

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820375

研究課題名(和文)塩化物廃棄物を利用するチタンスクラップのリサイクル

研究課題名(英文)Titanium recycling process utilizing chloride waste

研究代表者

谷ノ内 勇樹(Taninouchi, Yu-ki)

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号：40644521

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：チタンスクラップと鉄塩化物廃棄物を組み合わせることによって四塩化チタンを効率的に回収する環境調和型リサイクルプロセスの開発を行った。金属チタンと塩化鉄を1000-1200 Kで直接反応させる場合には、反応の進行に伴ってチタンの表面が鉄で急速に被覆されるため、四塩化チタンを効率良く生成・回収することが困難であることが分かった。そこで、反応媒体塩を利用した新たな塩化手法を考案するとともに、その実行可能性と有用性を熱力学的解析と基礎的実験によって示した。

研究成果の概要(英文)：This study develops an environmentally friendly recycling process capable of recovering titanium tetrachloride by combining titanium metal scrap and iron chloride waste. The direct reaction between titanium and ferrous chloride is considerably slow between 1000 and 1200 K, and it is difficult to recover titanium tetrachloride effectively because solid iron produced by this reaction forms a rigid covering on the scrap surface. In order to overcome the drawbacks of this direct reaction, an efficient chlorination technique based on a reaction-mediating molten salt is devised, and its feasibility is demonstrated through thermodynamic analyses and fundamental experiments.

研究分野：材料工学

キーワード：チタン 塩化物廃棄物 リサイクル 塩化反応 反応媒体

1. 研究開始当初の背景

チタン(Ti)およびチタン合金は、高比強度や高耐食性などの優れた特性を有する金属材料であり、近年、特に航空機産業において需要量が増加している。現在のところ、Tiやチタン合金は、鉄(Fe)やステンレス鋼(クロム(Cr)やニッケル(Ni)が添加された合金鋼)、銅(Cu)などと比べると、製造コストが高く、用途も限定的である。しかし、チタンは、地殻中に存在する元素として9番目に存在量が多い元素であり、その資源量は、Cuやステンレス鋼の合金元素であるCrやNiと比べても桁違いに多い。

図1は、一般的な金属Ti製品の製造プロセスである。現在のところ、金属Tiやその合金のインゴットは、クロール法と呼ばれる塩素製錬法によって製造されている。クロール法は、主に、塩素(Cl<sub>2</sub>)ガスによる酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)原料の四塩化チタン(TiCl<sub>4</sub>)への変換(塩化工程)、TiCl<sub>4</sub>のマグネシウム(Mg)熱還元によるスポンジチタンの製造(還元工程)、スポンジチタンの再溶解によるインゴットの製造、塩化マグネシウム(MgCl<sub>2</sub>)の溶融塩電解によるCl<sub>2</sub>ガスとMgの再生、という4つの工程で構成されている。クロール法の還元工程は、鉄鋼容器を用いたバッチ式の高温プロセスである。そのため、製造されるスポンジチタンの10-20%程度は、容器の内壁から拡散したFeなどによって汚染され、再溶解の原料には用いることのできないオフグレード品となっている[1, 2]。また、インゴットから製品までの金属加工においても、端材や切削屑などのスクラップが多量に発生している。例えば、航空機部品は、一般的に展伸材の切削加工によって製造されるが、その原料歩留りは10-20%程度と非常に低い[1]。

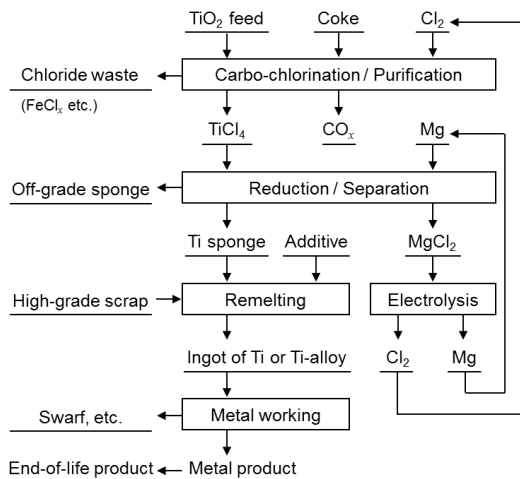


図1 金属チタン製品の製造プロセス。チタン需要の増加に伴い、再溶解に適さない低品位スクラップについても高付加価値な状態へ戻すことができる新たなリサイクル法の開発が必要。また、チタン製錬では、塩化鉄などの難処理廃棄物の発生量が増加し、塩素損失や処理コストの増大に繋がっている。

近年、ボーイング787に代表される新型航空機では機体重量に占めるTiの使用割合が増加しており、航空機分野におけるTiの需要は中長期的に増大すると期待されている。また、前述のようにTiの資源量は非常に豊富であるため、製造プロセスの低コスト化が進めば、将来その需要は自動車や構造材、民生用途などの分野でも急激に増大することが予想される。金属Ti製品の需要が拡大すると、クロール法による金属製錬の過程で排出されるオフグレードスポンジチタン、インゴットの機械加工において発生する加工屑、および使用済み製品などのスクラップ発生量も大幅に増加する。

最も基本的な金属Tiスクラップのリサイクル法は、高純度なスポンジチタンなどのバージン原料とともにインゴットの原料として再溶解することである。しかし、金属Tiは化学的に活性であり、再溶解によって不純物元素を除去することは極めて困難である。そのため、不純物濃度が高い、あるいは合金組成などで十分に分類されていないスクラップは再溶解の原料としてリサイクルすることができない。現在、再溶解に適さない低品位なスクラップについては、鉄鋼添加材などとしてカスケード利用(低価値な原料への再利用)されるか、あるいは廃棄されている。今後、スクラップの発生量が増大するとカスケード利用だけでは効率の良いリサイクルを行うことが困難である。また、天然資源からの金属Tiの製錬には、多くのエネルギーと時間が必要とされる。従って、スクラップ発生量が増大する将来に向けて、低品位なスクラップについても高付加価値な状態へ戻すことができる新たな高効率リサイクル法の開発が必要である。

また、図1に示したTi製錬では、難処理廃棄物である塩化物廃棄物の発生もコスト面・環境面で重要な課題である。クロール法の塩化工程では、TiO<sub>2</sub>原料中の不純物に由来し、塩化鉄(FeCl<sub>x</sub>, x = 2, 3)などの塩化物廃棄物が発生する。塩化物廃棄物の発生は、プロセス内を循環している塩素の損失に直結するだけでなく、環境規制の厳しい日本などではその処理コストも問題となる。この塩化物廃棄物の発生量は、金属Tiの需要の増加と使用するTiO<sub>2</sub>原料の品位の低下によって、今後、大きく増加すると予想される。

過去に、Ti製錬で生じる鉄塩化物廃棄物によってTiスクラップを高揮発性のTiCl<sub>4</sub>へと塩化し、Ti製錬の原料として回収・再利用するという新たなリサイクル法が提案された[3, 4]。本リサイクル法は、処分にコストがかかる廃棄物の処理と同時に、有価物を回収できるという点で魅力的である。また、分離・精製能が高い塩化揮発を利用するため、低品位なスクラップの処理にも適している。先行研究では、基礎的な実験によって、金属Tiを過剰量のFeCl<sub>2</sub>と直接反応させると、平衡論的には、TiCl<sub>4</sub>が生成することが示されている。しかしながら、表面積の小さい試料につい

では反応速度が顕著に低下するなど、Tiの塩化反応機構は十分に解明されておらず、リサイクルプロセスの実現に向けては多くの課題が残されている。

## 2. 研究の目的

本研究では、Tiスクラップと鉄塩化物廃棄物を組み合わせることによって高純度なチタン塩化物を効率的に回収する環境調和型リサイクルプロセスの実現を目指した。

本研究では、まず、 $\text{FeCl}_2$ による純Tiの高温塩化反応について、反応機構の調査を行った。さらに、本調査の過程で、Tiスクラップと鉄塩化物廃棄物の直接反応では、効率的に $\text{TiCl}_4$ を生成・回収することが困難であることが分かったため、反応媒体塩を利用する新たな塩化手法を考案・検討した。さらに、考案した塩化手法について、基礎的な実験を行い、環境調和型リサイクルプロセス技術としての有用性と実現可能性を検証した。

## 3. 研究の方法

### (1) 塩化鉄によるTiの塩化反応機構の解明

高温塩化実験が可能な反応装置を作製した。また、本装置を用いて、純Tiの棒材を、過剰量の溶融 $\text{FeCl}_2$ 中で加熱処理し、塩化反応の進行に対する反応温度や反応時間、Ti試料の形状の影響を系統的に調査した。

### (2) 反応媒体塩を利用する新規塩化手法の考案と熱力学的な検討による反応媒体の探索

Tiスクラップと塩化物廃棄物から、より効率良く $\text{TiCl}_4$ を回収するため、酸化還元反応に関与する反応媒体塩を利用した新たな塩化手法を検討した。

さらに、安定な低級塩化物を有する金属塩化物に着目し、化学ポテンシャル図などを用いて各種熱力学的解析を行い、反応媒体として機能することが期待される塩化物を探索した。

### (3) 反応媒体塩を利用する新規塩化手法に関する実験的検証

前述の熱力学的解析で得られた知見に基づき反応媒体塩を選択し、新たな塩化手法の実現可能性を実験的に調査した。

純Tiの棒材を試料とした実験だけでなく、Feなどにより汚染されたオフグレードのスポンジチタンや、アルミニウム(Al)やバナジウム(V)が添加されたTi合金(Ti-6Al-4V合金)などについても実験を行い、反応媒体塩を利用した塩化手法の有用性を検証した。

## 4. 研究成果

### (1) 塩化鉄によるTiの塩化反応機構の解明

種々の条件で純Tiの棒材を $\text{FeCl}_2$ 溶融塩に浸漬する実験を行い、塩化されたTiの割合を反応温度と反応時間に対して定量的に示すことができた。反応温度を $\text{FeCl}_2$ の沸点直下の1200 Kまで上げたとしても、Tiの塩化に

ともなって還元析出するFeがTiの表面を強固に被覆するため、塩化反応の反応速度は時間とともに急激に低下することが明確となった。また、 $\text{FeCl}_x$ は揮発性が高く、加熱時に反応系外に散逸し易いため、図2(a)に示すような鉄塩化物廃棄物との直接反応(物理的な接触による反応)では、実際のTiスクラップを効率的に処理することは困難であることが分かった。

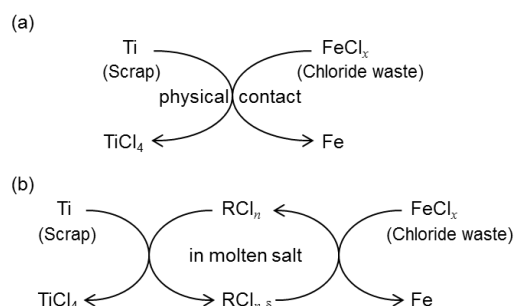


図2 チタンスクラップと鉄塩化物廃棄物の反応による $\text{TiCl}_4$ の回収。(a)物理的接触による直接反応。Tiの表面に還元析出するFeが塩化反応の進行に対する速度論的障壁となるため、効率的にスクラップ中のTiを塩化し $\text{TiCl}_4$ を回収することが困難。(b)反応媒体塩を利用したTiスクラップの塩化手法。溶融塩中の $\text{RCl}_n/\text{MCl}_{n-3}$ を反応媒体とすることにより、Feの還元析出をTi表面から分離し、Tiの塩化反応の高速化が可能。 $\text{FeCl}_x$ の揮発散逸も抑制。

### (2) 反応媒体塩を利用する新規塩化手法の考案と熱力学的な検討による反応媒体の探索

図2(b)に示すように、酸化還元反応を担う反応媒体を利用することで、Tiスクラップと塩化物廃棄物からより効率的に $\text{TiCl}_4$ を回収するプロセスを考案した。本プロセスでは、 $\text{FeCl}_x$ によるTiの塩化反応を「溶融塩中の反応媒体によるTiの塩化揮発」と「 $\text{FeCl}_x$ による溶融塩中の反応媒体の再生」の2つに分けることができる。溶融塩中で反応媒体として作用する塩化物は、スクラップ中のTiに対する塩化剤(酸化剤)となり、自身は低級塩化物へと還元される。Tiの塩化に伴って生成する低級塩化物は、Ti表面に析出することなく、溶融塩中に溶解するため、塩化反応の進行を物理的に阻害しない。また、Tiの塩化反応によって生成した溶融塩中の低級塩化物は、塩化物廃棄物である $\text{FeCl}_x$ を用いて塩化(酸化)することによって、元の状態へと再生される。本プロセスでは、反応媒体となる塩化物と $\text{FeCl}_x$ の両者を溶媒となる溶融塩中に溶解させるため、反応媒体や $\text{FeCl}_x$ の揮発・散逸の抑制が可能となり、さらに反応をより低い温度で進行させることも可能と期待される。

適切な反応媒体を探索するため、例えば、

低級塩化物を有する希土類塩化物に着目して、標準電極電位図や化学ポテンシャル図を用いた熱力学的解析を行った。その結果、塩化サマリウム( $\text{SmCl}_3$ )が反応媒体として機能する可能性が示された。

### (3) 反応媒体塩を利用する新規塩化手法に関する実験的検証

$\text{MgCl}_2$  熔融塩中に溶解した  $\text{SmCl}_3$  が反応媒体として機能することが、基礎的な実験により示された。例えば、純 Ti の棒材を用いた試験では、熔融塩中の  $\text{SmCl}_3$  によって、Ti を高速かつ効率的に塩化揮発できることが確かめられるとともに、 $\text{FeCl}_2$  によって塩化反応で消費された  $\text{SmCl}_3$  を再生できることが示された。

Ti 製錬で発生するオフグレードのスポンジチタンや、航空機部品に使用されることの多い Ti-6Al-4V 合金についても、反応媒体塩を利用した手法によって効率良く塩化処理できることが確かめられた。実プロセスへの応用を考えると、より安価で手に入り易い反応媒体の探索などが必要ではあるものの、本手法の有用性を示すことができた。

#### < 引用文献 >

岡部徹, 野瀬勝弘, 監修; “レアメタルの最新動向”, シーエムシー出版, 2012.

丸井勇治, 木下豊隆, 高橋恭; “オフグレードスポンジチタンを利用したチタン材料の開発”, Honda R&D Tech. Rev., Vol.14, No.1, pp.149-156, (2002).

R. Matsuoka, T. H. Okabe; “Iron removal from titanium ore using selective chlorination and effective utilization of chloride wastes”, Proc. 134th TMS Annual Meeting, (2005).

H. Zheng, T. H. Okabe; “Recovery of titanium metal scrap by utilizing chloride wastes”, J. Alloys and Compd., Vol.461, pp.459-466, (2008), 459-466.

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

#### [ 雑誌論文 ] (計 1 件)

Yu-ki Taninouchi, Yuki Hamanaka, and Toru H. Okabe; “Reaction-mediator-based chlorination for the recycling of titanium metal scrap utilizing chloride waste”, Materials Transactions, 査読有, Vol. 56, No.1, pp.1-9, (2015).

DOI: 10.2320/matertrans.M-M2014838

#### [ 学会発表 ] (計 9 件)

Yu-ki Taninouchi, Yuki Hamanaka, Toru H. Okabe; “Fundamental study on new recycling technology for Ti metal scraps”, The 10th Workshop on Reactive Metal Processing, 2015 年 3 月 20 日, Cambridge, MA, USA.

Yuki Hamanaka, Yu-ki Taninouchi, Toru H. Okabe; “Recycling technologies for low-grade titanium scraps utilizing molten-salt-based reactions”, The 10th Workshop on Reactive Metal Processing, 2015 年 3 月 20 日, Cambridge, MA, USA. (ポスター発表)

Yuki Hamanaka, Yu-ki Taninouchi, Toru H. Okabe; “Developments of novel recycling process for scraps of titanium metal”, The 6th International Workshop on Industrial Technology of Rare Metals, 2014 年 12 月 10 日, Jeju, Korea.

濱中優貴, 谷ノ内勇樹, 岡部徹; “反応媒体塩を利用したチタンの環境調和型リサイクル技術の開発”, 資源・素材学会 関東支部第 11 回「資源・素材・環境」技術と研究の交流会, 2014 年 7 月 28 日, 東京. (ポスター発表)

谷ノ内勇樹, 濱中優貴, 岡部徹; “熔融塩中の反応媒体を利用したチタンの塩化プロセスの開発”, 資源・素材学会 平成 26 年度春季大会, 2014 年 3 月 28 日, 東京.

Yuki Hamanaka, Yu-ki Taninouchi, Toru H. Okabe; “Recycling of titanium metal scrap through chlorination by using reaction mediator”, The 9th Workshop on Reactive Metal Processing, 2014 年 2 月 21 日, Pasadena, CA, USA. (ポスター発表)

Yuki Hamanaka, Yu-ki Taninouchi, Toru H. Okabe; “New chlorination technique for recycling titanium metal scraps by using reaction mediator”, 2014 TMS Annual Meeting & Exhibition, 2014 年 2 月 18 日, San Diego, CA, USA.

濱中優貴, 谷ノ内勇樹, 岡部徹; “反応媒体を利用したチタンの高速塩化リサイクル法の開発”, 平成 25 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会, 2013 年 9 月 3 日, 札幌. (ポスター発表)

濱中優貴, 谷ノ内勇樹, 岡部徹; “反応媒体を利用したチタンの高速塩化プロセスに関する基礎的研究”, 資源・素材学会 関東支部第 10 回「資源・素材・環境」技術と研究の交流会, 2013 年 8 月 1 日, 東京. (ポスター発表)

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

谷ノ内 勇樹 (TANINOCHI Yu-ki)  
東京大学・生産技術研究所・助教  
研究者番号：40644521