

# 依頼講演 チ タ ン の 製 錬 (847)

大阪チタニウム製造株式会社 井 関 順 吉

## 1. スポンジチタンの生産推移

18世紀末、チタンは砂鉄などに酸化物として存在することが発見されたが高温ではきわめて活性でC、O<sub>2</sub>およびN<sub>2</sub>とも結合力が強いため、純粋な金属として抽出されるのが遅れた。1910年、M.A.HunterがTiCl<sub>4</sub>をボンベ中でNaによつて還元しチタンを、1937年、W.J.KrollはTiCl<sub>4</sub>をAr雰囲気にてMgで還元してスポンジチタンを得るのに成功した。その後、米国鉱山局が開発を進め、1948年、米国で初めてKroll法が工業化され、1952年、日本でも通産省の育成政策にバックアップされチタンの製錬が始まった。当初、用途が航空機に限定されていたので需要の変動が大きく低迷期が長引いたが、チタンの軽くて強く、耐熱、耐食性(とくに耐海水性)の優れた特性が生かされ伸びつつあり、現在のスポンジチタン生産能力は120kt(自由世界では72kt)である。その能力の85%はKroll法で、残りはHunter法である。電解法は高純度品ができ、またMgやNaのリサイクル設備も不要という長所もあるが、低生産速度が問題で工業化されておらず、今なお、開発研究が続けられている。

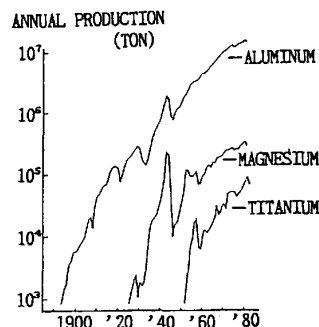


Fig. 1. NCW PRODUCTION OF LIGHT METAL

## 2. 四塩化チタンの製造

重要なチタン鉱石はルチルとイルメナイトで、世界埋蔵量は16億tと豊富である。世界年間消費量はそれぞれ400kt, 3,500ktであるが、金属チタン用は、わずか10%で、酸化チタン用が主である。TiCl<sub>4</sub>は無色透明、発煙性の液体(d=1.73)で沸点は136℃であり、ルチルなどにコークスを加え塩素化してつくられる。

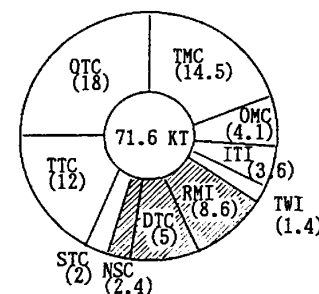
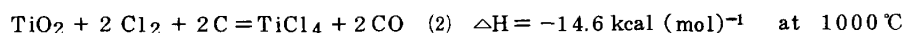
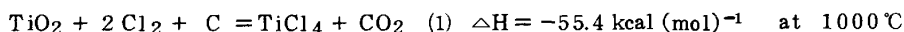


Fig. 2. PRODUCTION CAPACITIES OF TITANIUM SPONGE



生産初期にはルチルやチタン slags をコークスと混合しピッチで成型焼結した赤熱団鉱を塩化炉に投入して塩化する方式(団鉱塩化法)が採用されたが、反応域は高温で(2)式が主体の反応となり、SiO<sub>2</sub>やZrO<sub>2</sub>も塩化され、多量のHClが副生しCやCl<sub>2</sub>のロスが多かつた。

Table 1. CHEMICAL COMPOSITION OF RUTILE AND UGI

MATERIAL	CHEMICAL COMPOSITION (WT%)							SIZE (MICRON)	B.D.
	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO		
RUTILE A	96.0	0.54	0.71	0.70	0.16	0.51	0.03	50	2.3
RUTILE B	95.9	0.96	0.92	0.80	0.20	0.60	0.06	-300	
UGI C	95.4	1.87	0.15	0.60	0.84	0.24	0.06	100	1.5
UGI D	92.1	3.67	0.10	1.01	1.23	0.23	1.32	-400	

流動塩化法はルチルなどをコークスとともに常温で投入してCl<sub>2</sub>ガスで流動させ塩化する方式で、1000℃前後で(1)式の反応が多くなり、SiO<sub>2</sub>やZrO<sub>2</sub>は塩化されずに蓄積するが、他の不純物はTiO<sub>2</sub>とともに塩化物やオキシ塩化物となりガス状(850℃)で塩化炉を出る。まずセパレーターで150℃まで冷却し固化した塩化物とキャリーオーバーした原料やコークスを除去、つぎにコンデンサーに冷却TiCl<sub>4</sub>を流下させTiCl<sub>4</sub>蒸気を凝縮捕集し、さらに-10℃まで冷却しミストも含めて回収する。流動塩化炉の操業は原料配合も含めてプロコン化され、炉容量は月産4,200tに達している。捕集されたTiCl<sub>4</sub>には固形物も含まれ黄褐色であり、まず水処理によりAlCl<sub>3</sub>を不活性化し、つぎにVOCl<sub>3</sub>をH<sub>2</sub>Sまたは鉱物油などで処理して固化させた後、蒸留塔で精製して99.95%以上のTiCl<sub>4</sub>を得る。

## 3. 塩化マグネシウム電解によるマグネシウムの再生

Kroll法によつて副生するMgCl<sub>2</sub>は無水で熔融状態であるので、電解は効率よく行なわれる。電解浴は