

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 30 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630374

研究課題名(和文)非平衡状態を利用したルチル製造グリーンプロセスの開発

研究課題名(英文)Development of new green process of rutile production by applying non-equilibrium state

研究代表者

長坂 徹也(Nagasaka, Tetsuya)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30180467

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：豪州産鉱石を700℃以下で空気酸化すると、難還元性、難溶性のシュードブルッカイト(Fe_2TiO_5)を生成することなく、 FeTiO_3 から Fe_2O_3 と TiO_2 が直接析出する現象を確認した。その後、酸化した鉱石を500℃程度の低温で水素雰囲気処理して Fe_2O_3 を全て金属鉄に還元し、塩酸浸出を行ったところ、純度97%以上の TiO_2 を得ることができた。本法によって、従来の方法より圧倒的に低いエネルギー消費量で高付加価値素材である TiO_2 を高い純度で製造できることになる。そのため、本法を特許出願し、今後はメカニズム解明とスケールアップを図りたいと考えている。

研究成果の概要(英文)：Natural ilmenite ore was oxidized in air at the temperature lower than 700°C to convert FeTiO_3 into Fe_2O_3 and TiO_2 without the formation of pseudobrookite Fe_2TiO_5 which is hard material for reduction and leaching. The oxidized ore was reacted with hydrogen stream at around 500°C to reduce Fe_2O_3 to metallic Fe, and then the ore was supplied to the leaching process with diluted HCl to dissolve Fe to the solution. As the result, high purity TiO_2 of over 97% was obtained. The greatest advantage of this process is quite low energy consumption in comparison with the conventional processes such as titanium slag process. Therefore, the basic idea of this process was proposed as a patent. The investigation on the detail mechanism and scale up test will be conducted as a next step of our research.

研究分野：金属生産工学

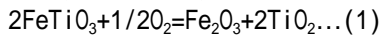
キーワード：合成ルチル 反応 グリーンプロセス チタン原料 イルメナイト シュードブルッカイト クロール法 非平衡反応 酸化還元

1. 研究開始当初の背景

TiO₂ (酸化チタン:ルチル)は、最大需要である白色顔料の他、金属チタンの製造原料および光触媒材料として利用されている重要な素材である。原料である天然ルチル鉱石は可採鉱量が少なく、価格も高いことから、今日では埋蔵量が多く、安価なイルメナイト (FeTiO₃) 鉱石を約 1700 もの高温で熔融還元する方法 (チタンスラグ法) もしくは熱濃硫酸に鉱石を全量溶解した後にルチルを晶析させる方法で合成ルチルが製造されている。合成ルチルは、93%以上の品位が求められているが、高純度ルチルは高価かつ需給がタイトである。そのため、安価なルチルを、如何に簡便かつ安定的に高品位化できるかが、チタンや高機能ルチル顔料の製造にとって重要な技術課題であった。

2. 研究の目的

申請者らは、過去の研究において、安価な豪州産天然イルメナイト (FeTiO₃) 鉱石を 700 以下の温度で空気酸化することにより、主成分であるイルメナイト (FeTiO₃) が Fe₂O₃ と高付加価値の TiO₂ に相分離することを見出した。すなわち、



の反応が起こることになる。Fe₂O₃ と TiO₂ の間には、シュードブルッカイト (Fe₂TiO₅) が安定相として存在¹⁾するため、熱力学的には(1)式の反応は起こりえない。しかしながら、何らかのメカニズムで(1)式の反応が実際に起こっている可能性が高く、従来方法より圧倒的に低いエネルギー消費量で高付加価値素材であるルチルを製造できることになる。

本研究では 700 以下で(1)式の反応が何故起こるのか、その機構を解明すると共に、チタン原料や光触媒材料としてのルチルの新しいグリーン製造法を提案することである。

3. 研究の方法

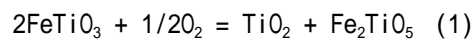
各種イルメナイト鉱石を、所定の温度、雰囲気 (空気、H₂-N₂、Ar 等) に保たれた電気炉内に一定時間保持し、反応終了後、炉から取り出して重量変化、XRD、XPS、各成分濃度を定量した。幾つかの実験では、熱天秤法を用いて反応に伴う重量変化を連続的に測定した。各種熱処理終了後の鉱石資料は、希塩酸で所定時間浸出し、鉄の溶出を時間の関数として求め、残渣として回収された合成ルチルの品位を化学分析によって定量した。

4. 研究成果

本研究では、従来法より低いエネルギー消費でイルメナイトから高純度ルチルを抽出する方法を実験的に検討した。

本法は、報告者らの研究¹⁾により、チタン製造原料であるイルメナイト鉱石を比較的低温域で酸化処理することにより、イルメナイト相 (FeTiO₃) をヘマタイト相 (Fe₂O₃) と

ルチル相 (TiO₂) の 2 相に変化させ、この酸化処理を施した後に還元処理することによりヘマタイト相を金属鉄 (Fe) に還元し、その後湿式リーチング処理を行うことで、効果的に鉄成分等の不純物を溶解除去でき、高品位なチタン製造原料を得るものである。700 ~ 800 以上では、イルメナイトを酸化すると下記の(1)式の反応が起こり、高温強還元法によらずとも、目的物質である TiO₂ が生成するが、同時に難還元・難溶性のシュードブルッカイト (Fe₂TiO₅) も同時に生成するため、原理的に鉱石中のチタンの歩留まりは半分程度になってしまう点が難点であった¹⁾。



本法の最大の技術的ポイントは、酸化温度を 700 ~ 800 以下にすると、上記の反応は起こらず、代わりに以下の反応が支配的になり、チタンと鉄が TiO₂ と Fe₂O₃ として相分離することである。

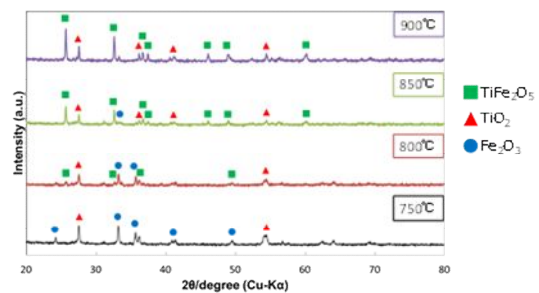
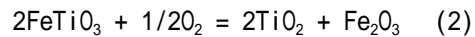


図1 イルメナイト鉱石の 750 ~ 900 における空気酸化後の XRD パターン

両者の反応は、共にイルメナイト 2 モルに対して O₂ が 1/2 モル反応するため、反応前後で同じ重量変化を示すが、図 1 に反応後のイルメナイト鉱石の XRD パターンを示すように、生成物が異なる。

図 1 よりわかるように、850 以上では、酸化重量増加が認められなくなり、平衡状態に達した時には、イルメナイト相は消失し、ルチルとシュードブルッカイトが安定相として生成している。これに対して、750 の場合、イルメナイト鉱石の酸化後は、ほぼルチルとヘマタイトの 2 相より構成されていた。本来の平衡相であるシュードブルッカイトの生成は、XRD で調べた範囲では、全く認められなかった。これより、(2)式の非平衡反応が実際に起こることが確認できた。従って、何らかの手段でヘマタイトを除去できれば、ルチルを得ることができる。本研究では、磁気分離法、酸浸出法、マイクロ波照射等^{2, 3)}を検討したが、いずれもヘマタイトの分離は

十分ではなかった。磁気分離法では、酸化処理温度が低温であるため、生成したルチルとヘマタイト結晶の成長が期待できず、極めて微細な混合相となっていたことから、ボールミルでの粉碎では単分散相にできなかったことが原因で、分離効率を上げることが困難であった。酸浸出法では、ヘマタイトの溶解速度が極めて遅く、極めて微細な混合相であることも相まって、ルチルの純度を十分に上げることができなかった。

そこで、本研究では、ヘマタイト相を金属鉄に還元することを考えた。金属鉄であれば、希塩酸、希硫酸で迅速に溶解することが可能である。

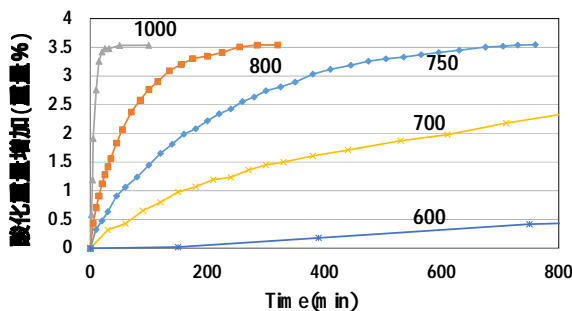


図2 イルメナイト鉱石の空気酸化速度

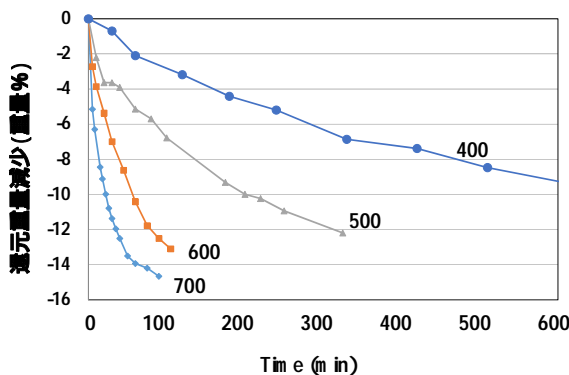


図3 750 で空気酸化したイルメナイト鉱石の水素還元速度

図2は、イルメナイトを各温度で空気酸化した時に得られる酸化曲線、図3は750で空気酸化したイルメナイト鉱石を水素還元した時に得られる還元率曲線である。酸化の場合、温度によらず、イルメナイト鉱石は一定の酸化重量増加を示し、酸化が完了した。水素還元の場合、還元温度400では、還元速度は遅く、全てのヘマタイトが還元される。約-14%には、10時間の還元でも7割程度しか到達していない。しかしながら、温度を700に上げると、約1時間でヘマタイトは全量還元した。

なお、水素還元前に酸化することなく直接イルメナイト鉱石を水素還元すると、未還元イルメナイト鉱石が残留し、高純度のルチルを得ることはできなかった。このことは、

750での事前酸化がいかに効果的かを示している。

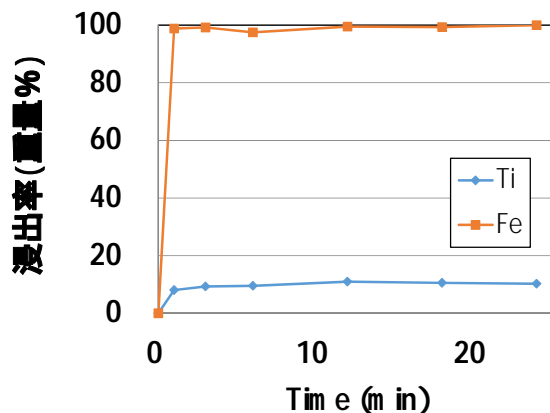


図4 750で空気酸化後、700で水素還元したイルメナイト鉱石の酸浸出速度 (35%塩酸を150で保持)

図4は、750で空気酸化後、700で水素還元したイルメナイト鉱石の酸浸出速度(35%塩酸、150)およびその結果得られた抽出残渣のXRDパターンである。還元後の鉱石からは、鉄は極めて迅速に酸中に溶解し、約1時間後には浸出反応は完了した。抽出物をXRD分析に供したところ、ルチル以外の結晶相は認められなかった。そこで、得られた抽出残渣の全量をアルカリ融解し、ICPにて主元素を分析した。結果を表1に示す。ルチル純度は97%に達しており、750以下の処理で高純度のルチルを得ることに成功した。なお、本法では基本的に鉄のみが除去できるものと考えていたが、実際にはMnOの濃度もかなり低下していた。これは、酸化・還元処理の間にMnOが可溶性の化合物に変化したため、酸浸出処理時に、これらのミネラル分も溶解分離できたものと推定している。

表1 本法で得られた合成ルチルの組成 (mass%)

TiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Others
97.05	0.55	0.29	0.67	0.82	0.62	97.05

本研究の結果、イルメナイト鉱石の低温酸化・低温還元法によるルチル抽出について、その基本原理を明らかにすることができた。本研究で注目した反応(1)式は、非平衡な反応であり、何故750以下でこの反応が生じるのか、詳細なメカニズムの特定にまで至ることはできなかった。本法の実用化を果たすためには、詳細な反応メカニズムの解明は不可欠である。本研究では、イルメナイトの空気酸化速度を熱天秤を用いて測定し、酸加速速度を未反応核モデルを用いて解析したが、得られた化学反応速度定数、見かけの固相内拡散係数の温度依存性は、いずれもアレニウス則に従わず、特異な温度以前性を示した。このことから、(2)式の総括反応は、複数の素

反応から成り立っており、それらの温度依存性が著しく異なるため、見掛け上、750 前後で生成物が異なるものと推測された。これらの仮説を実証するためには、反応過程で現れる中間生成物の同定が必要である。本研究の実施末期において、酸化過程での鉱石を XAFS 分析に供し、チタンおよび鉄の化学結合状態を調べてみたが、安定な FeO、Fe₂O₃、TiO₂ 等とは一致しないスペクトルが得られた。このことから、反応中間生成物の挙動が重要な役割を果たしているものと推測された。

イルメナイト鉱石の低温酸化時における緩慢な反応速度も克服すべき課題である。報告者らの以前のイルメナイト鉱石の高温酸化実験において、流動層反応器の使用は、反応速度の飛躍的向上に極めて有効であることを示した。今後は、流動層加熱等を適用した処理速度の迅速化を図ると共に、詳細な反応メカニズム解明を行っていききたい。そうすることによって、従来より遥かに安価な処理で工業的に高純度合成ルチルを製造することができるとされる。既に基本原理の特許出願を終え、国際特許出願も、協力企業 2 社と共に準備中である。本法の第 2 フェーズとして、科研費基盤 A に申請したが、残念ながら不採択であった。そのため、科研費にこだわらず、NEDO 等の大型の外部資金を得て、実用化を目指したい。

参考文献

- 1) S. Itoh, S. Sato, J. Ono, H. Okada and T. Nagasaka: Feasibility Study of the New Rutile Extraction Process from Natural Ilmenite Ore Based on the Oxidation Reaction, Metallurgical and Materials Transactions B, Vol.37B (2006), No.6, pp. 979-985.
- 2) 横山一代、久保裕也、森 一広、岡田秀彦、竹内秀次、長坂徹也：強磁場を利用した製鋼スラグからのリンの分離回収、鉄と鋼、Vol.92 (2006), No.11, pp.683-689.
- 3) S. Itoh, T. Suga, H. Takizawa and T. Nagasaka: Application of 28 GHz Microwave Irradiation to Oxidation of Ilmenite Ore for New Rutile Extraction Process, ISIJ International, Vol.47 (2007), No.10, pp.1416-1421.

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 0 件)

〔学会発表〕(計 2 件)

- 1) N. Kumagai, Y. Ohtake and T. Nagasaka: New rutile extraction process from low grade ore, Join Symposium of Exploratory Research on Science and Technology, University of Science and

Technology Beijing (Beijing), China, (2016. 3. 9)

- 2) 熊谷尚樹、大竹儀明、長坂徹也：イルメナイト鉱石の酸化による新しいルチル抽出プロセス、Materials Strategy 21、東北大学(仙台) (2015. 5.30)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称：イルメナイト鉱石の高品位化法
発明者：伊藤義浩、飯島勝之、吉川英一郎、高井 徹、中村宣雄、長坂徹也
権利者：同上
種類：特許
番号：特願 2016-029255
出願年月日：2016 年 2 月 18 日
国内外の別：国内 (PCT 出願準備中)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等：なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長坂 徹也 (NAGASAKA, Tetsuya)
東北大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：30180467