



Title	開発中の酸化チタン原料の新製錬法について
Author(s)	小野, 勝敏; Ono, Katsutoshi; 鈴木, 亮輔 他
Citation	チタン, 50(2), 105-108
Issue Date	2002-04
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/50301
Type	journal article
File Information	Tit50-2_105-108.pdf



開発中の酸化チタン原料の新製錬法について

New Titanium Smelting Processes under Development



小野 勝敏*¹
ONO, Katsutoshi*¹



鈴木 亮輔*²
SUZUKI, Ryosuke*²

New reduction processes from titanium oxide have been developed in United Kingdom and in Kyoto. The merits of oxide smelting and the operating principles are reviewed. Both processes use the molten salt electrolysis with carbon electrode to promote the reaction. FFC process bases on oxygen ion transfer in the molten CaCl₂ bath, while OS process mark III uses the calciothermic reduction in the same bath.

はじめに

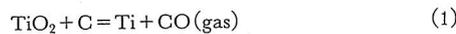
酸化チタンから四塩化チタンを経由せずに直接金属チタンをつくる技術（OS法）の基礎試験研究を現在行っている。開発現況は日本金属学会報「まてりあ」等に報告中である^{1)~4)}。

酸化チタン還元を研究した Kroll が現行の塩化物を利用する Kroll 法を選択して以来、酸化チタンから直接、金属まで仕上げるのは到底無理だろうと考えられてきた。しかし鉄鋼及びアルミニウムはその資源が酸化鉱であり、酸化物の直接還元により製造されているのと同じように、酸化鉱を資源にもち将来、鉄やアルミニウムに次ぐ

量産を期待されるチタンに対しても酸化物の直接還元が望まれる。実用化に当たっては今後も十分な議論と検討が必要であるが、本稿では酸化物直接還元技術の原理を中心に紹介したい。

1. 炭素還元反応

鉄やアルミニウムの酸化物製錬反応は炭素還元反応である。しかしチタン酸化物の炭素還元反応



は熱化学反応のみでは自発的には進行しないので、アルミニウム製錬のように電気エネルギーを注入して化学反応を進める必要がある。電力は国によって極めて大きな価格差があるが実際の所要電力割合が大きくなると、電気の缶詰と揶揄されるアルミニウムの溶融塩電解法のように電力の安い国でのみ成立し日本では困難となる。

チタン製錬で炭素還元反応を作用させる場合に重要なことは、チタンが酸素よりも炭素と結びつき易いことで、チタンと炭素との直接の接触を避けなければならない点である。酸化チタンに直接作用する媒体は炭素であってはならない。炭素は反応システム内に存在するが還元ゾーンからは引き離す必要がある。従って、酸化チタ

*¹ 京都大学名誉教授
〒606-0842 京都市左京区下鴨北芝町33-3
Professor Emeritus, Kyoto Univ.
33-3 Shimogamo-Kitashiba-cho, Sakyo-ku, Kyoto
606-0842

*² 京都大学大学院エネルギー科学研究科 助教授
〒606-8501 京都市左京区吉田本町
Associate Professor, Graduate School of Energy
Science, Kyoto Univ.
Yoshida-Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501

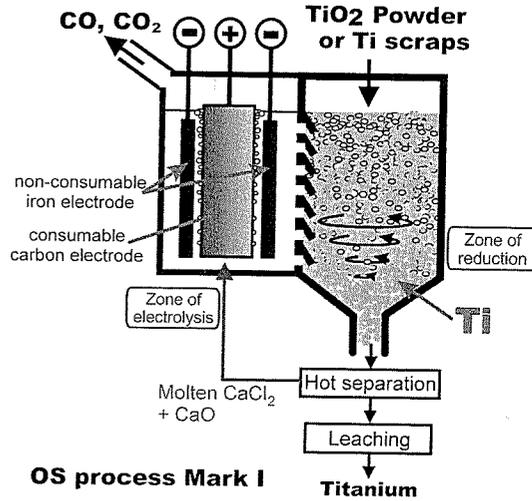


Fig. 1 Basic concept of OS process.

ンと反応させて生成するチタンに酸素を残すことなく、またそれ自身がチタンの結晶中に取り込まれることなく還元力を発揮しうる「物質 R」を酸化チタンに直接反応させることにし、単一反応容器内での総括反応が(1)式で表せるよう複数の反応システムを組み立てる必要がある。ゆえにこのプロセスを実現するためには、上に述べた条件を満足する「物質 R」を特定することが先決であった。著者らの京大高温プロセス研究室では1982年ごろからこの課題と取り組み、周期律表の中からこれに該当する R としてカルシウムを選択した。当時 R を還元剤と考え実体のある液体カルシウムを想定していた。しかし、一つの反応システム内で R は還元能力すなわち化学ポテンシャルを絶えず保てば良く、カルシウムそのものでなくとも良い。

また R をその場で再生しながら連続的に酸化チタンを還元するプロセスが究極の閉じた反応である。このような概念に基づいて基礎研究を行ってきた。Fig. 1はCaCl₂を電気分解してカルシウム (R) をつくり、金属カルシウムを酸化チタンに作用させてチタンを得るプロセス提案である (OS 法 Mark I)。Fig. 2は左右2槽を上下に分離させたものである。下槽では金属カルシウムを含有したCaCl₂浴内で酸化カルシウム粉末を金属チタンに還元する (OS 法 Mark II)。下槽に酸化チタンを挿入して酸素含有量390 ppmのスポンジ状チタン粉末の高速製造に成功している。現在は Fig. 3のようなプロセスを提案している (OS 法 Mark III)。これは金属カルシウムを溶解した強還元性媒体による酸化チタンの還

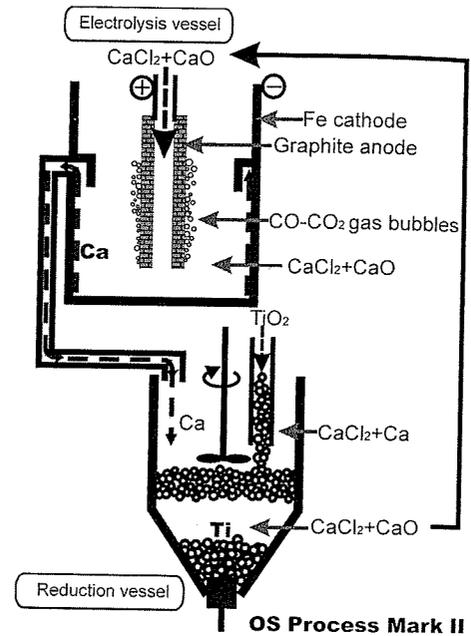


Fig. 2 Concept of OS process Mark II.

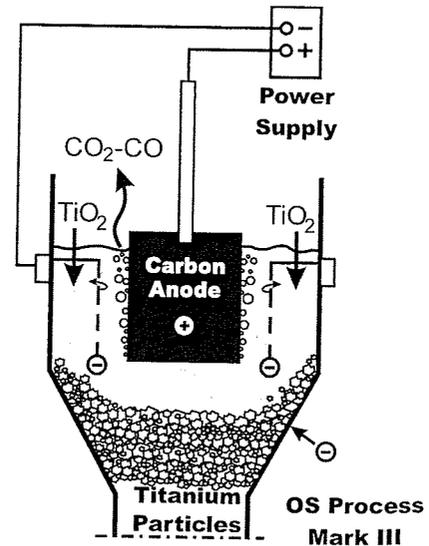


Fig. 3 Concept of OS process Mark III.

元法である^{1)~4)}。

このような訳でケンブリッジ大学の Fray 教授らが2000年9月に有名な科学誌 Nature に“Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride”を FFC 法として発表し^{5)~7)}、すでに

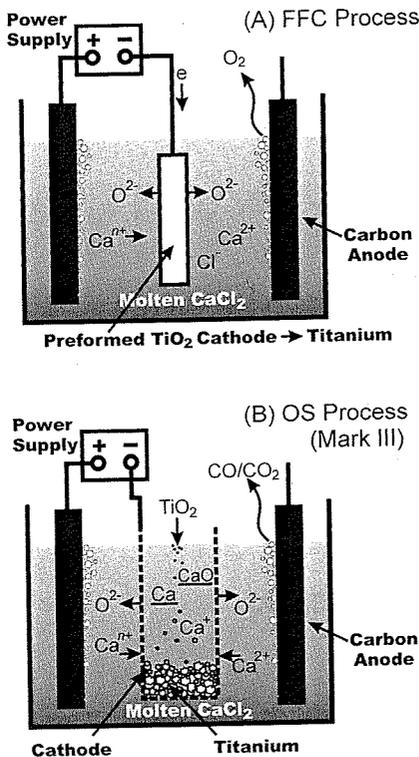


Fig. 4 Comparison between FFC process and OS process.

Defence Evaluation and Research Agency で実用化試験を行っているのを知ったのは晴天の霹靂であった。我々と全く没交渉で互いに独立して同じ方向を目指していたからである。

2. OS 法と FFC 法

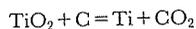
ここで両者の原理を比較してみよう。FFC 電解法も当研究室の電解+熱還元法 (OS 法 Mark III) もともに単一セルでスポンジチタンを仕上げる (Fig. 4)。さらに両者ともに 900~1000°C の熔融 CaCl_2 を媒体として使用し、電解は CaCl_2 の分解電圧以下で行って、ともに塩素ガスは発生させない。 CaCl_2 中に還元力のある Ca と CaO (還元生成物) が溶質として溶け込む。すなわち熔融 CaCl_2 はその中にカルシウムと CaO の化学ポテンシャルを保持する媒体としての役割を担っている。FFC 法では原料の酸化チタンが高温で構造欠陥による半導体となり通電が可能となる性質を利用して陰極成形体として導入する。OS 法 Mark III では酸化チタンは微粉のまま陰極間の還元ゾーンに直投する。なお両者共に熔融塩を利用して炭素とチタンを分離していることは言

うまでもない。

酸化チタンの報告されている還元機構は、FFC 法においては酸化チタン陰極に流れ込む電子により酸素イオンとして熔融塩の中へ抽出し、炭素陽極と反応し気体分子となって気相へ放出される。OS 法 Mark III では陰極で生成する高い活量のカルシウムを含む熔融 CaCl_2 中で還元が行われ (還元剤カルシウムは純粋液体として存在するわけではなく、見かけ上 Ca^{1+} のイオンの形)、酸素は CaO の当量分が熔融塩中へやはり酸素イオンとして溶出させ、炭素陽極から気体として排出する。FFC 法でチタン中の極めて低い化学ポテンシャルの酸素が除去されているからには、電解により高い化学ポテンシャルのカルシウムが「物質 R」として陰極近傍に存在するからにはほかならない。この 2 つのプロセスの間には溶質の化学ポテンシャル制御のために熔融 CaCl_2 の特性を有効に利用している点で共通するものがあるが、目的とする酸化チタンの還元自体は、一方が電極反応を伴う電気化学的手法、他方はあくまで熱還元手法という原理上の違いが存在する。

3. おわりに

結局、カルシウムは単一セル内での移動成分であり、物質収支を伴う総括反応は酸化チタンの炭素還元



で表されるので、これら 2 種のリアクターを駆動させるための理論所要電気エネルギーはともに 3188 kWh/tonTi である。共に還元終了後は岡部ら⁹⁾によって報告された電気化学的脱酸となり低酸素量のチタンを製造できることから、今後の技術開発によりクロール法に置き換わる製造法となりうる。予想される実際の技術とプロセスの経済性は別途適当な時期に紹介したい。

参考文献

- 1) 小野勝敏, 鈴木亮輔: まてりあ, 41, No. 1, pp. 28-31 (2002).
- 2) K. Ono and R. O. Suzuki, J. Minerals: Metals & Materials Society (JOM), Feb., pp. 59-61 (2002).
- 3) 鈴木亮輔, 寺沼考, 井上修一, 福井慎次, 小野勝敏: 材料とプロセス (日本鉄鋼協会春季大会講演概要) 15, [3], No. 380 (2002).
- 4) R. O. Suzuki and K. Ono: Proc. 13th Intern. Symp. on Molten Salt, Philadelphia, USA (2002), submitted.
- 5) G. Z. Chen, D. J. Fray and T. W. Farthing: NATURE, 407, 21 Sept., pp. 361-364 (2000).
- 6) M. Ward-Close, A. Godfrey, D. Fray, T. Farthing, G.

- Chen, J. Hamilton, R. Beddows: Proc. Int. Titanium Assoc. 16th Ann. Conf. & Exhibition, New Orleans, (2000) .
- 7) D. J. Fray: J. Minerals, Metals & Materials Society (JOM) , Oct., pp. 26-31 (2001) .
- 8) T. H. Okabe, M. Nakamura, T. Oishi and K. Ono: Metall. Trans. B, 24B, pp. 449-455 (1993) .
- 9) M. Nakamura, T. H. Okabe, T. Oishi and K. Ono: Proc. Intern. Symp. Molten Salt Chem. Techn., Honolulu, USA, pp. 529-540, (1993) .



お知らせ

第42回 真空夏季大学のご案内

開催期日 平成14年8月21日(水)～8月24日(土)
場 所 ホテル富士見ハイツ(勸全通福社センター)
静岡県田方郡伊豆長岡町古奈185-1

講義内容

1. 真空工学の基礎Ⅰ 気体分子運動論入門
2. 真空工学の基礎Ⅱ 気体分子と固体表面の相互作用
3. 希薄気体の流れと圧力
4. 画面でみる真空工学
5. 真空計測, 6. 真空用材料
7. 真空ポンプと排気系, 8. 超高真空技術
9. 圧力の高い領域の流れ, 10. プラズマの基礎

11. 真空部品と可動機構, 12. 薄膜の作製
13. 真空装置の設計・リークテスト
14. 演習Ⅰ・Ⅱ
15. 講話 真空技術の歴史/展望

申込締切 平成14年7月12日(金)

申 込 〒105-0011 東京都港区芝公園3-5-22
機械振興会館別館302号室 日本真空協会
事務局
電話 03-3431-4395
FAX 03-3433-5371

なお、詳細については、上記へお問合せ下さい。

お知らせ

第43回 真空に関する連合講演会講演募集

開催期日 平成14年10月16日(水)～10月18日(金)
場 所 千里ライフサイエンスセンター
大阪府豊中市新千里東町1-4-2

募集する講演分野

1. 真空, 2. 表面, 3. 薄膜, 4. プラズマ,
5. ナノテクノロジー, 6. 上記以外の分野

講演申込締切 平成14年7月12日(金)

予稿締切 平成14年8月16日(金)

予稿送付先及び問合せ先

〒594-1157 大阪府和泉市あゆみ野2-7-1
大阪府立産業技術総合研究所内
日本真空協会関西支部
電話 0725-51-2526

FAX 0725-53-3148