

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6816293号
(P6816293)

(45) 発行日 令和3年1月20日(2021.1.20)

(24) 登録日 令和2年12月25日(2020.12.25)

(51) Int.Cl.

F 1

GO 1 N 21/59	(2006.01)	GO 1 N 21/59	Z
GO 1 N 21/33	(2006.01)	GO 1 N 21/33	
CO 1 G 23/02	(2006.01)	CO 1 G 23/02	D
C 22 B 34/12	(2006.01)	C 22 B 34/12	102
C 22 B 5/04	(2006.01)	C 22 B 34/12	103

請求項の数 13 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2019-539592 (P2019-539592)
 (86) (22) 出願日 平成30年8月29日 (2018.8.29)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2018/031991
 (87) 国際公開番号 WO2019/044917
 (87) 国際公開日 平成31年3月7日 (2019.3.7)
 審査請求日 令和1年12月20日 (2019.12.20)
 (31) 優先権主張番号 特願2017-168772 (P2017-168772)
 (32) 優先日 平成29年9月1日 (2017.9.1)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国 (JP)

(73) 特許権者 390007227
 東邦チタニウム株式会社
 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目3番5号
 (74) 代理人 110000523
 アクシス国際特許業務法人
 (72) 発明者 山本 仁
 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目3番5号
 東邦チタニウム株式会社内
 審査官 小野寺 麻美子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塩素濃度分析装置、塩素濃度分析方法、四塩化チタンの製造装置及びスポンジチタンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

塩素濃度 5.0 質量 % 以上の塩素含有ガスを塩化炉へ供給する供給配管に接続され、
 前記塩素含有ガスを収容する測定セルと、
 前記測定セル内を流れる前記塩素含有ガスに対し、紫外線を照射する LED 光源を備える発光部と、
 前記測定セルを透過した前記紫外線を受光する受光部と、
 前記受光部からの出力信号に基づいて前記塩素含有ガス中の塩素濃度を演算する演算部と
 を備えることを特徴とする塩素濃度分析装置。

10

【請求項 2】

前記 LED 光源が、200 ~ 350 nm の波長を有する紫外線を照射することを特徴とする請求項 1 に記載の塩素濃度分析装置。

【請求項 3】

前記受光部が、太陽電池を含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の塩素濃度分析装置。

【請求項 4】

前記発光部が、発光中心波長が 260 ~ 270 nm、半値幅が 15 nm の LED 光源を備えることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の塩素濃度分析装置。

【請求項 5】

20

前記塩素含有ガスが、酸化チタンの製造工程で発生する塩素含有ガス及び塩化マグネシウムの電解工程で発生する塩素含有ガスの少なくともいずれかを含むことを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の塩素濃度分析装置。

【請求項6】

塩化炉に接続された供給配管内を流れる塩素濃度50質量%以上の塩素含有ガス中の塩素濃度を分析する塩素濃度分析方法において、

測定セル内に前記塩素含有ガスを流すことと、

紫外線を照射可能なLED光源を含む発光部から、前記測定セル内を流れる前記塩素含有ガスに対して紫外線を照射することと、

受光部において前記測定セルを透過した前記紫外線を受光することと、

前記受光部からの出力信号に基づいて前記塩素含有ガス中の塩素濃度を演算することとを含むことを特徴とする塩素濃度分析方法。

【請求項7】

200nm～350nmの波長を有する紫外線を前記塩素含有ガスに照射することを含む請求項6に記載の塩素濃度分析方法。

【請求項8】

前記受光部に太陽電池を用いることを含む請求項6又は7に記載の塩素濃度分析方法。

【請求項9】

前記塩素含有ガスが、酸化チタンの製造工程で発生する塩素含有ガス及び塩化マグネシウムの電解工程で発生する塩素含有ガスの少なくともいずれかを含むことを特徴とする請求項6～8のいずれか1項に記載の塩素濃度分析方法。

【請求項10】

酸化チタンを含む原料鉱石を塩素含有ガスと接触させて四塩化チタンを製造する塩化炉と、

前記塩化炉内に前記塩素含有ガスを供給する供給配管と、

前記供給配管に接続され、前記供給配管内を流れる前記塩素含有ガス中の塩素濃度を連続的に分析し、請求項1～5のいずれか1項に記載の前記測定セルと、前記発光部と、前記受光部と、前記演算部とを備える塩素濃度分析装置と

を備えることを特徴とする四塩化チタンの製造装置。

【請求項11】

前記塩素含有ガスが、酸化チタンの製造工程で発生する塩素含有ガス及び塩化マグネシウムの電解工程で発生する塩素含有ガスの少なくともいずれかを含むことを特徴とする請求項10に記載の四塩化チタンの製造装置。

【請求項12】

前記塩素濃度分析装置による前記塩素濃度の分析結果に基づいて、前記塩化炉へ供給する前記塩素含有ガスの供給量を調整する機構を更に備えることを特徴とする請求項10又は11に記載の四塩化チタンの製造装置。

【請求項13】

請求項10～12のいずれか1項に記載の四塩化チタンの製造装置で得られる四塩化チタンを用いて、スポンジチタンを製造することを含むスポンジチタンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、塩素濃度分析装置、塩素濃度分析方法、四塩化チタンの製造装置及びこれを用いたスポンジチタンの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

スポンジチタンの造液工程においては塩化炉を用いて原料鉱石中の酸化チタンを塩素と反応させ、四塩化チタンを製造する工程が知られている。塩化炉内へ供給される塩素源としては、例えば、酸化チタンの製造工程で発生する塩素含有ガス、スポンジチタンの塩化

10

20

30

40

50

マグネシウムの電解工程で発生する塩素含有ガス及び購入した塩素ガスが利用できる。製造工場内で発生する塩素含有ガスを利用することにより、購入した塩素ガスの使用量をできるだけ少なくでき、経済性及び生産性の向上が図られている。

【0003】

塩化炉において原料鉱石の処理を効率良く行うためには、塩化炉に供給する塩素濃度をできるだけ正確に把握することが望ましい。特に、酸化チタンの製造工程で発生する塩素含有ガスは、購入した塩素ガス等に比べて不純物を多く含み、製造する酸化チタンの種類に応じて発生ガス中の塩素濃度が変動する場合があるため、塩化炉へ供給する塩素含有ガス中の塩素濃度を常時監視することが好ましい。現状は、想定や経験則に基づくガスの供給制御が行われているのが実情である。

10

【0004】

塩素濃度の分析方法としては、オルザット法を用いたガス分析法が一般的である。しかしながら、オルザット法を用いたガス分析では、ガスサンプリングを行って濃度分析を行うため、塩化炉へ供給される供給ガス中の塩素濃度を常時監視することができない。

【0005】

特表2006-519156号公報は、二酸化チタンの製造工程において、クロリネーター排ガス又はバーナー排ガス中の塩素ガス濃度を紫外線塩素分析装置によりオンライン分析する方法が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0006】

【特許文献1】特表2006-519156号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、特許文献1に例示されるような紫外線塩素分析装置は、装置自体が非常に高価である。そのため、高価な分析装置を塩化炉の供給ガス分析に導入することにより、却ってスponジチタンの収益性を低下させ、経済性を損なう場合がある。

【0008】

一方で現在市販されている安価な塩素ガス濃度計は、塩素ガスの漏れなどを検知する濃度1%未満の塩素濃度を分析するための塩素濃度計が主流であるため、造液工程の塩化炉に供給されるような高濃度の塩素ガスの濃度分析を行うことができない。

30

【0009】

上記課題を鑑み、本発明は、高濃度の塩素を含む塩素含有ガス中の塩素濃度を安価に且つ常時分析することが可能な塩素濃度分析装置、塩素濃度分析方法、四塩化チタンの製造装置及びスponジチタンの製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は鋭意検討を重ねたところ、紫外線を照射可能なLED光源を用いて、吸光光度法を用いた塩素濃度分析を行うことが有効であることを見出した。

40

【0011】

以上の知見を基礎として完成した本発明は一側面において、塩素含有ガスを収容する測定セルと、測定セル内を流れる塩素含有ガスに対し、紫外線を照射するLED光源を備える発光部と、測定セルを透過した紫外線を受光する受光部と、受光部からの出力信号に基づいて塩素含有ガス中の塩素濃度を演算する演算部とを備える塩素濃度分析装置が提供される。

【0012】

本発明に係る塩素濃度分析装置は一実施態様において、LED光源が、200~350nmの波長を有する紫外線を照射することを含む。

【0013】

50

本発明に係る塩素濃度分析装置は別の一実施態様において、受光部が、太陽電池を含む。

【0014】

本発明に係る塩素濃度分析装置は更に別の一実施態様において、塩素含有ガスの塩素濃度が1質量%以上である。

【0015】

本発明は別の一側面において、測定セル内に塩素含有ガスを流すことと、紫外線を照射可能なLED光源を含む発光部から、測定セル内を流れる塩素含有ガスに対して紫外線を照射することと、受光部において測定セルを透過した紫外線を受光することと、受光部からの出力信号に基づいて塩素含有ガス中の塩素濃度を演算することとを含む塩素濃度分析方法が提供される。

10

【0016】

本発明に係る塩素濃度分析方法は一実施態様において、200nm～350nmの波長を有する紫外線を塩素含有ガスに照射することを含む。

【0017】

本発明に係る塩素濃度分析方法は別の一実施態様において、受光部に太陽電池を用いることを含む。

【0018】

本発明に係る塩素濃度分析方法は更に別の一実施態様において、塩素濃度が1質量%以上の塩素含有ガスを分析することを含む。

20

【0019】

本発明に係る塩素濃度分析方法は別の一実施態様において、塩素含有ガスが、酸化チタンの製造工程で発生する塩素含有ガス及び塩化マグネシウムの電解工程で発生する塩素含有ガスの少なくともいずれかを含む。

【0020】

本発明は更に別の一側面において、酸化チタンを含む原料鉱石を塩素含有ガスと接触させて四塩化チタンを製造する塩化炉と、塩化炉内に塩素含有ガスを供給する供給配管と、供給配管に接続され、供給配管内を流れる塩素含有ガス中の塩素濃度を連続的に分析する上記塩素濃度分析装置とを備える四塩化チタンの製造装置が提供される。

30

【0021】

本発明に係る四塩化チタンの製造装置は別の一実施態様において、塩素含有ガスが、酸化チタンの製造工程で発生する塩素含有ガス及び塩化マグネシウムの電解工程で発生する塩素含有ガスの少なくともいずれかを含む。

【0022】

本発明に係る四塩化チタンの製造装置は別の一実施態様において、塩素濃度分析装置による塩素濃度の分析結果に基づいて、塩化炉へ供給する塩素含有ガスの供給量を調整する機構を更に備える。

【0023】

本発明は更に別の一側面において、上記四塩化チタンの製造装置で得られる四塩化チタンを用いて、スポンジチタンを製造することを含むスポンジチタンの製造方法が提供される。

40

【発明の効果】

【0024】

本発明によれば、高濃度の塩素を含む塩素含有ガス中の塩素濃度を安価に且つ常時分析することが可能な塩素濃度分析装置、塩素濃度分析方法、四塩化チタンの製造装置及びスポンジチタンの製造方法が提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】クロール法を用いたスポンジチタンの製造工程の一例を示す説明図である。

【図2】本発明の実施の形態に係る塩素濃度分析装置の一例を示す概略図である。

50

【図3】本発明の実施の形態に係る塩素濃度分析装置に用いられるLEDの発光中心波長と塩素分子の吸収波長との関係を表すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0026】

以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態について説明する。以下に示す実施の形態はこの発明の技術的思想を具体化するための装置や方法を例示するものであって、この発明の技術的思想は、構成部品の構造、配置等を下記のものに特定するものではない。

【0027】

(スponジチタンの製造)

図1は、クロール法を用いたスponジチタンの製造工程の一例を示す説明図である。スponジチタンの製造工程は、塩化工程(S1)、蒸留工程(S2)、還元分離工程(S3)、破碎工程(S4)、電解工程(S5)を含む。

【0028】

酸化チタンを含む原料鉱石は、塩化炉101へ供給され、塩化炉101内において塩素含有ガスと接触させることにより、四塩化チタンを発生させる。発生した四塩化チタンは塩化炉101に接続されたコンデンサー102で冷却され、回収されることにより、粗四塩化チタン液が得られる。

【0029】

粗四塩化チタン液はポンプ(図示省略)により汲み上げられて前処理槽103へ送られ、前処理槽103において硫化水素を添加し、粗四塩化チタンに対して硫化処理することによりバナジウム塩化物等の不純物が取り除かれる。前処理槽103で前処理された粗四塩化チタン液は、蒸発釜104で加熱され、その後蒸留塔105で蒸留処理されることにより、精製四塩化チタンが得られる(蒸留工程S2)。この精製四塩化チタンを還元分離工程S3で還元分離処理することによりスponジチタンの原料が得られる。

【0030】

還元分離工程S3では、アルゴン雰囲気のステンレス製若しくは鉄製の容器から形成される還元炉内で四塩化チタンをマグネシウムで還元し、副生物の塩化マグネシウムを間欠的に抜き出しながらスponジチタンを発生させる。次に、還元炉で生成したスponジチタンを分離炉に移し、分離炉及び分離炉に接続されたコンデンサーを真空引きして真空分離処理を行う。真空分離処理後のスponジチタンは、破碎工程S4において、所定のサイズに粉碎した後、製品出荷用に密閉容器内に収容される。本工程で製造されたスponジチタンを用いて、チタンインゴッドやチタン合金等の所望の製品を製造することができる。

【0031】

一方、還元分離工程S3において副生物として生成される塩化マグネシウムは、電解工程S5に運ばれて電解槽106内へ収容され、溶融塩電解法により金属マグネシウムと塩素ガス(塩素含有ガス)とに分離する。電解工程で得られた塩素含有ガスは、電解槽106から塩化炉101に接続された供給配管107を介して塩化炉101内へ供給可能になっている。

【0032】

また、塩化炉101に接続された供給配管107には、酸化チタン製造工程で回収された塩素含有ガス或いは外部から購入した塩素ガスを供給するための供給ライン(図示せず)が接続されている。即ち、塩化炉101に接続された供給配管107には、酸化チタンの製造工程で発生する塩素含有ガス及びスponジチタンの塩化マグネシウムの電解工程で発生する塩素含有ガスの少なくともいずれかが含まれる。

【0033】

酸化チタン製造工程で回収された塩素含有ガス中の塩素濃度は、電解工程S5で得られる塩素含有ガスと比べて塩素濃度が低い。そのため、酸化チタン製造工程で回収された塩素含有ガスを塩化炉101へ供給することにより、塩化炉101内の塩素濃度が想定よりも低くなる場合がある。

【0034】

10

20

30

40

50

本実施形態では、塩化炉 101 へ塩素含有ガスを供給する供給配管 107 に接続され、塩化炉 101 内へ供給される塩素濃度を連続的に分析可能な塩素濃度分析装置 1 と、塩素濃度分析装置 1 の塩素濃度の分析結果に基づいて、塩素含有ガスの供給量を制御する調整機構 2 とを備えることができる。これにより、塩化炉 101 内の塩素濃度を常時適切な濃度に調整することができるため、四塩化チタンを安定的に生産して、スポンジチタンの製造工程のより効率的な処理を進めることができる。なお、塩素濃度分析装置 1 の設置位置は特に限定されず、塩化炉 101 へ流入する塩素含有ガス中の塩素濃度を分析可能な位置であれば、いずれに配置されてもよい。

【0035】

(塩素濃度分析装置)

10

本発明の実施の形態に係る塩素濃度分析装置 1 の概要を図 2 に示す。図 2 に示すように、塩素濃度分析装置 1 は、塩素含有ガスを収容する測定セル 10 と、測定セル 10 内を流れる塩素含有ガスに対し、紫外線を照射する LED 光源 21 を備える発光部 20 と、測定セル 10 を透過した紫外線を受光する受光部 30 と、受光部 30 からの出力信号に基づいて塩素含有ガス中の塩素濃度を演算する演算部 50 とを備える。

【0036】

塩素含有ガスは測定セル 10 の内部を連続的に流通できるようになっている。測定セル 10 の発光部 20 及び受光部 30 と対向する部分には、発光部 20 からの光を測定セル 10 を介して受光部 30 へと透過させるための一対の透過板 11 が配置されている。透過板 11 の材質は特に限定されないが、例えば石英ガラス製とすることができる。

20

【0037】

発光部 20 は、LED 光源 21 と、LED 光源 21 を駆動させるための定電流ドライバと、定電流ドライバへ供給する直流電圧を交流電圧から変換する AC / DC コンバータ 23 を備えることができる。発光部 20 の LED 光源 21 を用いることで、従来のような高価なキセノンランプや電源を使用する必要がないため、塩素含有ガス中の塩素濃度がより簡易で経済的に分析可能となる。

【0038】

使用される LED 光源 21 としては、200 ~ 350 nm、好ましくは 250 ~ 300 nm の波長を有する紫外線を照射する深紫外線 LED を用いることが好ましい。本実施形態によれば、200 ~ 350 nm、好ましくは 250 ~ 300 nm の波長を有する紫外線を照射する深紫外線 LED を LED 光源 21 として使用することで、塩素含有ガス中に含まれる塩素分子をより適切に検出することができる。具体的には、図 3 に示すように、発光中心波長が 260 ~ 270 nm、半値幅が 15 nm の LED 光源 21 を用いることにより、LED 光源 21 が塩素分子吸収波長である 254 nm を含む紫外線を発光するため、塩素による吸光を適切に分析することができる。

30

【0039】

従来の高価な塩素濃度分析装置では、非常に広範囲の波長を発光しそのなかから目的とする波長のみを分光してその物質の吸収波長と吸光度から分析を行っていた。本実施形態に係る塩素濃度分析装置 1 では、塩素分子の検出に適した波長の光を LED 光源 21 から選択的に照射することで、受光部 30 側に分光器等を設置する必要がなく、より簡易で且つ塩素濃度の分析に適した塩素濃度分析装置 1 を得ることができる。LED 光源 21 としては、表面実装型の深紫外線 LED を用いることで、装置の小型化を図ることができる。

40

【0040】

受光部 30 としては、光を電気信号に変換する素子を備えるものであれば特に限定されない。例えば、フォトダイオード、アモルファス太陽電池などを用いることができる。太陽電池を用いることで、より安価で簡便な塩素濃度分析装置 1 が得られる。なお、上述のように、本実施形態に係る塩素濃度分析装置 1 では、発光部 20 に LED 光源 21 が使用され、発光部 20 から塩素濃度の分析に必要な波長の光を出すため、受光部 30 において目的の波長を取り出すための分光やダイオードアレイが不要となり、太陽電池などを利用して装置の簡略化を図ることができる。

50

【0041】

受光部30には表示計40及び演算部50が接続されている。演算部50は、既存のオルザット法で求められた測定ガスの塩素濃度と受光部30から出力され表示計40に表示された表示計電圧との関係から予め作製された検量線データに基づいて、測定セル10内に流入した塩素含有ガス中の塩素濃度を算出することができる。

【0042】

なお、測定セル10、発光部20及び受光部30の周辺は遮光することが好ましい。これにより、受光部30の受光精度を向上させることができ、濃度分析精度をより向上させることができる。

【0043】

10

図2の塩素濃度分析装置1を用いて塩素含有ガス中の塩素濃度を分析する場合には、測定セル10内に塩素含有ガスを流通させ、紫外線を照射可能なLED光源21を含む発光部20から、測定セル10内を流れる塩素含有ガスに対して紫外線を照射する。そして、受光部30において測定セル10を透過した紫外線を受光し、受光部30からの出力信号に基づいて演算部50により、塩素含有ガス中の塩素濃度を演算する。

【0044】

このように、本発明の実施の形態に係る塩素濃度分析装置1によれば、測定セル10内を流れる塩素含有ガス中の塩素濃度、具体的には1質量%～100質量%、更に具体的には50～98質量%程度の高濃度の塩素を含むガスを安価で常時連続的に分析することができる。これにより、図1の塩化炉101内へ供給される塩素含有ガス中の塩素濃度を常時把握することができる。塩化炉101において四塩化チタンを安定的に生産することができる。

20

【0045】

従来、塩化炉101内の塩素濃度をオルザット法により分析するためには、電解槽106に繋がる供給配管107からサンプルを抽出する作業を行っていた。本実施形態に係る塩素濃度分析装置1によれば、サンプル抽出のための作業が不要となり連続して濃度を分析することができる。また、電解槽106へのMgCl₂注入作業及び電解槽106からのMg汲み出し作業による蓋の開放による空気の巻き込みを抑制することができる。

【0046】

更に、図1に示すように、塩素濃度分析装置1による塩素濃度の分析結果に基づいて塩化炉101へ供給する塩素含有ガスの供給量を調整する調整機構2を更に備えることにより、塩化炉101内へ供給する塩素ガス濃度をより適正な範囲へ手動又は自動で調整することができるため、塩化炉101において四塩化チタンを安定的に生産することができる。

30

【符号の説明】

【0047】

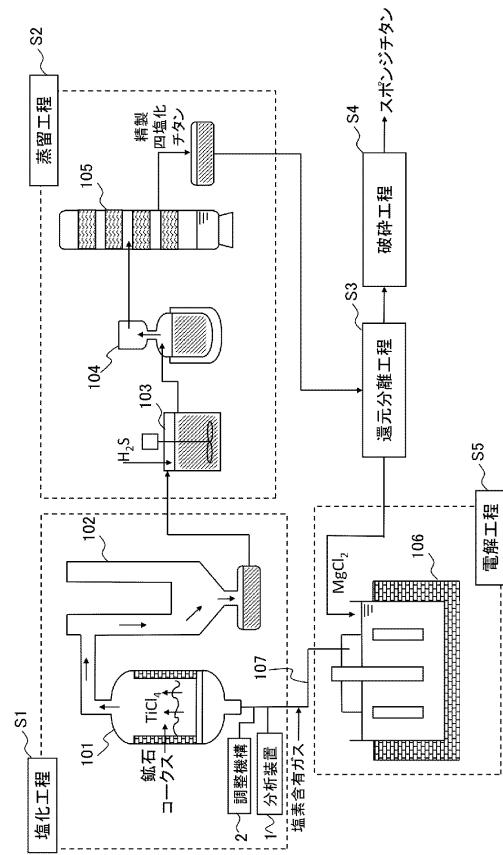
- 1 ... 塩素濃度分析装置
- 2 ... 調整機構
- 10 ... 測定セル
- 11 ... 透過板
- 20 ... 発光部
- 21 ... LED光源
- 23 ... A/C / D/Cコンバータ
- 30 ... 受光部
- 40 ... 表示計
- 50 ... 演算部
- 101 ... 塩化炉
- 102 ... コンデンサー
- 103 ... 前処理槽
- 104 ... 蒸発釜

40

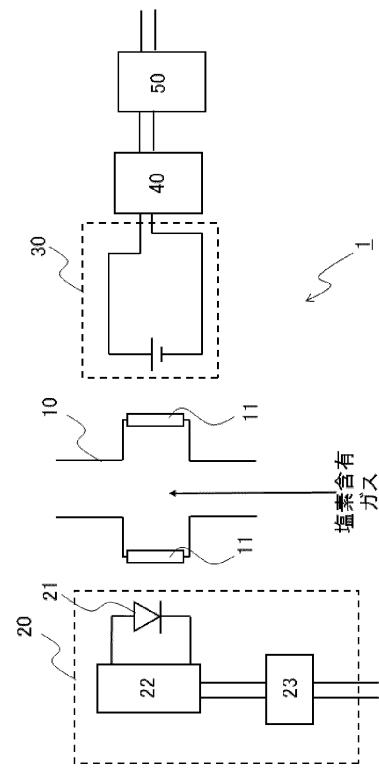
50

1 0 5 ... 蒸留塔
 1 0 6 ... 電解槽
 1 0 7 ... 供給配管

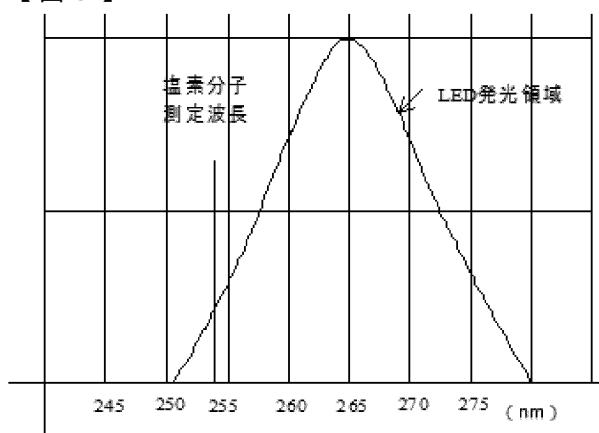
【図 1】



【図 2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 2 2 B 5/04

(56)参考文献 特開2015-081830 (JP, A)

特表平06-508443 (JP, A)

特開昭52-113786 (JP, A)

特表2006-519156 (JP, A)

国際公開第2017/146109 (WO, A1)

米国特許出願公開第2010/0208239 (US, A1)

特開平8-43302 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 01 N 21/00 - G 01 N 21/01

G 01 N 21/17 - G 01 N 21/61

C 01 G 23/02

C 22 B 5/04

C 22 B 34/12

J S T P l u s / J S T 7 5 8 0 / J S T C h i n a (J D r e a m I I I)