(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5936569号
(P5936569)
(45)発行日　平成28年6月22日(2016.6.22)　(24)登録日　平成28年5月20日(2016.5.20)

(51)Int.Cl.　F I
C01G 23/04 (2006.01)　C01G 23/04 E

請求項の数 5　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願2013-56697(P2013-56697)
(22)出願日　平成25年3月19日(2013.3.19)
(65)公開番号　特開2014-181154(P2014-181154A)
(43)公開日　平成26年9月29日(2014.9.29)
審査請求日　平成27年1月27日(2015.1.27)

(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　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

審査官　村岡　一磨

最終頁に続く

(54)【発明の名称】チタン含有原料の高品位化方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
チタン含有原料から不純物金属を選択的に塩化物として分離除去して（以下単に「選択塩素化」と呼ぶ）高チタン含有原料を得るチタン含有原料の高品位化方法において、
前記チタン含有原料に対して酸化処理と塩素化処理を同時に行なうこと（以下単に「酸塩化同時処理」と呼ぶ）を特徴とするチタン含有原料の高品位化方法。
【請求項２】
前記酸塩化同時処理され不純物金属成分の含有量が減少した前記高チタン含有原料を四塩化チタン製造用の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３】
前記酸塩化同時処理により生成した不純物金属塩化物を酸素ガスで酸化焙焼することより、前記不純物金属塩化物を不純物金属酸化物に転化すると同時に、同反応で副生した塩素ガスを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４】
前記酸塩化同時処理の反応炉で生成した不純物金属塩化物の酸化焙焼反応を前記酸塩化同時処理の反応炉の下流に配置した不純物金属酸化物の捕集器との間にて行なわ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】
前記回収された塩素ガスを酸塩化同時処理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３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、イルメナイト鉱やチタンスラグ中の酸化チタン含有率を向上させる高品位化方法に係り、特に、効率のよいチタン含有原料の高品位化方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
四塩化チタンは高チタン含有原料の塩素化反応を利用して製造されているが、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、大部分の不純物塩化物は、固形物として分離回収された後、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含有量が低いほどチタン含有原料の塩素化の際の塩素ロスを低減できる。このため、四塩化チタンの製造用の原料としては、チタン含有率の高い、高品位な原料を使用することが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】
他の高チタン含有原料としては、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が知られている。
【０００６】
これに対して、図３に示すように、未だ実用化には至っていないが、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除去して得られる酸化チタン品位の高いチタン含有原料の製造方法も知られている。
【０００７】
また、前記選択塩素化法で副生した塩化鉄を酸化焙焼することにより、塩素ガスを回収する方法も併用されていることが知られている。
【０００８】
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、所定の条件下で塩素ガスを作用させて、チタン含有原料中の不純物である鉄のみを塩素化し、塩化物の形で分離除去する。
【０００９】
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などは、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、これは酸化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。
【００１０】
選択塩素化法に使用する原料の予備処理方法としては、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）。
【００１１】
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。
【００１２】
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。このように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こという新たな課題に遭遇する。

【００１３】

更には、選択塩素化と酸化焙焼に加えて、予備還元処理工程が加わり、工程が複雑となり、簡便な工程設計が求められている。

【００１４】

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。

【００１５】

このように、イルメナイト鉱やチタンスラグなどの酸化チタン品位を効率よく高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】

【００１６】

【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】

【００１７】

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不純物金属を分離除去し、高チタン含有原料を効率よく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】

【００１８】

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、チタン含有原料に対して、塩素化処理と酸化処理を同時に行なわせることにより、チタン含有原料中の酸化チタンロスを最小限に抑制しつつ、効率良くチタン含有原料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。

【００１９】

即ち、本発明は、チタン含有原料から不純物金属を選択的に塩化物として分離除去して（以下単に「選択塩素化」と呼ぶ）高チタン含有原料を得るチタン含有原料の高品位化方法において、チタン含有原料に対して酸化処理と塩素化処理を同時に行なうこと（以下単に「酸塩化同時処理」と呼ぶ）を特徴とするものである。

【００２０】

本発明は、前記酸塩化同時処理され、不純物金属成分の含有量が減少した高チタン含有原料を四塩化チタン製造用の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。

【００２１】

本発明は、前記酸塩化同時処理により生成した不純物金属塩化物を酸素ガスで酸化焙焼することより、前記不純物金属塩化物を不純物金属酸化物に転化すると同時に、同反応で副生した塩素ガスを回収することを好ましい態様とするものである。

【００２２】

本発明は、前記酸塩化同時処理炉で生成した不純物金属塩化物の酸化焙焼反応を前記酸塩化同時処理炉の下流に配置した不純物金属酸化物の捕集器との間にて行なわせることを好ましい態様とするものである。

【００２３】

本発明は、前記回収された塩素ガスを酸塩化同時処理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】

【００２４】

本発明に係る方法に従うことで、チタン含有原料の高品位化処理の際の酸化チタンのロ

スを最小限に抑制しつつ、チタン含有原料の選択塩素化反応を効率よく進めることができるものである。

【００２５】

また、従来のような予備酸化処理工程と選択塩素化工程を同時に行うことができるため、設備コストも削減することができるものである。

【図面の簡単な説明】

【００２６】

【図１】本発明のチタン含有原料の高品位化の第１実施形態を示す工程図である。

【図２】本発明のチタン含有原料の高品位化の第２実施形態を示す工程図である。

【図３】従来のチタン含有原料の高品位化を示す工程図である。

【発明を実施するための形態】

【００２７】

第１実施形態

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。図１において、酸化と塩素化を同時に行う酸塩化炉１に投入す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を好適に使用することができる。

【００２８】

本発明は、チタン含有原料から不純物金属を選択塩素化によって分離除去して高チタン含有原料を得るチタン合金原料の高品位化方法において、チタン含有原料に対して酸塩化同時処理を行うことを特徴とするものである。

【００２９】

前記したような処理を行なうことにより、従来のような複数の工程は不要となる。そのため、本願発明のチタン含有原料の高品位化方法を採用することで、チタン含有原料の予備酸化処理と選択塩素化所処理を同時に行なうことができる。

【００３０】

本発明の予備酸化処理とは、チタン含有原料中の亜酸化チタンを酸化チタンまで酸化する処理である。選択塩素化処理とは、チタン含有原料中の酸化チタンは塩素化せずに鉄等の不純物金属のみを選択的に塩化鉄等に塩素化する処理である。

【００３１】

前記したチタン含有原料の予備酸化処理を行なうことで、チタン含有原料の塩素化処理を行なう際の酸化チタンの塩素化に伴うロスを効果的に抑制することができるものである。

【００３２】

図１における酸塩化同時処理は、酸塩化炉１内に形成されている流動層内にチタン含有原料を投入しつつ、前記流動層の底部より塩素ガスおよび酸素ガスを同時に供給することにより達成することができる。

【００３３】

酸塩化炉１内の温度は、８００℃～１２００℃の範囲とすることが好ましく、９００～１１００℃がより好ましい。

【００３４】

前記酸塩化同時処理の温度が１２００℃を超える高温域では、チタン含有原料と塩素ガスおよび塩化鉄の化学反応の平衡が、塩化鉄の生成する方向に移動する傾向を示し、チタン含有原料同士の焼結が進行して安定的な反応を維持することができず好ましくない。

【００３５】

一方、前記処理温度が、８００℃未満では、チタン含有原料の酸塩化処理反応速度が低下するため、実用的ではない。

【００３６】

また、前記酸塩化炉１に供給する酸素ガス量は、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に必要な量を供給することが好ましい。同様に、塩素ガス

は、チタン含有原料中に含まれる不純物金属酸化物の塩素化に必要な量の塩素ガスを供給することが好ましい。

【００３７】

前記した温度範囲で、酸素ガス量および塩素ガス量を供給することにより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効率よく酸化チタンに転化することができ、かつ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。

【００３８】

本発明においては、またチタン含有原料の酸塩化同時処理工程は発熱反応を伴うため、酸塩化炉１内の温度が維持される。

【００３９】

酸塩化炉１でアップグレードされた高チタン含有原料は、酸塩化炉１内に形成された流動層より連続的に抜き出して、四塩化チタン製造用の原料として利用することができる。

【００４０】

前記酸塩化炉１で生成した塩化鉄は、上記温度範囲で揮発して、酸塩化炉１の下流側に接続された酸化焙焼炉２に移行する。その後、酸化焙焼炉２では、４００～１０００℃の条件下で移行した塩化鉄と底部から供給した酸素ガスを反応させることが好ましい。

【００４１】

なお、酸化焙焼炉２に供給する酸素は、塩化鉄を酸化鉄に転化させるに充分な酸素ガスを供給することが好ましい。

【００４２】

酸化焙焼炉２から排出された酸素ガスを含む塩素ガスは、回収し、再び酸塩化炉１に供給することができる。

【００４３】

本発明は、前記した条件で反応を進行させることにより、効率よく、酸化鉄および塩素ガスを生成させることができる。

【００４４】

生成した塩素ガスは、酸塩化同時処理に再利用することができる。また、酸化鉄も適宜回収して、鉄鋼や磁性材料の原料等、公知の分野にて再利用に供することが可能である。

【００４５】

第２実施形態

図２は、本発明の他の実施形態を示す。チタン含有原料を酸塩化炉１に供給すると共に、酸塩化炉１の底部より塩素ガスと酸素ガスを同時に供給することは第１実施形態と同様であるが、当該実施態様における酸素ガス量は、チタン含有原料の塩素化により生成する不純物金属塩化物を続いて酸化処理するために十分な酸素ガスと、チタン含有原料の予備酸化に必要な酸素ガス量の合計量であることを好ましい態様とするものである。

【００４６】

図２においては、不純物金属酸化物の捕集器としてサイクロン３を使用した場合の装置構成に係る好ましい態様を表している。

【００４７】

更に、酸塩化炉１で生成した塩化鉄を含む不純物金属塩化物ガスと過剰の酸素ガスとを酸塩化炉１の下流に配置したサイクロン３に至る配管の途中で酸化焙焼させることにより、前記不純物金属塩化物を不純物金属酸化物に転化させることを好ましい態様とするものである。

【００４８】

その結果、図３に示した従来例のような酸化焙焼炉２の設置は不要となり、構造や稼動の平易なサイクロン３を配置するだけで済む。

【００４９】

酸塩化炉１にチタン含有原料を供給し、亜酸化チタンの酸化処理と塩化鉄の生成、その後の揮発除去により酸化チタン品位が高められた高チタン含有原料を製造することができる。

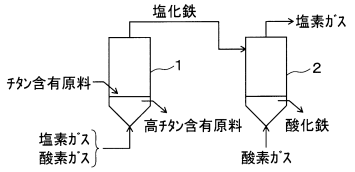
【００５０】
また、図１に示した実施態様の酸化焙焼炉２を別途配置することは必要なく、チタン含有原料の酸化鉄を効率よく、分離除去することができるものである。
【００５１】
前記反応で副生した塩素ガスおよび余分な酸素ガスは、本発明にかかる選択塩素化（酸塩化同時処理）の塩素化剤および予備酸化の酸化剤として使用することができるものである。
【００５２】
なお、前記した酸化焙焼反応で副生した酸化鉄は、例えば磁性材として利用することができるが、塗料としても利用することができる。
【００５３】
本発明において、前記した酸塩化同時処理で反応しなかったチタン含有原料は、上記酸塩化炉１に戻すことにより、不純物金属塩化物の反応率を効果的に高めることができる。
【００５４】
本発明は、前記したような処理を行なうことにより、金属鉄以外の不純物金属元素も効率よく回収することができる。
【００５５】
チタン含有原料の酸塩化同時処理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含有原料は、原料中の酸化チタン品位が、元のチタン含有原料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の原料として好適に利用することができる。
【００５６】
以上述べた方法に従うことにより、本発明は、酸化チタン品位の低いチタン含有原料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焙焼あるいは還元処理することにより、有価物として回収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】
【００５７】
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）
３）塩素ガス（純度９９．９９％、形態：液化ボンベガス）
２．酸塩化同時処理条件
１）温度：６００～１２００℃
２）雰囲気：塩素および酸素
３．酸化焙焼条件
１）温度：４００～１０００℃
２）雰囲気：酸化性雰囲気（酸素）
【００５８】
［実施例１］
図１に示したフローに沿って、上記条件の下に、チタンスラグの酸塩化同時処理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。
【００５９】
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。

【００６０】
更には、選択塩素化の際の亜酸化チタンの塩素化によるチタンロスも０．５％に留まり、実用上、支障のないレベルにあった。
【００６１】
［実施例２］
図２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酸塩化同時処理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は、格段に改善されていたことが確認された。
【００６２】
また、図１の装置フローの場合に比べて、設備構成が単純なため、原料処理コストが図１の場合に比べて５％削減された。
【００６３】
［比較例１］
実施例１において、チタンスラグの酸塩化同時処理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。高品位処理後の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、亜酸化チタンの塩素化によるチタンロスは、１０％となり実施例１よりも悪化した。
【００６４】
また、酸塩化同時処理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。
【００６５】
【表１】

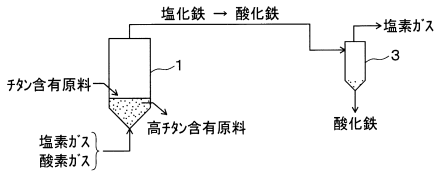
	TiO_2	Ti_3O_5	FeO	Fe_2O_3	Tiロス
チタン含有原料	３７ｗｔ％	５０ｗｔ％	５ｗｔ％	３ｗｔ％	－
実施例１	９５ｗｔ％	０ｗｔ％	０ｗｔ％	０ｗｔ％	０．５％
比較例１	９５ｗｔ％	０ｗｔ％	０ｗｔ％	０ｗｔ％	１０％

【産業上の利用可能性】
【００６６】
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。
【符号の説明】
【００６７】
１…酸塩化炉
２…酸化焙焼炉
３…サイクロン
４…予備酸化炉
５…選択塩化炉

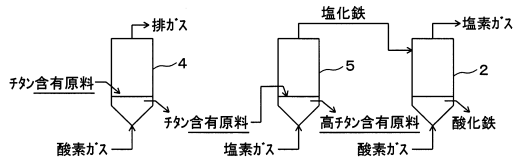
【図１】


塩化鉄
塩素ｶﾞｽ
1
2
ﾁﾀﾝ含有原料
高ﾁﾀﾝ含有原料
酸化鉄
塩素ｶﾞｽ
酸素ｶﾞｽ
酸素ｶﾞｽ

【図２】


塩化鉄 → 酸化鉄
塩素ｶﾞｽ
1
3
ﾁﾀﾝ含有原料
高ﾁﾀﾝ含有原料
酸化鉄
塩素ｶﾞｽ
酸素ｶﾞｽ

【図３】


排ｶﾞｽ
塩化鉄
塩素ｶﾞｽ
4
5
2
ﾁﾀﾝ含有原料
ﾁﾀﾝ含有原料
高ﾁﾀﾝ含有原料
酸化鉄
酸素ｶﾞｽ
塩素ｶﾞｽ
酸素ｶﾞｽ

フロントページの続き

(56)参考文献　特開昭５３－０８２６１３（ＪＰ，Ａ）
特開昭４９－１２３９１８（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－０８３２９７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０１Ｇ　２３／０４