(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2014-172765
(P2014-172765A)
(43)公開日　平成26年9月22日(2014.9.22)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C01G 23/04	(2006.01)	C01G	23/04	E	4G002
C01G 49/06	(2006.01)	C01G	49/06	Z	4G047
C01G 23/02	(2006.01)	C01G	23/02	D	4K001
C22B 1/02	(2006.01)	C22B	1/02		
C22B 34/12	(2006.01)	C22B	34/12	101	

審査請求 未請求　請求項の数 8　OL　（全 10 頁）　最終頁に続く

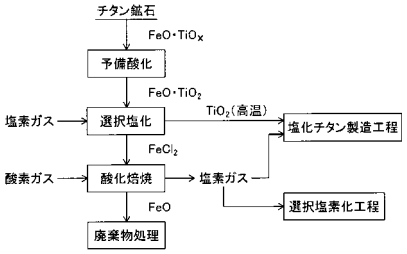
(21)出願番号　特願2013-44070(P2013-44070)
(22)出願日　平成25年3月6日(2013.3.6)

(71)出願人　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　100096884
弁理士　末成　幹生
(72)発明者　堀川　松秀
神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎３丁目３番５号
東邦チタニウム株式会社内
(72)発明者　谷　誠一郎
神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎３丁目３番５号
東邦チタニウム株式会社内

Fターム(参考)　4G002 AA03　AB01　AC03　AE02
4G047 CA02　CB02
4K001 AA27　BA02　BA12　CA07　CA15

(54)【発明の名称】チタン含有原料の高品位化方法

(57)【要約】
【課題】イルメナイトやチタンスラグ等のチタン含有原料から効率よく不純物金属を分離除去することができる技術を提供する。
【解決手段】チタン含有原料中に含有されるチタンおよび不純物成分のうち不純物成分のみを選択塩素化し、塩素化された不純物成分を除去するチタン含有原料の高品位化方法において、選択塩素化に先立って、チタン含有原料に対して酸化処理を施すことを特徴とするチタン含有原料の高品位化方法。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
チタン含有原料から不純物を選択的に塩化物として除去して高チタン原料を得る方法（以下単に、「選択塩素化」と呼ぶ場合がある）において、
前記選択塩素化に先立って、前記チタン含有原料に対して酸化処理を施すことを特徴とするチタン含有原料の高品位化方法。
【請求項２】
前記酸化処理の際に生成する反応熱を前記チタン含有原料の予熱源として利用することを特徴とする請求項１に記載のチタン含有原料の高品位化方法。
【請求項３】
前記酸化処理において、前記チタン含有原料に含まれる亜酸化チタンを酸化チタンまで酸化させることを特徴とする請求項１に記載のチタン含有原料の高品位化方法。
【請求項４】
前記酸化処理において、前記チタン鉱石に含まれる亜酸化鉄を酸化鉄まで酸化させることを特徴とする請求項１に記載のチタン含有原料の高品位化方法。
【請求項５】
前記選択塩素化され不純物成分の含有量が減少したチタン鉱石を四塩化チタン製造用原料として用いることを特徴とする請求項１に記載のチタン含有原料の高品位化方法。
【請求項６】
前記選択塩素化により生成した不純物金属塩化物の酸化焙焼により、前記不純物金属塩化物に含まれる塩素分を塩素ガスの形で回収することを特徴とする請求項１に記載のチタン含有原料の高品位化方法。
【請求項７】
前記選択塩素化により生成した不純物金属塩化物を水素ガスで還元することにより、前記不純物金属塩化物に含まれる塩素分を塩酸の形で回収することを特徴とする請求項１に記載のチタン含有原料の高品位化方法。
【請求項８】
前記回収された塩素ガスを四塩化チタン製造用原料または選択塩素化工程の塩素化剤として再利用することを特徴とする請求項６に記載のチタン含有原料の高品位化方法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、イルメナイト鉱石やチタンスラグなどのチタン含有原料の高品位化方法に係り、特に、前記高品位化処理を選択塩素化法により行う方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
四塩化チタンは、チタン含有原料の塩素化反応により製造されているが、四塩化チタン製造用の高チタン含有原料には数％の不純物酸化物が含まれている。これらの不純物酸化物の大半は、酸化チタンと同様に塩素化されるが、融点が高いため大部分の不純物塩化物は、固形物として分離回収されて、廃棄物として処理されている。
【０００３】
このため、チタン含有原料中の不純物量が低いほど、チタン含有原料の塩素化の際に塩素ロスを低減でき好ましいと考えられる。
【０００４】
しかしながら、品位の高い高チタン含有原料は埋蔵量が限られており、しかも近年の東南アジアにおける旺盛な需要を反映して高チタン含有原料の価格が高騰する傾向にある。

【０００５】
高チタン含有原料は、従来、品位の低いイルメナイト鉱石を原料としこれをベネライト法のような湿式法により高品位化された合成ルチルの形で市場に出回っている。
【０００６】
一方、チタン含有原料中の不純物を塩素ガスにより選択的に塩素化して塩化物の形で除去することにより高品位化する方法も知られている。
【０００７】
前記の選択塩素化法では、まずはチタン含有原料に対して、塩素ガスを作用させてチタン含有原料中の鉄を塩化物の形で分離除去されている。
【０００８】
この際、チタン含有原料に含まれる酸化物のうち、亜酸化チタンの一つであるTi_3O_5等、酸化チタン（TiO_2）に比べて塩素化されやすいため鉄の塩素化の際に同時に塩素化される傾向にあり、これはチタンや塩素ガスのロスを招き好ましくない。チタン含有原料のアップグレードに選択塩素化法を使用する場合には、この点が課題となっている。
【０００９】
選択塩素化法においては、前記のようにチタン含有原料中の鉄分のみを選択的に塩素化して分離除去し、チタン含有原料中の酸化チタン品位を向上させる技術として知られている。その中でも、例えば、イルメナイト鉱石の選択塩素化に先立って、イルメナイト鉱石を予備還元処理する方法が知られている（たとえば、特許文献１参照）。
【００１０】
この方法によれば、イルメナイト鉱石中の２価の鉄の比率が高まり、その結果、選択塩素化に伴う鉄の分離除去率を高めることができるという効果を奏すると記載されている。
【００１１】
しかしながら、前記した方法においては、イルメナイト鉱石中の酸化チタンが一部還元されて亜酸化チタンが生成される場合がある。亜酸化チタンは、酸化チタンに比べて塩素化されやすく、選択塩素化の際に、酸化鉄の塩素化に加えて酸化チタンの塩素化も進行する場合がある。酸化チタンが塩素化されるとチタン鉱石中の酸化チタンのロスを招くという新たな課題に遭遇する。
【００１２】
また、チタン鉱石の選択塩素化反応は吸熱反応であるため、その際には、外部から熱補給しないと反応部の温度が低下して所定の反応速度を維持することができず反応温度を維持するためのコストが発生し、この点でも改善の余地が残されている。
【００１３】
このように、イルメナイト鉱石やチタンスラグなどの選択塩素化を効率よく進めることができるような技術が求められている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【００１４】
【特許文献１】特開昭６２－１６７２２３号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１５】
本発明は、チタン含有原料の高品位化方法に関し、特に、チタンスラグやイルメナイトのようなチタン含有原料から効率よく不純物金属を分離除去し、高チタン含有原料を製造することができる技術の提供を目的とするものである。
【課題を解決するための手段】
【００１６】
かかる実情に鑑み前記課題の解決手段について鋭意検討を重ねてきたところ、チタン鉱石の選択塩素化に先立って、前記チタン含有原料を事前に酸化処理しておくことによりチタン含有原料の選択塩素化の際の酸化チタンのロスを最小限に抑制しつつ、効率良くチタ

ン鉱石をアップグレードすることができることを見出し、本発明を完成するに至った。
【００１７】
即ち、本発明は、チタン含有原料中に含まれるチタンおよび不純物成分のうち不純物成分のみを選択塩素化して不純物成分を分離除去するチタン鉱石の高品位化方法において、選択塩素化に先立って、チタン含有原料に対して酸化処理を施すことを特徴とするものである。
【００１８】
本発明に係るチタン含有原料の高品位化方法においては、酸化処理の際に生成する反応熱をチタン含有原料の予熱源として利用することを好ましい態様とするものである。
【００１９】
本発明に係るチタン含有原料の高品位化方法においては、酸化処理においてチタン含有原料に含まれる亜酸化チタンを酸化チタンまで酸化させることを好ましい態様とするものである。
【００２０】
本発明に係るチタン含有原料の高品位化方法においては、酸化処理においてチタン含有原料に含まれる亜酸化鉄を酸化鉄まで酸化させることを好ましい態様とするものである。
【００２１】
本発明に係るチタン含有原料の高品位化方法においては、選択塩素化により、不純物成分の含有量が減少したチタン含有原料を四塩化チタン製造用原料として用いることを好ましい態様とするものである。
【００２２】
本発明に係るチタン含有原料の高品位化方法においては、選択塩素化により生成した不純物金属塩化物の酸化焙焼により、不純物金属塩化物に含まれる塩素分を塩素ガスの形で回収することを好ましい態様とするものである。
【００２３】
本発明に係るチタン含有原料の高品位化方法においては、選択塩素化により生成した不純物金属塩化物を水素ガスで還元することにより、不純物金属塩化物に含まれる塩素分を塩酸の形で回収することを好ましい態様とするものである。
【００２４】
本発明に係るチタン含有原料の高品位化方法においては、回収された塩素ガスを四塩化チタン製造用原料または選択塩素化工程の塩素化剤として再利用することを好ましい態様とするものである。
【発明の効果】
【００２５】
本発明に係る方法に従うことで、チタン含有原料の選択塩素化反応の際の酸化チタンのロスを最小限に抑制しつつ、チタン鉱石の選択塩素化反応を効率よく進めることができる、という効果を奏するものである。
【図面の簡単な説明】
【００２６】
【図１】本発明の実施形態を示すフローチャート図である。
【発明を実施するための形態】
【００２７】
本発明の最良の実施形態について図面を用いながら以下に詳細に説明する。図１は、本発明に係る好ましい態様を表している。
【００２８】
本発明に係るチタン含有原料としては、イルメナイトやチタンスラグのような酸化チタン品位の低い原料に対して好適に使用することができる。
【００２９】
図１は、発明に係る好ましい態様の一例を表している。
【００３０】

図１に記載したチタン含有原料は、選択塩素化に先立って予備酸化処理を施すことを好ましい態様とするものである。

【００３１】

前記したような予備酸化処理を施すことにより、チタンスラグやイルメナイト中の亜酸化チタンを酸化チタンまで酸化させることができる。ここでいうところの亜酸化チタンとは、Ti_2O_5やTi_2O_3などのように、TiO_2に対してチタン原子対する酸素原子が不足しているものを意味する。

【００３２】

酸化チタンは、亜酸化チタンに比べて塩素化されにくく、その結果、選択塩素化に先立って、チタン含有原料中の亜酸化チタンを極力酸化チタンに転化しておくことで、次工程の選択塩素化の際に亜酸化チタンが塩化チタンの形で除去されることによるチタンロスを効果的に抑制することができる、という効果を奏するものである。

【００３３】

また、前記予備酸化処理を施すことにより、チタンスラグやイルメナイト中の亜酸化鉄を酸化鉄（Fe_2O_3）まで酸化させることが出来るという効果を奏するものである。ここで言うところの亜酸化鉄とは、Fe_2O_3に対して鉄原子に対する酸素原子が不足しているものを意味し、具体的にはFeOやFe_3O_4を意味する。

【００３４】

前記した酸化処理を施すことにより、次段で行なう選択塩素化処理により、チタンスラグやイルメナイト中に含まれる酸化鉄を効率よく塩化鉄に添加でき、その結果、前記酸化鉄を効率良く、分離除去することができる、という効果を奏するものである。

【００３５】

チタン含有原料の予備酸化処理の雰囲気は、酸素分圧が０．２気圧またはそれ以上の酸素分圧雰囲気で行うことが好ましいとされる。前記したような酸素分圧の雰囲気を保持することにより、イルメナイトやチタンスラグ中に含まれる亜酸化チタンを酸化チタンに効率よく転化することができる。

【００３６】

またチタン含有原料の酸化処理の際の温度は、８００℃～１２００℃が好ましく、９００～１１００℃がより好ましいとされる。

【００３７】

上記した温度範囲で酸化処理を行なうことで、チタン含有原料中の亜酸化チタンを酸化チタンに、また、亜酸化鉄を酸化鉄まで効率よく転化することができる、という効果を奏するものである。

【００３８】

本発明においては、またチタン含有原料の酸化処理反応は発熱反応を伴うため、室温まで冷却することなくそのまま選択塩化炉に供給することが好ましい。

【００３９】

前記したようなチタン含有原料の供給方法を採用することにより、チタン含有原料の酸化処理の際に生成する反応熱を効率よく利用でき、その結果、選択塩素化の際の反応温度の低下を効率よく抑制することができる、という効果を奏するものである。

【００４０】

本発明においては、前記方法で予備酸化されたイルメナイトやチタンスラグを高温の塩素ガスと接触させることにより、チタン含有原料中の鉄を塩化鉄として分離・除去することができる。

【００４１】

本発明における選択塩素化の際には、コークス等の炭材を併用しないことを好ましい態様とするものである。

【００４２】

選択塩素化の際に炭材を併用すると選択塩素化の際に生成する塩化鉄に加えて、二酸化炭素ガスや一酸化炭素ガスが生成し、その結果、生成した塩化鉄の酸化焙焼速度が低下し

て好ましくないとされるからである。

【００４３】

チタン含有原料の選択塩素化の温度は、６００℃～１２００℃に設定することが好ましいとされる。前記したような選択塩素化の温度に設定することで、選択塩素化温度を効率よく進めることができる、という効果を奏するものである。

【００４４】

チタン含有原料の選択塩素化の温度が１２００℃を超える高温域に入ると、チタン含有原料と塩素ガスおよび塩化鉄の平衡が右側にずれる傾向を示す。よって、平衡論の見地からすると高温ほど好ましいと考えられるが、イルメナイトやチタンスラグの気孔率が小さくなり、塩素との反応性が悪くなる。また、流動層内に保持された原料の焼結が進行して安定的な選択塩素化反応を維持することが困難となる。

【００４５】

よって、本願発明においては、選択塩素化の温度は、６００℃～１２００℃が好ましい範囲とされる。

【００４６】

一方、チタン含有原料の選択塩素化の温度が６００℃未満の低温域では、平衡論的には、チタン含有原料と塩素ガスおよび塩化鉄の平衡が左側にずれ実用的ではない。

【００４７】

本発明においては、前記選択塩素化反応で副生した塩化鉄は、次いで、酸化焙焼工程において、高温の酸素ガスと接触させることが好ましい。前記したような接触様式をとることにより、チタン含有原料の選択塩素化に生成した塩化鉄を酸化鉄と塩素ガスに分解することができる、という効果を奏するものである。

【００４８】

本願発明においては、前記選択塩素化反応で副生した塩化鉄は、次いで、高温の酸素ガスと接触させることが好ましい（以下、酸化煤焼処理）。前記したような接触様式をとることにより、チタン含有原料の選択塩素化に生成した塩化鉄を酸化鉄と塩素ガスに分解することができる、という効果を奏するものである。

【００４９】

前記反応で副生した塩素ガスは、本発明にかかる選択塩素化の塩素化剤あるいは、四塩化チタンの塩素化剤として使用することができるという効果を奏するものである。

【００５０】

なお、前記した酸化焙焼反応で副生した酸化鉄は、再度酸化処理を行なうことにより、Fe_2O_3に転化することができる。

【００５１】

前記したFe_2O_3は、例えば磁性材として利用することができるが、塗料としても利用することができる、という効果を奏するものと理解される。

【００５２】

本発明においては、選択塩素化工程で生成した不純物金属塩化物を水素ガスで還元して、前記不純物金属塩化物中の塩素を塩化水素の形で回収することもできる。

【００５３】

回収された塩化水素ガスは、水溶液としこれを電気分解することにより、塩素ガスと水素ガスとして回収することができる。

【００５４】

本発明においては、選択塩素化工程で生成した不純物金属塩化物を金属チタンで還元し、前記不純物金属塩化物中の塩素を塩化チタンの形で回収することができる。

【００５５】

回収された塩化チタンは、溶融塩電解により、塩素ガスと金属チタンに分離回収することができる。

【００５６】

また、回収された塩化チタンは、還元剤金属と還元反応させることにより金属チタンと

して回収することができる。また、還元剤金属は、還元剤金属塩化物となるが、これは溶融塩電解により塩素ガスと還元剤金属に戻すことができる。

【００５７】

還元剤金属としては、例えば、金属マグネシウムや金属カルシウムあるいは金属ナトリウムを使用することができる。

【００５８】

本発明においては、前記した酸化焙焼反応や水素ガス還元あるいは金属チタンによる還元反応で反応しなかった金属塩化物は、再度、上記のそれぞれの処理工程に戻すことにより、不純物金属塩化物の反応率を効果的に高めることができる、という効果を奏するものである。

【００５９】

前記したような処理を行なうことにより、金属鉄以外の金属元素も効率よく回収することができる、という効果を奏するものである。

【００６０】

チタン鉱石の選択塩素化により不純物金属が塩化物として分離除去された残りのチタン鉱石中の酸化チタン品位は、原料鉱石に比べて高品位化されているため、そのまま四塩化チタン製造用原料として好適に利用することができる、という効果を奏するものである。

【００６１】

以上述べた方法に従うことにより、酸化チタン品位の低いチタン鉱石を効率よく高品位化することができるのみならず、高品位化反応で副生した不純物金属塩化物も酸化場焙焼あるいは還元処理することにより、有価物として有効に再利用することができるという効果を奏するものである。

【実施例】

【００６２】

以下、実施例および比較例により本発明をより詳細に説明する。

実施例の共通条件は、以下のとおりである。

１．原料

１）チタン含有原料（チタンスラグ、化学組成は下記表１に記載、粒度：１００～５００μｍ）

２）酸素ガス（純度：９９．９９％、形態：ボンベガス）

２．予備酸化条件

１）温度：８００～１２００℃

２）雰囲気：酸化性（純酸素）

３．選択塩素化条件

１）温度：６００～１２００℃

２）雰囲気：塩素ガス雰囲気

４．酸化焙焼条件

１）温度：４００～１０００℃

２）雰囲気：酸化性雰囲気（純酸素）

５．水素還元条件

１）温度：４００～１０００℃

２）雰囲気：水素ガス

６．チタン還元条件

１）温度：４００～１０００℃

２）雰囲気：不活性ガス

【００６３】

［実施例１］（図１）

図１に示したフローに沿って、上記条件の下に、チタンスラグの塩素化・酸化焙焼によりチタンスラグの高品位化処理を行なった。高品位化処理後のチタンスラグの品位を分析し、主な分析値を表１に示した。表１に示すように、チタンスラグ中の酸化チタンの品位

は、格段に向上されていた。

【００６４】

また、選択塩素化の際にも、反応温度域まで反応炉を加熱後は、特に熱補給することなく反応を維持することができた。

【００６５】

更には、選択塩素化の際のチタンロスも３％に留まり、実用上、支障のないレベルにあった。

【００６６】

［比較例１］

実施例１において、チタンスラグの選択塩素化に先立つ予備酸化を行わない以外は同じ条件でチタンスラグの高品位化処理を行なった。高品位化処理後のイルメナイトの分析値を表１に示した。表１に示すようにチタンスラグ中の酸化チタンの品位は、格段に向上されていた。しかしながら、選択塩素化の際のチタンロスは、１０％となり実施例１よりも悪化した。

【００６７】

また、選択塩素化の際の反応開始後も、外部加熱を継続して、反応温度の維持に努める必要があった。

【００６８】

【表１】

	TiO_2	Ti_3O_5	FeO	Fe_2O_3
原料鉱石	３７ｗｔ％	５０ｗｔ％	５ｗｔ％	３ｗｔ％
実施例１	９５ｗｔ％	０ｗｔ％	０ｗｔ％	０ｗｔ％
比較例１	９５ｗｔ％	０ｗｔ％	０ｗｔ％	０ｗｔ％

【００６９】

［実施例２］

実施例１において、チタンスラグの選択塩素化にて生成した不純物金属塩化物を、上記条件のもとで、水素還元して、不純物金属塩化物中の塩素を塩酸の形で回収した。回収された塩酸を水溶液として、これを電気分解して塩素ガスと水素ガスに分解した。

【００７０】

電気分解の塩酸中の塩素を１００とした場合に、電気分解により回収された塩素の回収率は、８０％であった。

【００７１】

［実施例３］

実施例１において、チタンスラグの選択塩素化にて生成した不純物金属塩化物を、上記条件のもとで、チタンスクラップで還元して、不純物金属塩化物中の塩素を塩化チタンの形で回収した。回収された塩化チタンを溶融塩電解して塩化チタン中の塩素を塩素ガスとして回収するとともに、塩化チタン中のチタンは電析チタンとして回収した。

【００７２】

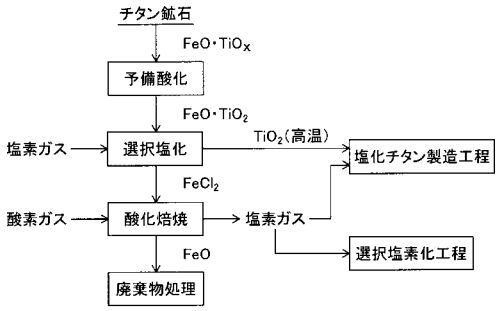
塩化チタン中の塩素を１００とした場合の塩素ガスの回収率は、８０％であった。一方、電析チタンの純度は、９９％であった。

【産業上の利用可能性】

【００７３】

本発明は、チタン含有原料の高品位化処理を効率よく進めることができる。

【図１】


チタン鉱石
FeO・TiOx
予備酸化
FeO・TiO2
塩素ガス
選択塩化
TiO2〈高温〉
塩化チタン製造工程
FeCl2
酸素ガス
酸化焙焼
塩素ガス
選択塩素化工程
FeO
廃棄物処理

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
Ｃ２２Ｂ　7/04	*(2006.01)*	Ｃ２２Ｂ　7/04	Ａ	