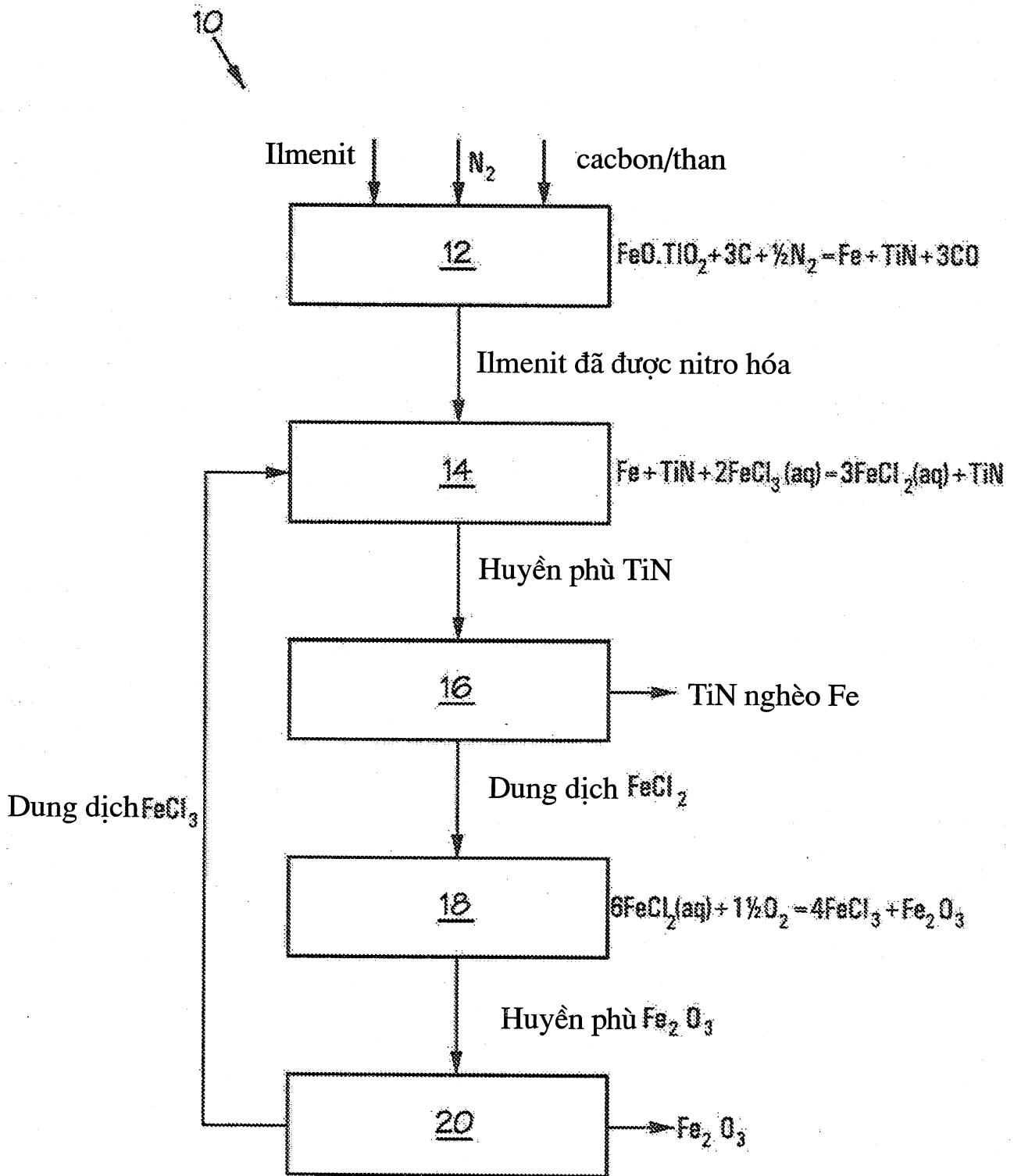


FIG 1

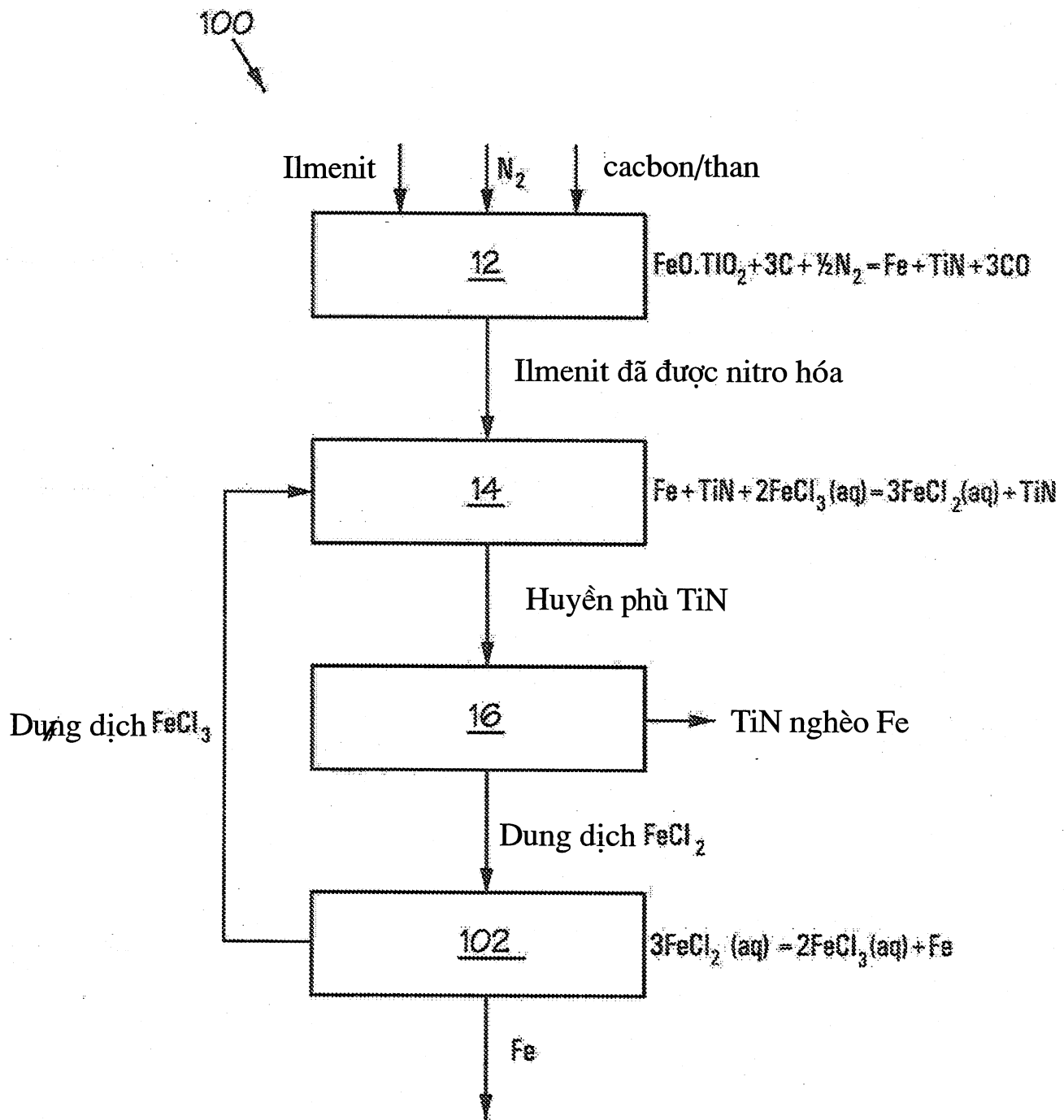


FIG 2