

チタンの新製錬プロセスの開発 —チタンの飛躍的普及を目指して—

竹田 修*

1. はじめに

昨秋、第18回日本金属学会奨励賞を頂戴しましたこと、この場を借りて関係各位に改めて感謝申し上げます。光栄なことに本欄に寄稿させていただく機会を頂きましたので、受賞対象の一部であるチタンの製錬に関する研究を中心に、これまでの取り組みと今後の展望をご紹介します。本研究は、主に筆者が2003年(平成15年)から2006年(平成18年)まで東京大学生産技術研究所の博士課程の大学院生として岡部徹助教授(現 教授)のご指導の下行わせていただいたものであり、重ねて感謝申し上げます。

2. 金属チタンの工業的製造法

レアメタルの代表格であるチタンは、地殻中の存在量が9番目と資源的にも豊富で、軽量かつ高強度、高耐食性といった優れた特性を有しており、超長寿命の21世紀のエコマテリアルとして環境負荷を大きく低減する可能性を秘めている。しかし、製造(製錬プロセス)に多量のエネルギーと長大な時間を要し、製造効率が極めて低いためその普及は限定的である。その原因を知るにはチタンやその化合物の化学的・物理的性質を理解するとともに、現行の製造プロセスの特徴を理解する必要がある。

現在、チタンは四塩化チタン(TiCl_4)のマグネシウム熱還元法(クロール法⁽¹⁾)を基幹とするプロセスで工業的に製造されている(図1参照)⁽²⁾⁽³⁾。チタンは地殻中に酸化物として安定に存在しており、資源として利用される鉱物は主にイルメナイト(FeTiO_3)である。国内では湿式法などによりイルメナイトから酸化鉄を除去し TiO_2 品位を95%程度まで高めた

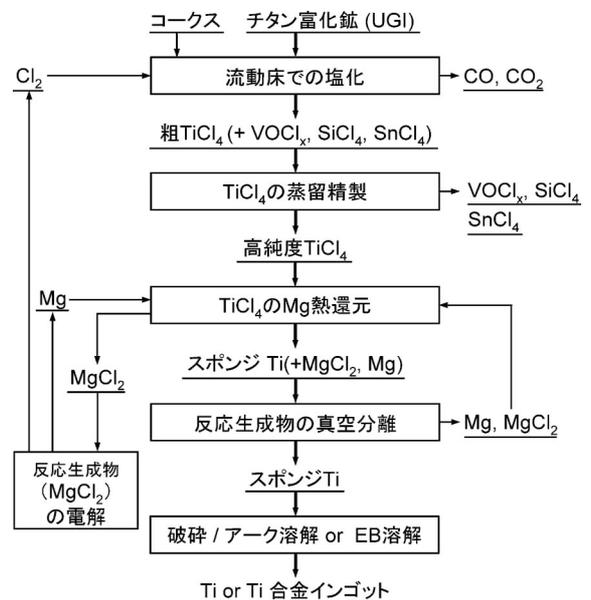
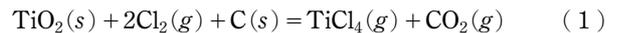


図1 クロール法に基づくチタンの製造プロセス(現行法)。

チタン富化鉱(UGI: アップグレードイルメナイト)が使用されている。まず、チタン富化鉱をコークスと共に流動床塩化炉に導入し、1300 K程度で次式に示す反応により TiCl_4 を製造する(塩化工程)。



ここで、反応経路の理解のために、横軸に塩素分圧を縦軸に酸素分圧をとって計算・作成した Ti-Cl-O 系のポテンシャル図を図2に示す⁽⁴⁾。式(1)は図中の経路②に相当する。得られた TiCl_4 は鉱石由来の不純物(VOCl_x 等)を含んでいるので、これを蒸留精製し、99.99%以上の高純度 TiCl_4 を得

* 東北大学助教; 大学院工学研究科金属フロンティア工学専攻(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02) Development of New Smelting Process for Titanium; Osamu Takeda (Department of Metallurgy, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai)
Keywords: titanium, subchloride, magnesiothermic reduction, high speed process, continuous process
2009年4月6日受理

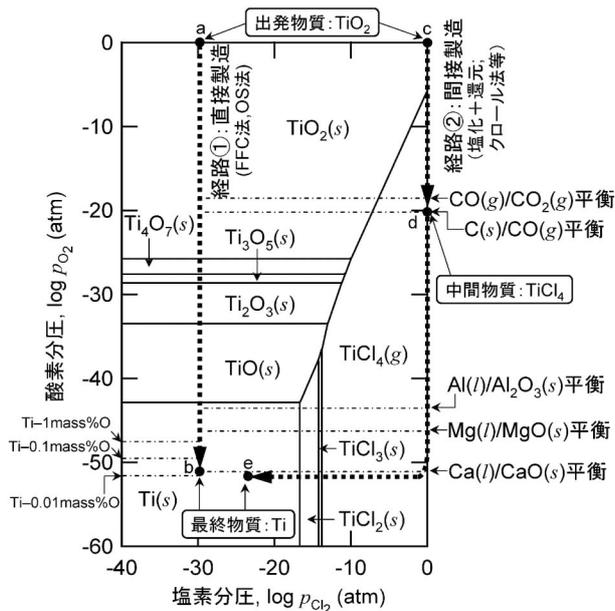
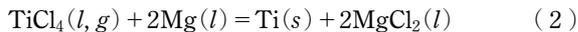


図2 Ti-Cl-O系ポテンシャル図(1073 K).

る。この高純度 TiCl_4 を金属マグネシウムが充填された鉄鋼製反応容器内に滴下し、1073 K 程度の不活性雰囲気(Ar)下で還元反応を進行させる(還元工程)。



ここで問題となるのが、式(2)の反応が強烈な発熱反応であり、反応温度の制御が困難なことである。反応温度が1358 K以上になると、析出するチタンと反応容器の合金化が進み、とするとTi-Fe共晶合金が生成し反応容器が破損する。反応温度を低く保つために抜熱が必要で、現状では生産速度が大きく制限されている。また、還元反応が熔融マグネシウム浴の表面で二次元的に進行するため空間利用効率が高い。さらに、チタンは反応容器内壁に固着した多孔質状の組織(スポンジチタンと呼ばれる)として析出・成長するため、連続的に回収することができず、準備、還元、回収を繰り返すバッチ式(回分式)プロセスとなっている。これらがチタンの製造効率を低くしている大きな要因である。

還元工程の反応生成物である塩化マグネシウム(MgCl_2)はタッピング(汲み出し)および真空分離により除去し、電気分解によりマグネシウムと塩素に再生される(電解工程)。単離されたスポンジチタンは破碎・溶解されインゴットにされ、製品となる(破碎・溶解工程)。

以上のように、チタンの製造では酸化物を塩化物に転換し、一旦酸素を含まない化合物に変換してから金属に還元する間接的な手法がとられている。これはチタンと酸素の親和力が極めて強いからである。図2からもわかるように、酸化物から金属チタンを直接製造するには酸素分圧を 10^{-50} atm程度と極めて低くする必要がある(図中経路①)。さらに、チタンは酸素を多量に固溶するため、酸素含有量を工業的に使用可能な水準(数百ppm)まで低下させるには、実質的に還元剤・脱酸剤として金属カルシウムを用いるしかない。

近年、酸化物からのチタンの直接製造(図2経路①)に相

当)を目指して、Frayらによって開発されたFFC法⁽⁵⁾等、電気化学的手法による還元プロセス⁽⁵⁾⁽⁶⁾や、小野らによって開発されたOS法⁽⁷⁾等、電気化学的に製造した金属カルシウムによる還元プロセス⁽⁷⁾が、世界的に精力的に研究されている。酸化物の直接還元は、還元プロセスとしては一見合理的である。しかし、チタン鉱石から鉄、アルミニウム、シリコンなどを除去し、安価に高純度な酸化チタンを製造する方法が確立されていない。これは、原料や得られる製品の純度の問題があるのも一因である。現状では、湿式法によって得られる TiO_2 の純度は高くても98%程度(顔料グレード)であり、アルミニウム製錬におけるバイヤー法(得られる Al_2O_3 の純度は99.5%程度)のようなプロセスが必用である。さらに、電気化学的な反応を利用する場合、反応の空間利用効率の低さ、電流効率の低さ、チタンの生成速度の遅さ、といった解決しなければならない課題が多く残されている。

一方で、塩化物を中間原料として利用するクロール法は還元プロセスの生産速度が低く、生産性が低いため高コストであるといった不利な面はあるものの、酸素を含まない系で確実に高純度のチタンを製造でき、効率よく反応生成物を分離・再生利用できるなど、優れた点が多くある。

3. 低級塩化物を用いたチタンの高速・連続製造法の開発

以上の背景を踏まえ、著者らはクロール法の長所を生かしながら、その短所である生産性の低いバッチ式の還元工程を高速化あるいは連続化する新しいプロセスの開発を行った⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾。具体的には、二塩化チタン(TiCl_2)や三塩化チタン(TiCl_3)などのチタンの低級塩化物(サブハライド)のマグネシウム熱還元法(サブハライド還元法)を基盤とするチタンの高速・(半)連続製造プロセスの開発を行った。

チタンの低級塩化物は馴染みが薄いと考えられるので、その物性を表1に示す。 TiCl_4 は室温で蒸気圧の高い共有結合性の液体であるのに対し、低級塩化物は室温で蒸気圧が低く、イオン結合性の固体として安定である。また、還元反応を進行させる温度でも固体として存在する。さらに、マグネシウム熱還元による反応熱は TiCl_4 に比べて格段に小さい。

本プロセスのフローを図3に示す。 TiCl_4 の製造までは現行法と同じである。まず TiCl_4 とマグネシウムあるいはチタンスクラップを反応させてチタンの低級塩化物(TiCl_x , $x=2, 3$)を製造し、 MgCl_2 中で濃縮する。その後、 TiCl_x - MgCl_2 混合塩とマグネシウムを混合してチタン製還元容器に充填し、速やかに還元反応を進行させる。反応後、反応生成物の MgCl_2 および余剰のマグネシウムは機械的方法および真空蒸留により分離・回収する。

本プロセスは低級塩化物を還元工程の原料として用いることにより以下の特長を有する。(1)還元反応に伴う発熱を低減でき、また凝縮相中で二次元的に反応を進行させることにより反応容器からの反応熱の抜熱速度を向上できるためプロセスの高速化が可能である、(2)クロール法では原料が TiCl_4 であるため、チタン製反応容器を用いると低級塩化物が生成し

反応容器が破損するが、Ti/TiCl₂ 平衡下で還元反応を進行させることによりクロール法で使用不可能であったチタン製反応容器が利用でき、容器からの鉄汚染を効果的に防止できる、(3)真空蒸留によりMgCl₂を容易に分離でき、還元剤、塩化剤の再生が容易である、(4)小ロットの半連続還元に適しているため、必ずしも破碎工程を必要せず、場合によっては還元分離工程後、チタンを容器ごと直接溶解铸造することができる。さらに、今後増大することが予想されるチタンスクラップを有効に利用することも可能であり、環境調和型のプロセスも構築できる。

表1 チタン塩化物の物性.

物性	TiCl ₄	TiCl ₃	TiCl ₂
293 K での状態 ⁽⁴⁾	液体	固体	固体
293 K での色 ⁽¹¹⁾	透明	赤	黒
式量 [10 ⁻³ kg/mol] ⁽¹²⁾	189.7	154.2	118.8
密度 (293 K) [10 ³ kg/m ³] ⁽¹¹⁾	1.70	2.66	3.13
融点 [K] ⁽⁴⁾	249	—	—
沸点 [K] ⁽⁴⁾	410	—	—
昇華点 [K] ⁽⁴⁾	—	1103	1580
$\Delta G_f^\circ(1073\text{ K})$ [kJ/mol Cl ₂] ⁽⁴⁾	-317	-327	-344
$\Delta G_f^\circ(1073\text{ K})$ [kJ/mol Ti] ⁽⁴⁾	-637	-491	-344
Mg 熱還元による反応熱, $\Delta H^\circ(1000\text{ K})$ [kJ/mol Ti] ⁽⁴⁾	-433	-184	-91
蒸気圧 (1073 K) [Pa] ⁽⁴⁾	—	7.5 × 10 ⁴	12

上付き数字は文献の番号に対応

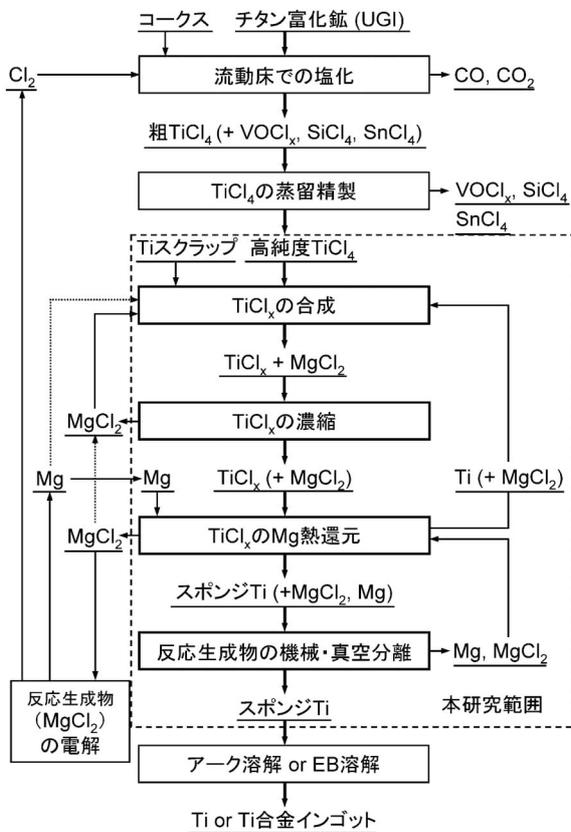


図3 低級塩化物のマグネシウム熱還元法(サブハライド還元法)に基づくチタンの高速・連続製造プロセス.

これまでに、サブハライドの合成・濃縮プロセスやサブハライドの還元プロセスが原理的に可能であることを実験的に証明してきたが、ここではその一つとしてTiCl₃のマグネシウム熱還元によるチタンの製造実験⁽⁸⁾について紹介する。図4は、著者が自ら設計し自作した実験装置の一例である。この研究ではステンレス鋼製密閉容器内にチタン製反応容器を設置し、その中に原料のTiCl₃粉末(約100 g)と還元剤の金属マグネシウム棒(約22 g)を混合・充填した。チタン製反応容器中心部と容器外部に熱電対を設置し、3.3 K・min⁻¹の速度で1073 Kまで昇温してチタンの還元反応を進行させ、反応による発熱と容器外部への熱移動(抜熱)を観測した。還元反応後は、チタン製容器下部に設置した排出口を開放することによって反応生成物のMgCl₂および余剰のマグネシウムを下部の受器に排出した。さらに、密閉容器を10⁻⁴ atmまで排気し3.3 K・min⁻¹の速度で1273 Kまで昇温することで、残存したMgCl₂とマグネシウムを真空分離し、上部の凝縮器で析出させ回収した。実験後は試料を炉冷し、大気下で生成物を回収した。

実験中、容器中心の温度は973 Kまで単調に増加した。その後、急激に上昇し(80 sで210 Kの上昇)、すぐに下降

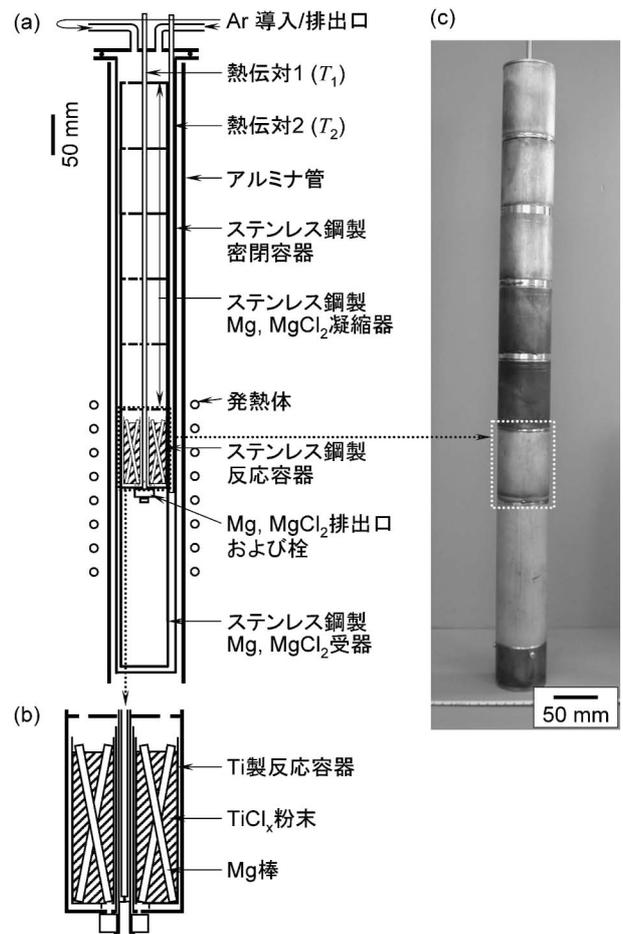


図4 TiCl_xのマグネシウム熱還元法実証試験のための実験装置(反応生成物のMgCl₂および余剰のMgを排出するタイプ)。(a)全体図、(b)反応内部、(c)概観写真。

