近年におけるチタン製錬の進歩

池島俊雄* 井関順吉** 成富辰雄***

1. はじめに

夢の金属としての期待を集めて、1947年に米国で始めて最初の1トンのスポンジチタンが工業的に製造されて既に38年を経過した。

空の金属として出発したチタンは数度の大きな嵐に揉まれながらもその航跡を伸ばし、今や陸と海にその用途を拡大しつつある(図1)。

図1 自由世界および日本のスポンジチタン生産量。

表1に示す通り、現在世界のスポンジチタン生産能力はおおよそ12万トンと推定されている。そして今や日本は自由世界最大の生産能力を持つ国であり、優れた技術により最高の品質のスポンジチタンを世界中のユーザーに供給している。

この表はまた、各社のスポンジチタン製造法を表わしている。これまで幾つかのチタンの新しい製錬法が提案され、また試みられたけれども、現在まで実際に工業化されたのはKroll法(マグネシウム還元法)とHunter法(ナトリウム還元法)であり、かつその生産能力は自由世界でみた場合、おおよそ80%がKroll法でチタン生産法の主流を占めている。

本稿では現行Kroll法とHunter法の最近の進歩と新

しい製錬法の研究について述べ、今後ともKroll法主流が継続するか、それとも新しいプロセスがとって代る可能性があるのかについて考察してみたい。

表1 世界のスポンジ・チタン生産能力⁽¹⁾⁽²⁾。

国	会社	トン	法
日本	大阪チタニウム製造(株)	18,000	Mg還元-真空分離法
	東邦チタニウム(株)	12,000	"
	日本曹達(株)	2,400	Na還元リーチング法
	昭和タイタニウム	2,000	Mg還元-真空分離法
	(日本計)	(34,400)	
USA	TIMET	14,500	Mg還元リーチング法
	RMI	8,600	Na還元リーチング法
	OREMET	4,100	Mg還元-He sweep法
	Teledyne Wahchang	1,400	Mg還元-真空分離法
	International Titanium	3,600	"
	(USA計)	(32,200)	
UK	Deeside Titanium	5,000	Na還元-リーチング法
	(UK計)	(5,000)	
USSR	(USSR計)	45,000 (45,000)	Mg還元-真空分離法
中国	(中国計)	3,000 (3,000)	Mg還元法(詳細不明) 及Na還元-リーチング法
合計		(119,600)	

2. 現行法

(1) Kroll法

図2にKroll法のフローシートを掲げる。

ここに示すようにKroll法ではマグネシウム還元によって得られた粗スポンジ塊には未反応のマグネシウムと副産物の塩化マグネシウムを含むので、これを除去しなければならないが、そのために現在

- (1) リーチング法
- (2) 真空分離法
- (3) ヘリウム・スウィーピング法

が行なわれている。その中で真空分離法における還元・分離プロセス、および副生塩化マグネシウムからマグネシウムと塩素を回収する電解槽に、最近数年間著しい技術改良が行なわれた。これらについて紹介しよう。

* 大阪チタニウム製造株式会社社長
 ** 大阪チタニウム製造株式会社常務取締役
 *** 大阪チタニウム製造株式会社技術部長
 Recent Developments in Titanium Sponge Production :
 Toshio Ikeshima, Junkichi Iseki, Tatsuo Naritomi
 (Osaka Titanium Co. Ltd, Amagasaki)
 Keywords : titanium metallurgy, titanium sponge, Kroll process, magnesium reduction, Hunter process, sodium reduction, magnesium chloride electrolysis, electrolytic process
 1985年1月28日受理

図5 スポンジケーキ(5トンおよび10トンバッチ)。

図6 He スウィープ法 (Oregon Metallurgical Corp.)⁽¹⁷⁾。

占める。従ってマグネシウム製造法の改善がスポンジチタンのコストダウンに与える影響は大きい。

最近、塩化マグネシウム電解槽は無隔壁電解槽の開発、電流容量の増大とマルチポーラーセルの登場によって著しく改善された。

(a) 無隔壁電解槽の開発

無水塩化マグネシウムの電解槽は一部には陰極と陽極の間を仕切るべき隔壁のない Alcan タイプ⁽¹⁸⁾もあったが(図8)、一般に陽極の周囲は電解浴面下まで耐火物製の隔壁で囲い、生成するマグネシウムと塩素の再結合を防止することの特徴とする IG タイプが多く使われてきた(図7)。

ソ連では1960年代後半から電解室とマグネシウム収集室を仕切り、電解槽内の浴循環現象を利用してマグネシウムを収集室に集める、いわゆる無隔壁電解槽の開発が行なわれた⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾(図9)。日本でも従来の型と異なった

図7 IG 型電解槽。

図8 Alcan 型電解槽⁽¹⁸⁾。 図9 無隔壁電解槽(一例)⁽¹⁹⁾。

新しい隔壁を有する新形式の電解槽が実用化された⁽⁹⁾。この改善は電解槽の大型化を容易にただけでなく、マルチポーラーセル登場への基礎を作った。

(b) 電流容量の増大

1970年代の前半までチタン工場の塩化マグネシウム電解槽は60000 A 以下の容量であったが、日本では70年代の終り頃から電解槽の大型化に取り組み、100000 A 程度の電解槽が設置された⁽⁹⁾⁽¹²⁾。またソ連でも150000 A 電解槽の稼動が伝えられている⁽²¹⁾。ノルウェーではチタニウム工場のリサイクル用とは異なるが250000 A 電解槽が稼動している。

大型化に伴い電力原単位は減少し、従来の小規模電解

槽で 17000~20000 kWh/t·Mg 要していた DC 電力原単位が 14000 kWh/t·Mg 以下となった。

(c) マルチポーラーセルの登場

陽極と陰極の間に極板を挿入し、パイポーラー電極として使用するマルチポーラーセルが塩化マグネシウムの熔融塩電解でも考えられた。

既に 1940 年代に Dow Chemical Co. はこの型の塩化マグネシウム電解槽の研究を行なった⁽²²⁾ ⁽²³⁾。1970 年代には Alcoa は塩化アルミニウムの熔融塩電解によってアルミニウムを得るための横型マルチポーラー電解槽について数多くの特許を出した。1970 年代後半にはソ連⁽²⁴⁾、日本⁽²⁵⁾、およびカナダ⁽²⁶⁾においてマルチポーラー塩化マグネシウム電解槽の開発が行なわれており、マグネシウム製造の生産性と電力原単位の向上に大きく寄与することが期待される。

(iii) 各種原単位の向上

以上に述べたような技術の進歩により近年スポンジチタン製造の原単位や生産性は著しく向上した。

図 10 は大阪チタニウム製造(株)における主要原単位の推移を表わしている(1974 年の値を 100 とした指数で示す)。年を追って各原単位が着実に向上している状況がわかる。マグネシウム・ロスの減少は購入すべきマグネシウムの減少となり、チタンコスト低減の重要なファクターであるが、現在それはチタン 1 トンに対して 20 kg 以下である。

スポンジチタン製造上最も重要なファクターである電力原単位は、かつてチタン 1 トン当り 30000 kWh であると言われてきたが⁽¹²⁾、今やこれは 15000 kWh に近づきつつある。

図 10 クロール法における主要原単位の推移。

(iv) 品質の向上

パッチの大型化はスポンジケーキの外側や底の汚染部の割合を減らし、先に述べた一体化法の効果と合わせてスポンジチタンの品質は向上した。

ケーキの中央部ではブリネル硬度 80 程度のソフトスポンジが得られる。これによってインゴット製造の際、スクラップ混入率を上げることや、特に高純度チタンを必要とする特殊用途にも対応できるようになった。

表 2 に高純度スポンジの分析例を JIS 1 種と比較して記す。

(2) Hunter 法

マグネシウム還元法と並んで現在でのもう 1 つの工業的生産法であるナトリウム還元法は自由世界では 3 社で行なわれている(表 1 参照)。四塩化チタンの還元以降の工程を図 11 にフローシートで示す。

還元法には当量の四塩化チタンとナトリウムを反応させる 1 段法と、四塩化チタンを当量より少ないナトリウムと反応させ、一旦低級塩化物を作り、これに更にナトリウムを加えてチタンまで還元を行なう 2 段法がある(図 12)。

Reactive Metals Inc. は 2 段法を採用している唯一の会社であるが、その第 1 段反応が連続システムであることから、スポンジチタンを得る第 2 段反応も連続化することによる完全連続還元法を開発するための研究が行なわれた⁽¹⁵⁾。しかし同社副社長 Seagle の最近の書簡によると、第 2 段還元はバッチプロセスである。彼は還元剤であるナトリウムが低温で液体で取り扱え、かつ汙過精製が可能であることにより、その制御の容易さと、還元剤からくる不純物の減少という利点を挙げた。彼はまた最近の開発努力が自動化によるプロセス最適化と省エネルギーに向けられていると述べている。

日本曹達(株)は 1 段法で、そのバッチサイズは 2 トンであるが、同社ではナトリウム法の特徴として

- (1) ブリネル硬さの低いものが得られること。
- (2) 鉄の含有量が非常に少ないこと。

図 11 Hunter 法フローシート。

表 2 高純度スポンジ分析例。

	Fe	Si	Mn	N	C	H	O	BHN
高純度スポンジ JIS 1 種 規格	0.002 <0.10	0.001 <0.03	0.001 <0.01	0.001 <0.02	0.004 <0.03	0.002 <0.005	0.022 <0.08	80 <105

図12 ナトリウム二段還元法⁽²⁷⁾。

- (3) 粒度の細かいものが得られること。
- (4) コンパクト製造の際の成型性が良いこと。
- (5) アーク溶解の際、マグネシウム還元スポンジに比してスモークやスパッターの発生が多いこと。

を挙げた⁽²⁸⁾。

マグネシウム還元法とナトリウム還元法の有利性の比較についての議論が種々なされてきた。品質、コスト夫々について一長一短があり、結局次の溶解工程との関連および安価なナトリウムを利用できるかどうかの立地条件によってその選択が行なわれるであろうという見方がとられた⁽²⁹⁾。1960年代から1970年代初めにかけて自動車燃料のアンチノック剤に使う四エチル鉛の製造用にナトリウム生産の増大が叫ばれ、ナトリウムへの関心が深まった。その後先進国では四エチル鉛の使用が禁止されたが、このことがナトリウム還元法の発展に与えた影響は無視し得ないように思える。

3. 新しいプロセス

(1) 電 解 法

アルミニウムの場合と同様、チタニウムの工業的製造法も早晩溶融塩電解法になるであろうと言われて久しい。

現在までにチタンの電解採取法は

- (1) 塩化物の電解
- (2) 弗化物複塩の電解
- (3) 酸化物の電解

が提案された。New Jersey Zinc Co., TIMET, D-H Titanium Co.の3社がパイロットプラント規模まで研究を進めたが、これらはすべてチタンの塩化物電解である。

D-H Titanium はDow Chemical Co.におけるチタン電解法の研究を工業化するために設立され、電解法による最初のチタン製造会社として期待されたが、残念ながら1982年マーケットの事情で解散した。

電解法の開発において解決されるべき問題として

- (1) 高温において腐食性物質を取り扱うことからくる電解槽の構造材料の問題
 - (2) 電析するチタンが固体結晶として析出することからくる陰極交換の問題
 - (3) 析出したチタンと共に持出される salt dragged out とその回収・再生の問題
 - (4) 陰極室と陽極室を区切る隔膜の問題
- が挙げられる。

特に隔膜が非常に難物で、かつて1950年代から60年代にかけて米国で種々の材質、形状の隔膜の研究が行なわれた。

米国鉱山局, Boulder City 冶金研究所では各種の複合材料を用いた隔膜の研究を行なったが⁽³⁰⁾⁽³¹⁾、満足のいくものは得られなかった。

New Jersey Zinc Co. ではセラミック隔膜のテストを経た後、そのパイロットプラントではニッケル金網を使った⁽³²⁾⁻⁽³⁴⁾(図13)。よく知られているようにNational Lead Co. とTIMET はバスケット陰極方式により隔膜問題の解決をはかった⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾(図14)。

D-H Titanium プロセスは米国鉱山局での研究を発展させたもので隔膜はコバルトまたはニッケルをめっきした強化スクリーンで作られ、安定で効果的であると言われた⁽³⁷⁾(図15)。

D-H Titanium プロセスの開発者であるDow Chemical Co. のCobel は、この隔膜の寿命には満足しておら

図13 New Jersey Zinc 電解槽⁽³⁴⁾。

図 14 National Lead Co. の⁽³⁶⁾バスケット陰極.

図 15 D-H Titanium 電解槽⁽³⁷⁾.

図 16 D-H Titanium プロセスフローシート⁽³⁷⁾.

ず、更に改善を続けるべき性格のものであると述べている⁽³⁸⁾。

D-H Titanium プロセスの電解浴は高価な塩化リチウムを使用しているが、salt dragged out の回収、再生の費用は少なく、問題ではなくなったと言われる(図 16)。

また、Pechiney Ugine Kuhlmann は近年電解槽の四塩化チタンの供給電極の構造⁽³⁹⁾および電槽外で四塩化チタンを還元して平均原子価を 3 より小さい塩化物として電解槽に供給する方法⁽⁴⁰⁾についての提案をしている。

最近イタリアの Elettrochimica Marco Ginatta S.p.A. は新しい考え方による熔融塩電解法を発表した。特許⁽⁴¹⁾によると、原料として四塩化チタンまたは酸化チタン、浴塩は塩化物または弗化物で、鉛等の熔融金属による Heterogeneous bipolar electrode を使用することにより隔膜を不要としている。この方法による工業プラントの建設が 1984 年秋に予定されていると報道されたが⁽⁴²⁾詳細は明らかでない。

(2) その他のプロセス

1983 年秋、Albany Titanium Inc. は Occidental Research Corp. が開発した製造プロセスにより、イルメナイトから連続的にチタンを作る工場の建設を発表した⁽⁴³⁾。特許⁽⁴⁴⁾によればイルメナイトに珪弗化ソーダ (Na_2SiF_6) を加え、弗化チタン酸ソーダ (Na_2TiF_6) にして鉄と分け、これを Al-Zn 合金で還元、Ti-Zn 合金とした後、Zn を蒸発させてスポンジチタンを得るという方法である。

この他、プラズマを利用した四塩化チタンの高温水素還元⁽⁴⁵⁾⁻⁽⁴⁷⁾、四沃化チタンの連続熱分解⁽⁴⁸⁾等の実験も行なわれているが、実用化への道は遠いようである。

4. チタン製錬の課題と今後の展望

(1) 問題点

前章までにスポンジチタン製造についての最近までの進歩の動向を眺めた。

問題点を要約すれば

(1) 金属チタン産業が華々しく登場して既に 30 数年を過ぎ、生産量の増大、品質向上および生産技術の進歩は著しいものがある。

しかし、これはすべて今世紀前半、それも 1940 年代までに開発が行なわれた Hunter 法と Kroll 法の枠内におけるバッチ・プロセスでの進歩である。

(2) Kroll 法の発明者 Kroll は 1953 年来日の際、おそらく 15 年後には電解法が登場するであろうと述べたが、前述のように電解法あるいはその他の新しいプロセスはまだ実用化されていない。

しからば今後スポンジチタン製造技術はどのように進み、どのように志向すべきであろうか、現行法と注目すべき新しいプロセスについてあえて私見を述べてみたい。

(2) 現行法の今後の進歩

現行の Kroll 法、Hunter 法については今後も一段のコストダウンのために不断の合理化がなされるに違いない。しからばその改善の方向をどこに見出すべきであろうか。

(i) 生産速度の向上

バッチの大型化により 1 炉当りの生産量の増大をはかってきたが、1073 K (800°C) 以上で鋼製容器を使用し、大きな熱移動を伴う還元ないし真空分離操作で、更にバッチサイズを大きくすることが必ずしも有利であるとは考えにくい。むしろ真空分離を含めて 1 バッチ当り数日かかっている生産時間を短縮することが必要である。そのために還元やスポンジ形成のメカニズムについての一層の研究が必要である。

(ii) 省エネルギー

エネルギー原単位の継続的な低下はスポンジチタン産業における必須の命題である。Kroll 法では特にその 70% 以上をしめる塩化マグネシウム電解の改善が重要である。

さきに電解槽の大型化とマルチポーラーセルについて述べた。これらは最近数年間に促進されていることであり、現在まさに発展のさなかにある。これらの改善に電流効率上昇を加え、マグネシウム製造電力原単位を向上させることはスポンジチタン製造の省エネルギーに大きく寄与するであろう。

(iii) 労働生産性の向上

現行のプロセスでは、そのかなめである還元プロセス

がバッチ法であること、Kroll 法の場合 溶融マグネシウムや塩化マグネシウムの移送が頻繁に行なわれることが自動化を妨げ、可成りの人手を要する部分を残す原因となっている。

生産性向上のため、高温流体輸送技術の開発や、コンピュータ・コントロールのための定量的なプロセス解析が大切である。その挑戦はもう始まっている。

(iv) 設備費の低減

製造設備は温度・雰囲気等において極めて苛酷な環境で使用されるのでメンテナンスコストが割高である。設備寿命の延長によって設備費の減少をはからねばならない。そのために使用耐火物の改良が不可欠であろう。

(v) 品質の一層の向上

単に純度を上げるのみならず、使用目的に合った適切な品質のスポンジを得るための努力が続けられるであろう。

(3) 新しいプロセス

(i) 電 解 法

チタン電解法の企業化はチタン工業の歴史が始まって以来の懸案の課題で、プロセスの単純化、連続化の可能性に大きな魅力がある。しかしこれまで米国で 3 回にわたって工業化試験に挑戦したが、工業生産に発展していないことは、種々の試みにも拘らず、なお解決すべき多くの問題を抱えていることを表わしている。

隔膜や salt dragged out、電槽構造の複雑さ等の技術的諸問題についての研究が必要とされる。

しかし電解法にはプロセスの単純さという利点もあり、工業化上の技術問題が解決されれば現行法に対抗できる方法と考えられる。しかし D-H Titanium Co. の経験が示すように、工業化が完成するまでには多額の開発投資を必要とするだけに、チタンの市場拡大がその実現の前提となろう。

(ii) 溶融還元法

米国の National Materials Advisory Board は 1974 年の報告で連続溶融還元法によりエネルギーと操業コストの 25~30% が低減できるであろうと述べた⁽¹⁰⁾。そしてこの方法の 1 つとして、水冷した反応容器内で 0.5~1 MPa (5~10 気圧) のアルゴン雰囲気、1773 K (1700°C) 以上でマグネシウムにより四塩化チタンを還元する Halomet 法を紹介した (図 17)。

そのプロセスでは、溶融相と容器内壁の間にスカル相ができるが、溶融塩化マグネシウムは溶融チタンの上に浮くから、スカル壁は上部が塩化マグネシウム、下部はチタンである。溶融塩化マグネシウムは上部の、溶融チタンは下部の口から取り出される。反応熱により溶融相を維持し、チタンの連続製造を可能にするものであるが、

図 17 Halomet 法⁽⁴⁹⁾.

極めて精度の高い温度制御を要するものとみられる。

その後、この種の方法の開発についての報告を聞かないが、この場合も電解法の開発と同様工業化のためには多くの技術的困難の克服と多額の開発投資を必要とするであろう。

5. おわりに

本稿ではチタン製錬分野における最近およそ 10 年間の現行法の進歩、新しい方法の開発の状況について述べ、また今後なすべき方向についての探索を試みた。そして

(1) 当面は既存のプロセス-Kroll 法および Hunter 法のステップ・バイ・ステップの一層の改善が必要であり、またその可能性が十分ある。その改善の方向はより高い生産性、一層の省エネルギーおよび自動化であり、この線に沿って徹底して合理化された姿を追求することである。

(2) 更に長期的にはより少ないエネルギー消費とより安い資本費の新しいプロセスの開発が望ましい。しかしその開発にはおそらく巨額の費用を要するであろうから、そのためにはチタンの需要拡大が重要な前提である。

この素晴らしい金属が 21 世紀に向けて力強く歩み続けるために、製造、用途開発のすべての分野のなお一層の努力が必要であることを強調したい。

文 献

- (1) National Materials Advisory Board : *Titanium Past, Present, and Future*, PB83-171132, National Academy Press, Washington, D.C., (1983).
- (2) American Metal Market, Nov. 22, (1983).
- (3) C.H. Winter, Jr. : USP 2773760 (1956).
- (4) ワシリー・イワノウィッチ・ベトロフ, 他 : 日本特許 特開昭 47-18717.
- (5) S.V. Ogurtsov : *Titanium and Titanium Alloys*, 1st Ed. by J.C. Williams and A.F. Belov, The AIME and ASM, (1982), 41.
- (6) 石塚 博 : 日本特許 特開昭 58-210128 (1983).

- (7) 大阪チタニウム 30 年史, (1983), 95.
- (8) *ibid.*, (1983), 98.
- (9) 小木澄一 : 日本鋳業会誌, **97** (1981), 854.
- (10) 成富辰雄, 他 : 日本特許 昭 55-36254 (1980).
- (11) T. Noda : *J. Metals*, **17** (1965), 25.
- (12) K. Takahashi : *Titanium '80, Science and Technology*, 1st Ed. by H. Kimura and O. Izumi, The Metallurgical Society of AIME, (1980), 15.
- (13) W.W. Minkler : *ibid.*, (1980), 217.
- (14) National Materials Advisory Board : *Direct Reduction Processes for the Production of Titanium Metal*, NMAB-304, National Academy of Science, Washington, D.C., (1974), 20.
- (15) *ibid.*, (1974), 27.
- (16) *ibid.*, (1974), 76.
- (17) ヘンリィ・コードン・ブール, 他 : 日本特許 昭 43-29861 (1968).
- (18) シビロッチ : 日本特許 特開昭 52-63108 (1977).
- (19) N.M. Zneib, *et al.* : SUP 214819 (1968).
- (20) V.A. Aleksandrov, *et al.* : SUP 257027 (1969).
- (21) V.I. Gribov, B.A. Overin, V.S. Kushunin, V.A. Kolesnikov and V.V. Bashkatov : *Tsvetn. Met.*, **11** (1979), 68.
- (22) R.D. Blue, *et al.* : USP 2468022 (1949).
- (23) R.M. Hunter, *et al.* : USP 2629688 (1953).
- (24) V.P. Lepikin, *et al.* : SUP 609778 (1978).
- (25) 石塚 博 : 日本特許 特開昭 56-47580 (1981).
- (26) O.G. Sivillotti : EP 96990 (1983).
- (27) スチュアート・ジョット 他 : 日本特許 昭 39-3553.
- (28) 原田 稔 : チタニウム・ジルコニウム, **30** (1982), 83.
- (29) 野田敏男 : 日本金属学会会報, **11** (1972), 22.
- (30) O.Q. Leone, H. Knudsen and D.E. Couch : *J. Metals*, **19** (1967), 18.
- (31) O.Q. Leone and D.E. Couch : BuMines RI-7648 (PB 210989), (1972).
- (32) M.J. Rand and L.J. Reimert : *J. Electrochem. Soc.*, **111** (1964), 429.
- (33) A.J. Myhren, E.H. Kelton, R.L. Johnson, G.E. Snow, L.D. Grady, E.W. Andrews, L.J. Reimert and C.E. Bennett : *J. Metals*, **20** (1968), 38.
- (34) L.J. Reimert : USP 3082159 (1963).
- (35) W.R. Opie and K.A. Svanstrom : *Trans. Met. Soc. AIME*, **215** (1950), 253.
- (36) ジョン・チャールズ・プリスキュ : 日本特許 昭 44-15050 (1969).
- (37) G.B. Cobel, J. Fisher and L.E. Snyder : *Titanium '80, Science and Technology*, 3rd Ed by H. Kimura and O. Izumi, The Metallurgical Society of AIME, (1980), 1967.
- (38) G.B. Cobel : 私信 (1984).
- (39) M. Armand : EP 53565 (1982).
- (40) M. Armand : EP 53566 (1982).
- (41) M.V. Ginatta : USP 4400247 (1983).
- (42) Gallig Rep., (1983).
- (43) American Metal Market, Oct., 21 (1983).
- (44) R.A. Hard, *et al.* : USP 4390365 (1983).
- (45) V.V. Krapuhin and E.A. Korolev : *Izv. VUZ, Tsvet. Met.*, **11** (1968), 66.
- (46) 大野 悟, 石塚 隆, 明石和夫 : 高温学会誌, **5** (1979), 218.
- (47) 菊川伸行, 牧野光男, 松本博之, 堀江典郎 : 公害資源研究所集報, **13** (1983), 13.
- (48) 亀谷 博, 長谷川良佑, 小川洋一 : 金属材料技術研究所研究報告集, **3** (1982), 292.
- (49) ルドルフ・ノバック 他 : 日本特許 昭 46-19761 (1971).