

氏 名	柴 田 清 <small>きよし</small>
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学 位 授 与 年 月 日	平 成 8 年 10 月 9 日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 55 年 3 月 東北大学大学院工学研究科材料化学専攻前期課程修了
学 位 論 文 題 目	金属塩化物を利用した精錬・リサイクルプロセスの解析に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 井口 泰孝 東北大学教授 山村 力 東北大学教授 日野 光兀 東北大学教授 内田 勇

論 文 内 容 要 旨

一般に遷移金属の塩化物は沸点が低く揮発しやすく、しかも元素毎にそれらの塩化物の蒸気圧の差が大きいので、分別蒸溜等による精製が可能であり、比較的容易に高純度の塩化物を製造できる。また、酸素との親和力の非常に強い金属でも塩化物を経由し、それを水素や活性な金属あるいは熔融塩電解で還元し、酸素含有量の非常に低い金属を得ることができる。従って、塩化物経由の製錬法は活性な金属の製造や、高純度金属の製造、あるいはスクラップのような難処理原料の処理に適した汎用性に富む技術であり、金属製錬の基盤技術として重要である。しかしながら塩素あるいは塩化物を利用した実際のプロセスにおける実測解析の困難さ等のために、それらのプロセスをさらに発展させていくための知見は必ずしも十分に得られていない。

そこで本研究では、塩素あるいは塩化物を利用した製錬技術に着目し、現行のクロール法によるチタン製錬、および塩化物を経由するアルミニウムの新リサイクルシステムにおける塩化物の生成とその分離の素過程について検討した。

第 1 章 緒 論

金属製錬技術において、高機能材料の提供、環境・資源保全、省エネルギー、廃棄物量削減等の社会的要請から、今後は製錬プロセスの一層の効率化、スクラップのような難処理資源の処理、および高純度や活性な金属の製造が重要となると予想される。塩化物経由の製錬技術はこれらの要請に応えるのに適した技術であり、金属製錬の基盤技術として重要となると考えられる。これらの社会的要請を背景として、本論文の概要についても示した。

第 2 章 クロール法チタン製造プロセスの課題

チタンは様々な優れた特性を有する金属であるが、製錬の難しさが用途の拡大の障害となっている。そこで、従来から提案されてきた各種のチタン製錬法および現行のクロール法の素過程に関する研究をレビューし、課題の整理を行なった。その結果、クロール法では還元副生成物である塩化マグネシウムの分離が品質上あるいは生産性向上の重要な課題であり、その生成過程に溯った解析と実操業プロセスにおける現象の観測が必要であると考えられる。

第 3 章 クロール法により製造されたスポンジチタン中の残留塩素の状況とその生成機構

四塩化チタンをマグネシウムで還元するクロール法では、還元剤であるマグネシウムと還元副生成物である塩化マグネシウムがスポンジチタン中に残存するため、これらを減圧下で加熱し、蒸発除去する。しかし、この処理時間を長く

しても、数百～千ppmの塩素が残留し、チタンの品質上の問題となる。そこでこの残留塩素濃度の低減方策を提示することを目的に、実機におけるスポンジチタン中の塩素残留形態の変化を調査し、塩素の残留を支配する機構を検討した。実操業で採取した試料の微視的な観察の結果、スポンジチタン中に最終的に残留する塩素は、(1)チタン粒内の微細孔中の塩化マグネシウム、(2)チタン粒子間の空隙に捕捉された塩化マグネシウム、(3)チタン粒子表面に付着した二塩化チタンの3種の形態で存在することが明らかになった。さらにこのなかで残留塩素濃度を支配するのは(2)の粒間の空隙に捕捉された塩化マグネシウムであると考えられる。また熱力学的検討によれば(1)(2)の塩化マグネシウムは十分に蒸発可能な条件にあり、残留した塩化マグネシウムは閉空間に捕捉されたものであることが明らかになった。

クロール法の実操業データからは残留塩素濃度は四塩化チタンのマグネシウムによる還元工程における四塩化チタンの滴下速度とマグネシウムの存在量の比で統一的に整理できる。従って、還元工程の生産性の向上と残留塩素濃度の低減とを両立させるには、四塩化チタンの滴下速度に応じて容器内のマグネシウム存在量を確保することが重要であると推察できる。この関係が現れる機構については、(1)チタンの結晶成長期にマグネシウムが共存することにより、チタンの粒成長が促進され、蒸発の障害となる微細な気孔が生成しにくいこと、(2)還元工程においてマグネシウム不足で二塩化チタンで還元が停滞したものが分離工程でマグネシウム蒸気により還元され、その生成物で閉空間を形成し残留すること、という両者が想定される。

第4章 クロール法分離プロセスにおけるスポンジチタンケーキ内温度測定と数式モデル

クロール法におけるマグネシウム還元後のスポンジチタンから還元剤のマグネシウムと副生成物の塩化マグネシウムを除去する分離工程は数日を要するプロセスであり、その所要時間短縮が望まれている。そのための改善策検討のためにスポンジチタン内部の温度変化の測定と、操業条件変更の効果を予測する数式モデルの開発を行なった。

温度測定の結果、減圧開始から約10時間にわたって容器底部からの蒸発のみが起こりスポンジ内部からの蒸発が起こらない期間があること、スポンジチタン塊の中心部は周辺部に比べ著しく昇温が遅れること、およびマグネシウム・塩化マグネシウムの蒸発期にそれぞれ昇温停滞期が現れることが明らかになった。

このような現象に関して1次元の非定常伝熱と物質移動律速の蒸発を組合わせた数式モデルを構築し、実操業におけるスポンジ塊内温度の経時変化を良好に表現することができた。このモデルに基づき仮想的に操業条件等を変更した場合の分離挙動のシミュレーションを行なった。その結果、分離工程所要時間短縮のためにはスポンジ塊中心部への熱移動を促進することが有効であることが分かるが、そのために考えられるスポンジ有効熱伝導度の増大、外部加熱温度の上昇、スポンジ径の縮小などの方策は実際的ではない。実行可能性のある対策としては、減圧開始前のスポンジチタンの温度を上昇させることによりマグネシウムおよび塩化マグネシウムの初期残留量を低減することが考えられる。さらにこの方法によれば、これら融液の分布均一化が図れ、スポンジ内の場所毎の分離所要時間のバラツキを低減することにも効果があると考えられる。実際にこのような操作を試みた操業におけるスポンジ内部の温度変化測定によれば、6時間程度の所要時間短縮が達成できたと認められる。

第5章 金属スクラップリサイクルの問題点と新しいリサイクルシステムの提案

一般にスクラップリサイクルは省エネルギー、省資源、環境負荷低減、廃棄物削減などに対して有効な手段であるが、市場における需要のある材料の供給が出来なければならない。また、リサイクルのためのプロセスにより消費されるエネルギーや発生する負荷も適切に評価する必要がある。そこで新しいスクラップリサイクルシステムの構想およびその目標レベルの明確化のために、リサイクルシステムを評価するモデルの枠組みを提案した。

このモデルによればアルミニウムに関しては、新しいリサイクルプロセスとしては高品位材の高い回収率と大幅な省エネルギーとを同時に実現できなければならないことが示される。しかしながら従来提案されてきたアルミニウムのリサイクルプロセスには各プロセス毎に分離できる不純物が限定され、また高純度の再生を行なうためには高い歩留りが期待できない等、未だ問題が多い。

そこで、スクラップ金属の塩素化、塩化物の製錬、塩化物の還元からなる新しいリサイクルシステムを提案した。すなわち、アルミニウムスクラップと塩素を反応させ、金属塩化物を生成すると同時に発生するエネルギーを電力の形で回収する。その後、塩化物を製錬し、金属へ還元再生することにより、大幅な省エネルギーと高純度金属の高歩留回収

が可能になると期待できる。

第6章 アルミニウムの塩素化反応エネルギーの電気化学的回収

第5章で提案したスクラップリサイクルシステムの評価上重要となるアルミニウムと塩素との反応エネルギーの電気化学的回収に関し、塩素吹込極の構造による影響を中心に検討した。

まず、750℃における熔融塩化物を電解質とした電気化学系の参照極として、パイレックスガラスを隔膜としたAg/(AgCl+NaCl)電極が使用できることを確認した。

この参照電極を用いて塩素極の電解質への浸漬状態を変化させ、自然電極電位の塩素分圧依存性およびサイクリックボルタムメトリーによる塩素極反応の解析を行い、塩素の還元反応は電極/電解質の二相界面、および塩素/電極/電解質の三相界面の両方で進行することを確認した。

さらに、黒鉛製ノズルから塩素ガスを熔融電解質塩中に吹き込み、塩素吹込電極の構造や塩素吹込量、温度などがエネルギー回収特性に及ぼす効果を調査した。その結果、塩素電極の形状によっては塩素電極の分極が大きくなり、電極周りの物質移動抵抗が電力回収に大きな影響をもつことが明らかになった。これらの検討を踏まえて、多孔質黒鉛電極の利用により塩素極での分極の低減を通じて高出力化が実現でき、塩素極断面あたり0.47W/cm²の出力密度が得られた。また、反応に伴う蒸発物はNaAlCl₄であり、実験後の電解質中にはAlがほとんど残らないことから、反応したアルミニウムは全部ガスとして排出され、電解質中に残留せず、反応の進行および生成物の分離の観点から有利なプロセスであることが確認できた。

第7章 アルミニウムスクラップの塩素化とリサイクルシステム

金属の塩素化と電気化学的エネルギー回収を行うプロセスにおいて、アルミニウム基スクラップの処理を想定し、アルミニウムに銅あるいは鉄が混入した系を対象とした実験を行った。実験の範囲内では、純アルミニウムを用いたときと同様の電力回収が達成され、また、生成する塩化物中にもこれら不純物元素はほとんど存在しない。これらのことから固体の鉄鋼が共存するような場合であっても、アルミニウムのみが優先的に反応したと考えられる。従って、アルミニウムを主体とするスクラップの場合、アルミニウムは高純度の塩化物として回収され、後段のプロセスとして想定されている蒸溜などの分離精製プロセスの負荷はかなり軽いものとなることが期待できる。

また、塩素化反応のエネルギー回収ではアルミニウム1トンあたり約45000kwhの電力が回収でき、精製、電解のプロセスにおける消費エネルギーと総合しても、ホールエール法の約半分のエネルギー消費で高純度のアルミニウムが回収できるものと期待できる。

第8章 結 論

本研究の全体の成果の総括を行い、今後の研究課題について述べた。

審査結果の要旨

酸素との親和力が非常に強い金属の製錬・精製やスクラップの再生には塩化物を利用したプロセスが開発されているが、その一層の効率化が必要である。本論文は、クロール法スポンジチタン製造に関し、塩素残留機構の検討、および温度測定と数式モデルの開発を行ない、生産性向上と残留塩素低減法を提案し、また、アルミニウムスクラップの塩素化によるリサイクルシステムにおける塩素化エネルギーの電気化学的回収に関し、銅や鉄等の不純物の混入によっても高効率のエネルギー回収と選択的な反応が可能なることを明らかにしたもので、全編8章からなる。

第1章は緒論であり、本研究の背景および目的を述べている。

第2章はチタンの既往の製錬プロセス開発を概括し、現在の技術的課題を整理している。

第3章はクロール法による実機スポンジチタンの調査に基づき、塩素残留機構とその低減策について検討を行っている。スポンジチタン中に残存する塩素の大部分はチタン粒子間の空隙に捕捉された塩化マグネシウムであることを明らかにし、還元工程での低級塩化物生成とチタン粒子の成長過程が塩素残留に影響すると考察している。さらに、還元工程におけるマグネシウム存在量確保の重要性を示している。

第4章はクロール法の減圧分離工程におけるスポンジ内部温度測定と、数式モデルの開発に基づき、生産性向上策の検討を行っている。温度測定によりスポンジ塊中心部の昇温が著しく遅れること、また蒸発現象に対応した昇温停滞が現れることを見出している。さらに、非定常の熱移動と蒸発の速度式を同時に解く数式モデルにより、分離操作の所用時間短縮策の効果を比較検討し、減圧開始前の温度確保の重要性を明らかにしている。

第5章は金属スクラップのリサイクルシステムに関し、需給状況を踏まえた再生プロセスの評価モデルを構築し、アルミニウムスクラップの再生に関する課題を述べている。

第6章は熔融塩を介してアルミニウムを塩素と反応させる際に発生するエネルギーの電気化学的回収の高効率化を検討している。電極反応の解析により塩素吹込み電極の構造が電力回収特性に大きな影響を持つことを明らかにし、幾何学形状が単純な多孔質黒鉛の採用により分極を大幅に低減し、塩素吹込み電極について $0.47\text{W}/\text{cm}^2$ の高出力を達成している。

第7章はアルミニウムスクラップを想定し不純物が混入した系の塩素化反応の選択性およびエネルギー回収へおよぼす影響を検討している。アルミニウムに銅および鉄が混入した場合でもアルミニウムが優先的に反応し、高純度金属への再生のための精製処理がほぼ不要なこと、および塩素化反応エネルギーの電気化学的回収能には変化が無いことが確認されている。

第8章は総括である。

以上要するに本論文は、クロール法チタン製造に関して実機測定と数式モデルによる検討、アルミニウムの塩素化に関して模擬実験系での電気化学的解析を行い、それら反応機構の考察に基づき、プロセスの効率向上への対策を示したものであり、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。