

酸化チタン直接還元の実用化に関する諸問題

Several Issues for Practical Application of Direct Titanium Oxide Reduction

小野勝敏

京都大学 名誉教授

Katsutoshi Ono

1 技術開発の背景

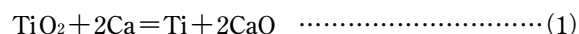
チタンが属する周期律表IVa族の諸金属元素に共通する固有の性質として、それらの化合物はおしなべて化学結合エネルギーが大きいために、その分解には電気エネルギーから化学エネルギーへの直接変換、すなわち電気分解(熔融塩電解)が直接あるいは間接的に必要であることは普遍的物理化学的原理である。また、アルカリおよびアルカリ土類はこれらの金属よりもさらに強い結合の化合物をつくるのみならず、これらの金属とは反応しないという化学的性質を有するため、これらの金属の還元剤になりうる代替性のない元素である。したがってチタンの還元に関して言えば、Nilsonら¹⁾が最初に行った四塩化チタンのナトリウムによる還元は、上に述べた物理化学的範疇で選択された反応であり、塩化ナトリウムの熔融塩電解によってナトリウムを再生して循環するプロセスは、後にハンター法として工業化され近年までチタンの生産に寄与してきた。1940年にKrollが行った四塩化チタンのマグネシウム還元も同じ流れを汲む反応であり、マグネシウム電解を付属させたクロール法は現在唯一のチタン精錬プロセスになっている。

一方、チタン化合物の熔融塩電解によりチタンを直接採取する電解法も先に述べた理由により当然過去に多くの試みがなされた。現在までに四塩化チタン、フッ化チタン、炭化チタンおよび酸化チタンなど様々なチタン化合物の熔融塩電解の試験が行われてきた。また最近、TiO₂陰極から酸素を熔融CaCl₂中へCaOイオンとして溶出除去する電解精製について、新しいチタン精錬法としての可能性が研究されており²⁾、この精錬法も含めて岡部らは新しいチタン精錬プロセス開発研究の最近における動向を詳しく紹介している³⁾。

以上のように、工業的にチタンをつくる方法は幾つかあるが、いずれも量産性の域に達していない。チタン精錬の基本はアルカリまたはアルカリ土類とそれらの化合物を主成分と

する化学的および電気化学的体系にあるので、その体系に則り最も量産性に優れ、しかもエネルギーミニマムのプロセスを追求することが本研究開発の目的である。まず、チタン還元用の化合物として酸化チタンは、高温空气中で大量に扱うことができるので、量産性の第一歩を印す還元原料であると考えられている。TiO₂の直接電解は、TiO₂を熔融塩に溶かし込みTiを陰極に析出させるのが目的であるが、Tiイオンが析出する主反応と析出Tiが電解浴中の酸素を吸収する副反応とが並行して起こり、Ti中の酸素濃度の低減は期待できない。

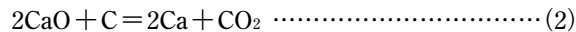
TiO₂を還元してさらにTiに固溶する酸素を低濃度まで除去するためにはCaを用いなければならないことが知られている。



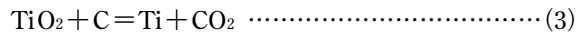
この反応はKroll⁴⁾によって初めて熔融塩中で行われている。最近、岡部ら⁵⁾が熔融CaCl₂中でのCaによるTiの還元・脱酸素を系統的に研究し、このような化学的体系により低酸素濃度のTiが得られることを実証している。その物理化学的根拠は熔融CaCl₂中にCaおよびCaOの溶解度が存在することにある。CaOが熔融塩に溶け込むので、その場で電解により強還元性Caを再生することが可能になり、還元と電解を分離することなく同じ浴内で連続して同時に進行させることができる。すなわち、熔融塩化カルシウムの内部で溶質CaOを電解電流により溶質Caに転換し、CaにTiO₂を作用させてCaOに戻す定常的な内部循環反応により単一反応槽のみで精錬反応を完結させることができる。要するに、このような半静止状態にある強還元性熔融塩の中にTiO₂を装入すれば、周囲に存在するCaによって還元され、析出したTiは槽底に沈降して堆積し、熟成されて粒状スポンジチタンとなる^{6,7)}。

次にこの精錬反応をエネルギーの観点から眺めると、(1)

式のTiO₂還元反応は発熱反応であり、炭素陽極を用い100%CO₂ガスとなるCaO電解の吸熱反応を



で表すならば、上の2つの反応は等温等圧の単一反応系内で同時に起こるため、



の反応式に要約される。したがって、Ti生成の理論所要エネルギーはあらゆるTi生成反応の中で最少の3189kWh/ton Tiとなる。なお、反応槽からの放散熱と電解反応吸熱は電解領域におけるジュール熱により補償されるのは、一般の溶融塩電解と同じである。

以上の原理によるチタン精錬の基礎とそれに関連する研究は過去20数年間行ってきたが、最近、実用化のための実証試験として実験室規模での試験研究を実施し⁸⁾、引き続き実用化への諸問題を探求するために連続操業の小規模プラント試験を行った。本稿はこれらの試験研究により得られた知見を取りまとめて報告するものである。

2 技術の内容

まず内壁全面に塩化カルシウムでライニングを施した反応槽に、CaOを溶かし込んだ温度1150K付近の溶融CaCl₂を充填する。図1はこれまでの試験の結果から想定される槽内の構成を示した略図で、一つの反応槽の中には多数の同じユニットが並列に設置される。電解の極間電圧をCaCl₂の分解電圧以下に制御した定電流電解によって浴中のCaOが分解され、陽極からO₂+CO₂混合ガスが放出される。一方、格子状ステンレス鋼製陰極では通常の電解のように単体の電解析出は起こらず、Caは生成しても陰極上に析出するのではなく、そのまま浴の中へ溶解して離れて行き、浴の隅々まで拡散する。このような挙動はNaの溶融塩電解でも知られており、Caの溶融塩電解において陰極にCaは析出せずに浴の中に拡散してしまう現象は一種の金属霧と解釈され、還元剤となるCaを浴中に広く分布させるという目的に利用できる。しかしその反面、浴中Caの一部は陽極ガスと反応(逆反応)を起こしてマッドと呼ぶ黒色のC、CaO、CaCO₃、CaCl₂混合体をつくり、浮上して浴表面を覆う。TiO₂粉体はこのマッド層の下に装入し、還元反応の結果生成するCaOは浴の中に直ちに溶解して広範囲に拡散し、電解領域でCaとなって再生される。このようにCaは浴の内部でCaとCaOの間で形を変えて循環し、一部はマッドとして失われる。ここで重要な条件として、失われたCaと当量のCaOを浴に添加することにより物量バランスが原理的に成立する。

図1の2つの陰極に挟まれた浴をTiO₂の還元領域にして、その場にTiO₂粒子を分散させると溶質Caにより還元されて沈降し、槽底の塩化カルシウムライニング上に堆積する。このTiストックにおいても引き続き脱酸反応が進み、同時に焼結による粒成長が行われる。これには浴内にバックグラウンドとしてのCaが最低2~3 mass %ほど存在すればよく、Ca濃度を大きくするとより短い時間でTiが仕上がる反面、陽極での逆反応にはマイナスの要因となる。CaO濃度はTiの還元・脱酸反応から見れば低いほど有利であるが、CaOイオンは電解における電流の担体であり、電流は反応槽の熱源でもあるから欠乏させてはならない。

3 非炭素汚染の原理

反応槽内には炭素陽極を使用しているが、還元析出Tiが直接、間接的にも炭素により汚染されることはない。それは以下の理由に基づいている。まず、炭素陽極表面から微細な炭素粒子が剥離した場合、その物理的な混入は浴中の浮遊炭素の原因になると考えられたが、垂直型陽極の表面では発生ガスの気泡群がその近傍の浴を伴って急速に上昇しており、浴の内部へ混入してしまうのではなく、ほぼ垂直に浮上してマッドに取り込まれる。次に、陽極発生ガス成分の一つCO₂は、アルカリ性CaOを含む溶融CaCl₂に炭酸イオンCO₃²⁻となって溶け込むことは以前から知られている。しかし浴中にCaが存在すると話はまったく別である。CO₂およびCO₃²⁻は気泡と浴の界面で即座に分解され、

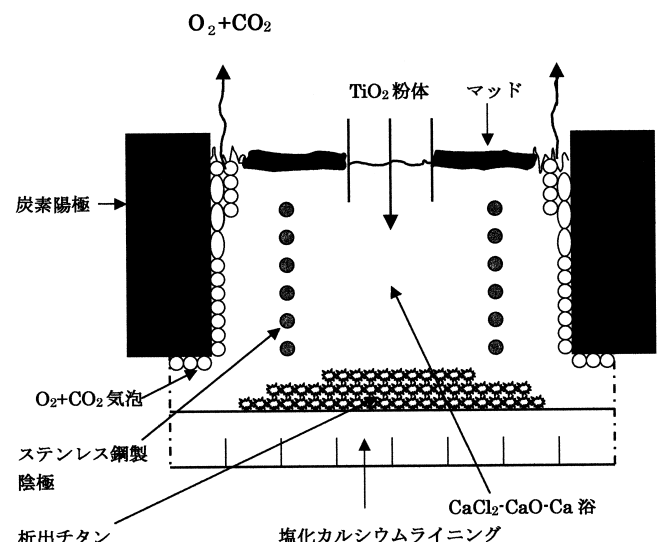
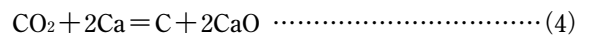


図1 反応槽の構成略図 (電解・還元ユニット)

固体化して浮上しマッドを形成するからである。したがって、Caを含む溶融CaCl₂-CaO相へのCO₂の溶解度は実際上ゼロに近いと表現したほうが適切かもしれない。CO₂気泡と溶融CaCl₂の界面に析出する固体(C+CaO)は、溶融CaCl₂よりも軽いため浮上する傾向にあり、またこの融体の粘性が大きいため、気泡とともに上昇する間に界面から大きく離れて融体中の浮遊物になってしまうことはない。この析出物は界面近くの浴とともに表面へ浮上し、一度マッド化してしまうと再び浴の中に戻ることはなく、マッドとその直下の浴は常に化学的および物理的に明確な分離状態にある。このような訳で、CaCl₂浴の奥深く析出するTiへ炭素源の影響は及ばないという事実が、このプロセスの成り立つ根拠となっている。ただし、反応槽の起動時には次の現象に留意しなければならない。反応槽を立ち上げた直後には浴中にCaは無く、またはごく希薄であるので、一時的にCO₂が溶解する。したがって電流を流し始めてから初期に析出したTiは炭素を吸収しているので捨てなければならない。Tiは炭素源に作用すると炭素を固溶する前に炭化物TiCを優先的に生成する性質があるので、析出Ti粒の中にTiCが検出されることが多い。しかし一度Tiによって炭素が吸収された浴は清浄であり、時間とともに清浄度は向上していく。炭化カルシウムCaC₂も溶融CaCl₂に溶解度がある。しかし、この化合物はこの温度ではCとCaとが直接に接触するとき生成するもので、酸化性気圏が支配する炭素陽極表面で生成する恐れはまずないと考えられる。

4 電流効率

電流効率は装置固有の性能と操業の実績から求められる平均値であるから、いまこれを数値として示すことができる訳ではない。しかし、このプロセスにおける電流効率の定義と推定される概略の値は以下のように考えている。電解電流でつくられるのは直接にはCaであるが、目的はTiをつくることにあるから、電気量Qクーロンの通過で現実に回収されるTi量を ω とする。次に、ファラデーの法則によりQクーロンの電気量で生成するCa量を用いてTiO₂を還元して得られる理論Ti量を ω_0 とし、両者の比をこのプロセスの電流効率 ϵ_t と定義する。

$$\epsilon_t = \omega / \omega_0 \quad \dots\dots\dots (6)$$

この電流効率は先に述べたように実際の生産の際に集積される結果に基づいて求められるものであるが、本プロセスにおける反応機構から電流効率は以下のように考えられる。

電流効率が100%から低下する原因はまず陽極生成ガスの気泡と浴との界面におけるCO₂、O₂ガスとCaとの反応、す

なわち逆反応にある。なお、浴は気体非透過性のマッドで大気から遮断されているので、マッドの下に存在する浴の中のCaは酸化しないと仮定する。いま定電流電解により陰極で単位時間当たり生成するCa量 α [mol/s]は一定であり、Caは浴中に濃度C [mol/m³]で均一に分布する完全混合の仮定を置く。さらに気泡と浴界面での逆反応により単位時間当たり失われるCa量は浴側のCa濃度に比例すると見なせば、反応速度定数k [m/s]、反応の有効界面積A [m²]を用いてkACで表される。ただし反応の有効界面積Aは単純に気泡と浴の総界面積と見なすことはできない。気泡と浴のCaが反応して界面に反応生成物の膜を張り、この絶縁膜は浴と気泡を遮断しながら上昇するため逆反応を抑制する作用があるからである。そこでこれらの条件のもとでCaの物量収支は次式で与えられる。

$$V(dC/dt) + kAC - \alpha = 0 \quad \dots\dots\dots (7)$$

ここでV [m³]は浴の容量である。初期条件を反応槽の起動時にとるとt=0でC=0であるから、浴中Ca濃度の時間による変化は次式で表される。

$$C = (\alpha/kA) \{1 - \exp[-k(A/V)t]\} \quad \dots\dots\dots (8)$$

また、電解電流効率 ϵ_c は

$$\epsilon_c = 1 - (kAC/\alpha) = \exp[-k(A/V)t] \quad \dots\dots\dots (9)$$

となり、時間の関数である。ここで容量係数(A/V)は逆反応界面積にたいする浴の容量比であって、浴容量が大きければCaを安全に収容する能力が大きいことを意味する。そこでCa濃度およびCa電解電流効率を時間にたいして図示すれば図2のようになる。浴中にTiO₂を添加しなければ浴中のCa濃度は0→C₁→C₂と増加して(α/kA)に収れんし、電解電流効率は1→ ϵ_1 → ϵ_2 と減少して0に収れんする。実際は浴中のCa濃度がC₁に達した時点でTiO₂の装入を開始するので、単位時間当たりのTiO₂装入量を正確に有効Ca量 $\alpha\epsilon_c$ にたいする化学当量にすれば、浴中Ca濃度はC=C₃の定常状態に保たれ、電解電流効率も $\epsilon_c = \epsilon_3$ の一定値に落ち着く。実用的なCa濃度は浴の2~3 mass%であるから、まずここでは ϵ_c は1に近い方の値であると推定される。

また異なった理論的アプローチとして、立体幾何学的な解析ができる。格子状陰極からCaが浴の中へ球対称的に拡散すると見なせば、陽極面付近に存在するCaのみが逆反応により失われるので、そのようなCaは浴全体の一部であり、大部分は浴の中に収納される。その比率を決定する因子は両極の面積比、極間距離など両極の幾何学的配置に関する項目である。詳細は省略するが立体角を用いる計算により80%以上のCaを安全な浴の中に収容することができる。

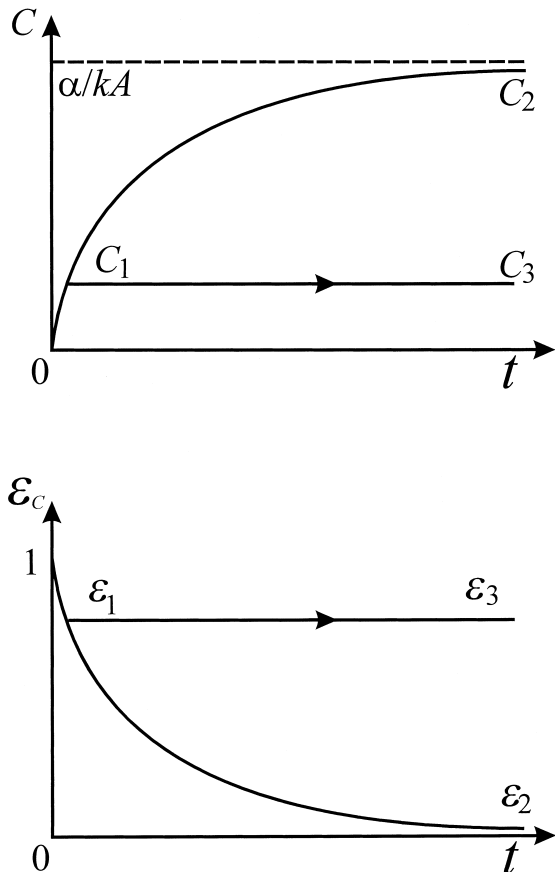


図2 浴中Ca濃度およびCa電解電流効率の経時変化

次に浴中に収容されるCaがTiO₂の還元に寄与する効率、すなわちCa効率を求めなければならないが、いまの場合これは理論的には100%である。なぜならば、単位時間に $\alpha\epsilon_c$ モルのCaが還元のために供給されても、化学当量のTiO₂はその単位時間内に還元を終了するわけではないが、析出Tiは槽底へストック入りしてさらに時間をかけて脱酸される。そのかわりストックの中にはすでに脱酸が終わり、回収へ待機中の粒状チタンが存在するので、この手続きを踏むと100%のCa効率に等価であると見なされる。それゆえ、チタン生産量基準の電流効率は、実質的に電解電流効率により支配されると考えてよく、これは80%以上の値になりうると推定している。以上の考察は逐次反応に基づいたモデルに過ぎないので、あくまで実績を待たなければならない。

また、エネルギー効率 ϵ_e は一般に次式で与えられる。

$$\epsilon_e = (E_0/E) \epsilon_t \dots\dots\dots (10)$$

ここで、 E_0 はCaOの理論分解電圧、 E は現実の極間電圧を表す。極間電圧も実用反応槽の維持稼動のもとで決定される値であるから、装置固有のエネルギー効率をいま数値として示すことは困難である。

5 陽極のガス放出

この精錬プロセスも他の熔融塩電解と同じように、Tiの生産量に比例して等モルのガス発生があるので、その成分構成は環境問題のみならずエネルギー消費の観点からも重要である。まず塩素ガスを出さないことが絶対的な条件であり、優位なO₂ガス発生を目指しているが、炭素陽極を使用するため現在のところCO₂ガスが混在している。熔融CaCl₂の理論分解電圧3.2 Vを越えて過電圧があるので、実際にはガス分析によって確認して極間電圧を制御する必要がある。電圧2.7 VにCaO分解O₂ガス発生理論分解電圧があり、実際にO₂とCO₂ガスが放出されている。この炭素陽極からのO₂ガス発生は陽極電流密度と大いに関係があり、電流密度の増加はO₂ガス比率を増加させる傾向にある。垂直電極表面からは気泡の迅速な離脱があり、CO₂臨界電流密度を上回る陽極電流密度を与え、さらに炭素陽極の反応性を抑制する手段を講じることによって、主体がO₂ガス放出となるように改善できる可能性はある。ただしこの場合は極間電圧をそれに応じて大きくする必要があるので、(10)式から明らかなように、エネルギー効率の低下につながる。しかし、アルミニウム電解においてO₂ガス発生型の非消耗陽極が求められているのと同様、このチタン精錬においても100%に近いO₂ガス放出が可能ならば、工業的、社会的に格段に価値あるものになると考えられる。

6 非密閉反応槽

高温で大量の物質を扱う以上、反応槽は大気に開放され密閉する必要のないことが最大の要件である。反応槽が密閉型になると設備の負担がきわめて大きくなるのみならず、生産性を著しく損なうからである。もしそれが可能でなければこの開発の意義は失われる。そこで、熔融塩の中に電極を差し込むだけの単純な大気開放セルでチタンをつくるため、空気に曝された反応槽が安全かつ連続して機能することをまず実証しなければならない。

塩化カルシウム約1トンを使用し、大気開放型反応槽を用いて10日間昼夜連続試験操業を行った。Caは爆発燃焼性元素であるため、これを熔融塩の中につくるにしても、まず実操業上の危険性の有無と安全の確認、セル起動の試行および操業持続性の検証などを主眼とした試験を試み、併せて炉前作業の内容と手順、分析試料の採取方法、TiO₂粉体装入法などの検討を目的とした。

反応槽は周囲を耐火煉瓦で囲ったステンレス鋼容器内に、炭素陽極とステンレス鋼製陰極板の一对を浴に浸漬した。実際は実用槽の内面に金属材料は使用できず、図1に示したよ

うに浴と同じCaCl₂凝固層（フリーズ）のライニングにしなければならない。金属材料が使用できない理由は、腐食により寿命がごく限られる上に、浴と接した導体中に電解電流と同じ向きに迂回電流が流れ、電解のための電流が無駄になるばかりではなく、鉄系材料の場合は主としてFeがイオンとなって浴の中に溶け込んでいくためである。しかしこの試験では、試験終了後に電極を引き上げたのち冷却し、槽を外部に吊り出して内部を詳細に観察するとともに分析試料を採取するために、敢えてステンレス鋼を反応槽として使用した。なお、本試験では槽の底部には塩化カルシウムのフリーズをつくり、その安定性と形状を調査した。

まず、Caは熔融塩表面に露出して空気に触れると、瞬間的に小さな火花を発生するものの、浴の飛散を伴うような激しい燃焼は皆無である。起動ののち数時間でマッドが陽極ガス放出面を残して浴表面全体を覆うので、マッドに被覆されている限りCaの酸化は防止でき、ほとんどのCaを浴中深く安全に保存できる。また、マッドに機械的に亀裂を入れその下の浴を空気に触れさせると、マッドの保護により酸化されずにその下の浴に蓄積されているCaは破裂音とともに激しく火花を発生する。しかしこの場合も浴を飛散させるような突沸現象は起こらない。

マッドは逆反応で生成し、陽極発生ガス気泡とともに炭素陽極表面を伝って浮上し、浴の上に層状に形成されるもので、C、CaO、CaCO₃の微細な混合体であり、熔融CaCl₂で粘着されているため緻密で気体にたいして非透過性を有している。また、これは黒灰色を呈し、その下に存在する透明なCaCl₂浴とは明確な相の分離状態にあり、反応槽の大気開放を可能にするほか、浴にたいして保温の役割もあり、その機能性が重要である。

陽極ガスの滞りない放出は、反応槽の機能にとって最も重要な要件の一つである。陽極ガスの大気への放出が順調に行われている限り、浴表面からの脱ガスによりマッドは陽極の沖合いへ押しやられ、必要な脱ガス面積は常時確保される。

実用化への指針

実用的な反応槽の構成は概略図1のような電解・還元ユニットが多数入り、相隣り合う陰極間の領域がTiO₂粉体の装入位置である。浴の直上は相当な腐食環境にあるため、一般の金属材料は露出したままで使用することはできない。炭素陽極の浴面に近い高温部分も放出されるO₂ガスで燃焼し断面が細くなり易く、酸化防止に何らかの対策が必要である。

反応槽については、内面の内張りには全面にわたり塩化カルシウムの凝固層であることが絶対的な条件となる。この凝固壁は反応槽の定常的な熱バランスが保たれている限り物理的

に安定であり、またその化学的安定性も実用上問題はない。しっかりしたフリーズを設けるためには、予め十分な厚さの凝固壁を作っておくことが大切で、施工法は容易であるうえ保守を十分に行えば寿命は半永久的である。

この反応槽内の電解は、析出を伴う他の熔融塩電解と比較してはるかに容易であり、単純かつ大まかな形態で行うことができる。陽極からはガスが放出され、反応槽の中で唯一動的な箇所である。陰極は単なる電子の放出面であって、浴中のCa²⁺イオンをCa⁺イオンおよびCa単体に変えて再び浴中へ送り出す働きをしているに過ぎない。したがってこの電解では陰極での析出現象に制約されることなく電流さえ流れていればよく、操業中における極間距離の調整は不要で、炭素陽極の消耗による極間距離の拡大はそのまま放置する。したがって電流値の変動、それに伴う浴温の変化および塩化カルシウム壁の幾分かの溶出と再凝固も容認する。炭素陽極はアルミニウム電解と同じ材質と焼成条件によるブリベーク方式、形状は単純な直方体とする。陰極はSUS丸棒の格子構造とし、浴の中に完全に浸漬させるため、電流を取り出すブスパーを反応槽の側面に配置する。陰極の格子間を通してCaおよびCaOイオンの自由な流通を可能とし、さらに陽極から見て円形断面陰極の裏側から出て陽極へ向かう電流流線も通すことができ、陰極の全表面でCa生成の電極反応を起こさせることができる。

TiO₂粒子の還元に関しては、原料そのものが平均粒径0.2 μmの微粒子であるため、還元を速やかに行う上で有利である。ところで、Caを含む浴を激しく攪拌しながら粉体を懸垂させる化学工学的手法が、反応速度を大きく律する上で有用であることは基礎実験で判っているが、実際に大量の熔融塩を激しく攪拌することは非現実的である。その代わりTiO₂の各粒子が独立して浴の中に懸垂状態にあり、その周囲に存在するCaによって還元され、CaOが速やかに浴に溶け込んでいく状況をつくりだすのがいまの場合は理想的である。そこでTiO₂粉体の装入は浴の中に吹き込むのではなく、ゆっくりとした自然沈降が望ましい。このような非局在微粒子であれば、Caにより金属相へ還元される速度は非常に大きく、還元されたTi粒子は相互に会合すると焼結作用により成長する。このとき得られる粒状Tiの粒度は広く分布し、そのミクロ組織は通常のスポンジチタンと同じである。Ti粒子が槽底に堆積する期間は熟成過程、すなわち固溶酸素がCaにより除去され、同時に粒子が成長していく過程であり、はっきりとした終点が存在する訳ではない。外部へ回収するまでの浴中の滞留時間は実績で判断される。

反応槽からのTiの回収は、反応槽の最後尾を粒状Tiの集積場所にして引き上げを行うのが適当であるが、特殊設計の機器を開発しなければならない。反応槽底に析出した金属を

槽外へ回収している例としてアルミニウム電解があり、液体アルミニウムを真空吸引により槽外へ取り出している。Tiの場合は鉱業・河川土木用機材および作業に倣い、槽底を浚って最後尾の集積場所に集めたのち、液体CaCl₂の雫を切りながら引き上げることができると考えている。この際、粒状チタンは溶融CaCl₂に濡れることによってその膜で保護され、多量に引き上げる場合、最外周にあるTi粒の表面が多少黒ずむ程度で、内部のTi粒は安全である。しかし、Tiはとくに燃焼性が著しいため、不急に備えて引き上げ時でのArガスの使用、および速やかに冷却するための急冷装置の装備が必要になると考えられる。

回収された粒状Tiはまず水洗により付着しているCaCl₂を除去したのち、希塩酸洗浄により残りのCa(OH)₂を溶出させるのが能率的である。ここで後者をTiの溶解工程まで付着したまま残すと、溶解インゴットの酸素レベルが増加する原因となる。このようにして得られる粒状チタンは加圧成形性がよく、適当なサイズの成形体はそのままVARまたはEBの溶解技術で対応が十分可能であると考えられる。粒状チタンの取り扱い、火気は厳禁であり、絶対に溜めないで連続的に加圧成形体に変え、すばやく溶解してしまうなど安全面の特別な配慮が要求される。

8 原料の酸化チタンについて

現在のような金属チタンの生産規模では、酸化チタンは酸化チタン産業から求めることはやむを得ないが、既存の酸化チタン産業にとってはそれが高級な最終成品であるから決して安価なものではない。しかし、金属チタン産業が量的な飛躍を遂げるためには、イルメナイト鉱から酸化チタン—金属チタン—溶解インゴットまでの一貫体制が必要で、その中で酸化チタンを中間成品として位置付けることが望ましい。そもそも塗料、顔料、セラミック用の酸化チタンはあっても、金属還元用の酸化チタンが成品として現在ある訳ではない。金属チタン還元用の酸化チタンは不純物と粒度のみが問われ、結晶型や表面性状などピグメントとして要求される高級な仕様とは無縁であると考えてよい。したがって、還元の原料となる酸化チタンの問題は、古くから確立されている湿式法があるので、金属向けに工程を改良すべきは改良し、省力

化すべきは省力化して金属チタン産業の中で育成することによって解決すべき問題であると考えている。例えばアルミニウム産業の発展は、アルミニウム電解の原料である酸化アルミニウムを、湿式のバイヤー法によって独自に製造する道を辿って来たためであると言われている。

9 おわりに

実用純度のチタンをつくる可能性のある高温化学・電気化学の基本系は現在すでに知り尽くされており、この熱力学的体系を最少の所要エネルギーと最大の生産性で実用化されたプロセスが究極のチタン精錬法と言えるであろう。

本研究においては酸化チタンを還元の原料に据え、非密閉型の単一反応槽内に電解・還元を一体化させる量産性を柱とする連続式チタン精錬法の開発に取り組んできた。その間、電解・還元ユニットの大気開放反応槽を用いて安全と機能の持続性を実証し、実用化への第一段階の壁を乗り越えることができた。

参考文献

- 1) Nilson and petterson : z. phys. chem., Bd.1, (1887), 27-33.
- 2) G.Z.Chen, D.J.Fray and T.W.Farthing : Nature, vol.407, 21 (2000), 361-364.
- 3) 岡部 徹, 二上 菱, 小野勝敏 : ふえらむ, 7 (2002) 1, 39-45.
- 4) W.J.Kroll : z. anorg. Allg. chem., 234 (1937), 42-49.
- 5) T.H.Okabe, T.Oishi and K.Ono : J. Alloys and Compounds, 184 (1992), 43-56.
- 6) K.Ono and R.O.Suzuki : J.Minerals, Metals. Mater. Soc., 54 (2002), 59-61.
- 7) R.O.Suzuki, K.Tetranuma and K.Ono : Metall.Trans. B, 34B (2003) 287-295.
- 8) 小野勝敏, 鈴木亮輔 : まてりあ, 41 (2002), 28-31.

(2003年9月8日受付)