

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4133863号  
(P4133863)

(45) 発行日 平成20年8月13日 (2008. 8. 13)

(24) 登録日 平成20年6月6日 (2008. 6. 6)

|                         |                |
|-------------------------|----------------|
| (51) Int. Cl.           | F I            |
| CO 1 G 23/02 (2006. 01) | CO 1 G 23/02 D |
| CO 1 G 27/04 (2006. 01) | CO 1 G 27/04   |
| CO 1 G 35/02 (2006. 01) | CO 1 G 35/02   |

請求項の数 3 (全 9 頁)

|           |                               |           |                                                |
|-----------|-------------------------------|-----------|------------------------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2004-46098 (P2004-46098)    | (73) 特許権者 | 390007227<br>東邦チタニウム株式会社<br>神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目3番5号 |
| (22) 出願日  | 平成16年2月23日 (2004. 2. 23)      | (74) 代理人  | 100096884<br>弁理士 末成 幹生                         |
| (65) 公開番号 | 特開2005-231975 (P2005-231975A) | (72) 発明者  | 深澤 英一<br>神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 東邦<br>チタニウム株式会社内     |
| (43) 公開日  | 平成17年9月2日 (2005. 9. 2)        | (72) 発明者  | 荒井 文人<br>神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 東邦<br>チタニウム株式会社内     |
| 審査請求日     | 平成17年1月19日 (2005. 1. 19)      | (72) 発明者  | 山本 仁<br>神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 東邦<br>チタニウム株式会社内      |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属塩化物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

塩化炉の内部において金属含有原料を塩素ガスで塩素化することにより金属塩化物を生成し、この塩化炉に設けられた排出流路から、前記金属塩化物を含むガスを前記塩化炉から排出する金属塩化物の製造方法において、

前記排出流路の付着物により形成された絞り部からなる圧力調整部によって、前記塩化炉内の圧力を調整することを特徴とする金属塩化物の製造方法。

【請求項 2】

前記圧力調整部には、前記絞り部の内面に付着した付着物を除去する掻き取り手段が備えられ、この掻き取り手段により、前記圧力調整部に設けられた前記排出流路の流路を絞る前記付着物の内径を調整することで前記塩化炉内の圧力を加圧状態に維持することを特徴とする請求項 1 に記載の金属塩化物の製造方法。

【請求項 3】

前記絞り部に対応する塩化炉外周部に冷却手段を設け、上記絞り部への付着物の析出量を増大させることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の金属塩化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、塩化炉内において、高融点金属等を含む金属含有原料を塩素ガスで塩素化することにより金属塩化物を製造する金属塩化物の製造方法に係り、特に、塩化炉内の圧力

10

20

調整技術に関する。

【背景技術】

【0002】

金属塩化物である四塩化チタンは、スポンジチタンや酸化チタンの原料に用いられているのみならず電子材料素材の原料としても幅広く用いられている。四塩化チタンは、炭素質還元剤の存在下において、チタン鉱石と塩素ガスを高温で反応させることで生成され、この反応は耐火物で内張りした塩化炉内で製造される。

【0003】

塩化炉内部には、チタン鉱石とコークスが塩化炉底部から供給される塩素ガスによって流動状態に保持される。塩化炉内に供給された塩素ガスは、高温にあるチタン鉱石と反応して四塩化チタンガスを生成する。

10

【0004】

この際、チタン鉱石中に含まれる不純物成分も一緒に塩素化されて四塩化チタンガスと共に冷却工程に導かれる。冷却工程に導かれた四塩化チタンガスに伴う不純物ガスは冷却されて凝縮分離される。冷却工程で不純物塩化物を分離除去した四塩化チタンガスは、更に冷却されて液状四塩化チタンとして回収される。

【0005】

上記のようにして製造される四塩化チタンの生産性は、塩化炉に供給される塩素ガスの流量で決定され、その塩素ガスの流量に比例して向上する。しかしながら、塩素ガス流量が増加すると塩化炉内に流動状態に保持された鉱石やコークスの飛散量が増加するため歩留まりが低下する。そこで、塩素ガスの供給量に上限を設定したり、あるいは塩化炉を加圧することにより塩素ガスや生成物ガスの流速を下げて原料の飛散ロスを抑制する対策が講じられている。

20

【0006】

上記したような塩化炉を加圧することで原料の飛散ロスを抑制しつつ、生産性を高める場合には、前記排出ガス流路に絞り弁を介装させることにより従来は行われてきた。この場合には、絞り弁の内面に前記した鉱石やコークス等の固形分、あるいは不純物塩化物の析出するため弁機能が低下する虞があった。

【0007】

一方、炉内に流動層を形成する他の技術として、流動床式焼却炉が知られている。しかしながら、この場合も同様に、圧力調整弁は、焼却炉から排出されるガスのなかに含まれる粉塵等を除去した後の下流側に設けられている（たとえば、特許文献1および特許文献2参照）。

30

【0008】

【特許文献1】特開平11-022943号（第3項および第4項、図1）

【特許文献2】特開平09-042640号（第3項および第4項、図3）

【0009】

上記のように不純物分離工程よりも下流側の部位や配管に絞り部を設ける場合には、塩化炉だけではなく、塩化炉から圧力調整弁に至る間に設けられた配管や不純物分離工程も加圧されるため、耐圧設備コストも嵩む要因になっていた。また、ガス漏れの危険が潜在するために、安全確保の見地からも改善が求められていた。

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

したがって、本発明は、塩化炉への圧力の印加および調整を効率的かつ安全に行うことができ、かつ製造コストの低減を図ることができる金属塩化物の製造方法を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の金属塩化物の製造方法は、塩化炉の内部において金属含有原料を塩素ガスで塩

50

素化することにより金属塩化物を生成し、この塩化炉に設けられた排出流路から、金属塩化物を含むガスを塩化炉から排出する金属塩化物の製造方法において、排出流路への付着物により形成された絞り部からなる圧力調整部によって塩化炉内の圧力を調整することを特徴としている。

【0012】

ここで、排出流路とは、塩化炉直上に設けた排出口のみならず、この排出口から冷却系に導くためのガス道を意味する場合もある。

【0013】

本発明の金属塩化物の製造方法に使用される製造装置では、塩化炉の排出流路に塩化炉内の圧力を調整する圧力調整部を設けたので、従来のように塩化炉の下流側の配管や不純物分離系等の部位に過度な圧力が印加されることを回避することができる。

10

【0014】

これにより塩化炉への圧力の印加および調整を容易かつ効率的に行うことができる。また圧力調整部より下流側の上記配管や不純物分離系等の設備を耐圧構造にする必要がないので、設備コストや維持コストが削減され、したがって製造コストの低減を図ることができる。

【0015】

さらに、従来の設備に比べて加圧される部位が少なくなるために、必然的にガス漏れの発生する箇所を最小限に抑えることができ、したがって、塩化炉への圧力の印加および調整を安全に行うことができる。

20

【0016】

具体的には、圧力調整部は、排出流路を絞る絞り部と、この絞り部の内面に析出した付着物を除去する掻取り装置とを備えている。

【0017】

上記態様では、圧力調整部に用いる絞り部の内径を適宜選択することにより、金属塩化物の所望の生産量に対応した圧力値およびその近傍の値となるように塩化炉内の圧力設定することができる。

【0018】

また、絞り部の内面にはチタン鉱石中の不純物金属塩化物や鉱石粉あるいはコークス粉等が付着成長する傾向にあるが、掻取り装置を作動させてこれらの析出物を効果的に掻取ることができる。

30

【0019】

掻取り装置は、絞り部内面に付着する不純物塩化物や固形粒子等の付着物を除去する機能を備えているのが好適である。たとえば、絞り部の内側に付着した付着物を除去する掻取りビットを装着しておくことが好ましい。

【0020】

掻取りビットは、着脱容易な構造にしておくことが好ましい。外径の異なるビットを適宜交換することで所望の塩化炉の圧力に対応した開口部を有する絞り部を維持することができる。

【0021】

圧力調整部の掻取りビットの内部には、金属塩化物からなるガスを塩化炉から排出するガス流路が設けられているのが好ましい。これにより、掻取りビットが絞り部の内側を移動している間に掻取りビットの内部のガス流路からガスが排出されるので、掻き取り中の塩化炉内の圧力上昇を防止することができる。

40

【0022】

掻取りビットの材質は、高温の金属塩化物ガスに対して耐熱性を有するものを用いるのが好ましい。たとえば、セラミックス材料あるいは耐熱鋼で構成することが好ましく、その表面にはセラミックス材料からなる被覆層を装着しておいても良い。

【0023】

金属含有原料としては、チタン、タンタル、あるいはハフニウムからなる鉱石あるいは

50

酸化物等がある。

【0024】

本発明に係る金属塩化物の製造方法は、塩化炉の内部において金属含有原料を塩素ガスにより塩素化することにより金属塩化物を生成し、この塩化炉に設けられた排出流路から、金属塩化物を含むガスを塩化炉から排出する製造方法であって、排出流路の付着物により形成された絞り部からなる圧力調整部によって、塩化炉内の圧力を調整することを特徴としている。

【0025】

この場合、圧力調整部に設けられた排出流路を絞る付着物の内径を調整することにより、塩化炉内の圧力を加圧状態に維持することがきる。また、付着物により形成された絞り部の内面を掻取り装置に設けられた掻取りピットを摺動させることにより、付着物により形成された絞り部の内側に付着した付着物を除去してもよい。

10

【0026】

上記のような本発明に係る金属塩化物の製造方法においても上記製造装置と同様な作用・効果が得られる。

【発明の効果】

【0027】

本発明の金属塩化物の製造方法およびその方法において用いる製造装置によれば、塩化炉の排出流路に塩化炉内の圧力を調整する圧力調整部を設けることで塩化炉内を限定的に加圧できるので従来のように塩化炉の下流側の配管や不純物分離系等の部位に大きな圧力が印加されることを防止することができる等の効果が得られる。

20

【0028】

また、従来の設備に比べて加圧される部位が少なくなるために、必然的にガス漏れの発生する箇所を最小限に抑えることができる等の効果が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

(1) 実施形態の構成

以下、本発明の一実施形態について図面を参照して説明する。図1は、本発明の一実施形態に係る四塩化チタン（金属塩化物）の製造方法に用いる塩化炉10の概略構成を示す側断面図である。図2は、四塩化チタン製造装置の塩化炉10の頂部に設けられた排出流路11Aの近傍を示す拡大図である。四塩化チタンの製造装置は、チタン鉱石（金属含有原料）を塩素ガスで塩素化することにより四塩化チタンガスを生成する塩化炉10を備えている。塩化炉10の内部は、耐火物でライニングされている。

30

【0030】

塩化炉10の底部には、分散盤10Aが設けられ、その底面には内部に塩素ガスを導入するためのノズル10Bが設けられている。ノズル10Bから導入された塩素ガスは、分散盤10Aを通じて塩化炉10の内部へ分散されて供給される。

【0031】

塩化炉10の頂部には、その内部で生成された四塩化チタンガスおよび不純物ガスを排出するための排出流路11Aを有するガス排出部11が設けられている。

40

【0032】

ガス排出部11の内部には、塩化炉10内の圧力を調整する圧力調整部12が設けられている。圧力調整部12は、ガス排出部11の内側に設けられ、その流路を絞る絞り部13と、この絞り部13の出口側開口部に設けられ、絞り部13の内部に析出した付着物を掻き取る掻取り装置14とから構成されている。また、圧力調整部12には、掻取り装置14を高温のガスから隔離するための格納室（図示略）が設けられている。

【0033】

絞り部13は、塩化炉10で生成された四塩化チタンガスによる腐食やチタン鉱石やコ

50

ークス等の微粉等による磨耗に対して耐久性を有する材料で構成することが好ましい。たとえば、アルミナやシリカ等のセラミックス材料により構成するのが好適である。絞り部13の内径は、塩化炉10内の圧力が、四塩化チタンの生産量に対応した値およびその近傍の値となるように適宜決定することができる。

#### 【0034】

掻取り装置14は、たとえば駆動機構（図示略）によって、絞り部13の出口側開口部に対して接近離間可能となるように設けられている。掻取り装置14は、棒部15と、この棒部15に一体的に設けられ、棒部15よりも大きな断面積を有する掻取りビット16とから構成されている。掻取り装置14は、耐熱鋼で構成し、その表面にセラミックス材料等からなる被覆層（図示略）を形成しておくことが好ましい。このような被覆層を形成しておくことにより、高温の四塩化チタンガスによる腐食作用で掻取り装置14が損耗損失することを抑制することができる。

10

#### 【0035】

掻取りビット16は、掻取り作動時以外は上記格納室に保持されており、高温の四塩化チタンガスや鉍石あるいはコークスの磨耗から回避されるように稼動される。また、格納室には、塩化炉10と大気側のそれぞれに遮蔽弁を設けておくことが好ましい。

#### 【0036】

このような装置構成とすることで、塩化炉10の加圧運転時とは独立して、掻取りビット16の整備あるいは、外径の異なる掻取りビットを適宜交換することができる。掻取りビットの外径を変更することで、上記絞り部13の内径を変更することができ、その結果、塩化炉10内の運転圧力を変更することができる。

20

#### 【0037】

掻取りビット16の内部には、図2に示すようにガス流路17を設けておくことが好ましい。ガス流路17は、掻取りビット16の下面に入口17Aが形成され、掻取りビット16の側部における上端近傍に出口17Bが形成されている。これにより、掻取り装置14が絞り部13の内側を移動している間に塩化炉10内で圧力上昇が生じるのを防止することができる。

#### 【0038】

さらに、付着物と接する掻取りビット16の外周部は、セラミックスあるいは超硬工具鋼で構成してもよい。これにより、絞り部13の内側において掻取り装置14の摺動操作を円滑に行うことができる。

30

#### 【0039】

##### （2）実施形態の動作

上記のような構成を有する四塩化チタンの製造装置の塩化炉10では、その内部に形成された流動層内に供給口10Cからチタン鉍石およびコークスからなる原料を供給するとともに、塩化炉10の底部のノズル10Bから分散盤10Aを通じて流動層内に供給される。流動層中のチタン鉍石は、塩素ガスによって塩素化され四塩化チタンガスが生成される。

#### 【0040】

ここで、塩化炉10の運転を継続していると、絞り部13の内面に鉍石中の不純物塩化物あるいは鉍石やコークス等の固形分が析出成長する。このような状況が継続すると塩化炉10内の圧力が設定値に比べて上昇するため好ましくない。

40

#### 【0041】

この際には、格納室に保持された掻取りビット16を駆動機構で作動させることにより、絞り部13の内面で移動させ、そこに析出した付着物を掻取ることができる。

#### 【0042】

塩化炉10に供給する塩素ガスが工程の変動により増減する場合がある。このような場合には、ガス流量に応じた径を有する掻取りビット16を選択して装着することにより塩化炉10を所定の圧力に維持できる。

#### 【0043】

50

なお、塩化炉 10 に供給するガス流量が減少する場合を想定すると、絞り部 13 に対応した外周部に冷却装置を装着しておいてもよい。このような冷却装置で適宜冷却することにより、絞り部 13 の内面に析出する付着量を増加させ、塩化炉 10 内の圧力を維持させることができる。

#### 【0044】

上記のような掻取り装置 14 による付着物の除去を適当な頻度で定期的に行う場合、たとえば掻取り装置 14 を 1 回だけ絞り部 13 の内部を通過させるだけで付着物を充分に取り除くことができ、これにより、塩化炉 10 で生成された四塩化チタンガスを安定して系外に排出することができる。

#### 【0045】

付着物除去の頻度は、塩化炉 10 での生産量に依存し、たとえば、3000～5000 t / 月の四塩化チタンガスを生産する場合には、30～100 回 / 月、1 回 / (5～10 分) 程度行えばよい。ただし、塩化炉 10 内の圧力が上昇する傾向にある場合には、付着物除去の頻度を更に高めることで対応できる。

#### 【0046】

上記のようにして塩化炉 10 で生成された四塩化チタンガスは、塩化炉 10 内を上昇し、その頂部のガス排出部 11 の排出流路 11A に接続された配管 18 を通じて冷却工程に導かれ排出流路 11A から排出された四塩化チタンガスに含まれる不純物を凝縮分離する。次いで、不純物が凝縮分離された四塩化チタンガスは、さらに冷却されて液状の四塩化チタンとして回収される。

#### 【0047】

このような本実施形態の四塩化チタンの製造方法または前記製造方法に用いる製造装置では、塩化炉 10 の排出流路 11A に塩化炉 10 内の圧力を調整する圧力調整部 12 を設けたので、この圧力調整部 12 で塩化炉 10 を加圧した場合、従来のように塩化炉 10 の下流側の配管 18 や不純物分離系等の部位に大きな圧力が印加されることを回避することができる。その結果、従来のような余分な設備コストや維持コストが削減され、四塩化チタン製造コストの低減を図ることができる。

#### 【0048】

また、不純物金属塩化物を塩化炉 10 の排出流路 11A の内面に積極的に凝縮析出させて絞りを入れることで塩化炉 10 内を加圧することができるので、従来のような絞り弁を用いる手法に比べて、簡単な構造を有し、しかも耐久性に優れている。

#### 【0049】

さらに、従来の設備に比べて加圧される部位が少なくなるために、必然的にガス漏れの発生する箇所も最小限に抑えることができ、したがって、塩化炉 10 への圧力の印加および調整を安全に行うことができる。

#### 【0050】

#### (3) 変更例

以上、実施形態を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、種々改変が可能である。

#### 【0051】

たとえば、掻取りビット 16 の外周部にねじ山を設けてスリーブを被せることによって、絞り部 13 の内径を広げることができる。この場合は、塩化炉 10 に供給される塩素ガスの流量が増加する場合に有効である。

#### 【0052】

さらに、上記実施形態では、金属含有原料としてチタン鉱石を用いたが、これに限定されるものではない。たとえば、チタン酸化物を用いてもよい。また、上記実施形態では、本発明を金属塩化物として四塩化チタンを製造する場合に適用したが、金属塩化物として、塩化タンタルや塩化ハフニウムなどの高融点金属の塩化物の製造場合に適用してもよい。この場合、金属含有原料として、タンタルあるいはハフニウムからなる鉱石あるいは酸化物を用いる。

## 【実施例】

## 【0053】

## (実施例)

図1に示すように塩化炉の頂部に、絞り部と掻取りビット装置とから構成される圧力調整部を設け、その圧力調整部の絞り部の大きさを設定して、塩化炉内を $0.05 \pm 0.01$  MPaに加圧し、4600 t／炉・月にて1ヶ月間の操業を行った。その結果、塩化炉内の圧力は、安定して制御することができた。また、塩化炉を操業している間、圧力調整部の掻取り装置に設けられた掻取りビットによって絞り部の内側に付着した付着物の掻き取りを行った。その掻き取りの頻度は、50回／月、1回／5分とした。その結果、圧力調整部において詰まりもなく安定して操業することができた。

10

## 【0054】

## (比較例)

従来のように塩化炉に配管を通じて接続された不純物分離部より下流側に圧力調整バルブを設け、圧力調整バルブにより塩化炉および不純物分離系を加圧して1ヶ月操業を行った。その結果、塩化炉および不純物分離系に閉塞の状況は認められなかったが、冷却設備を加圧に耐え得る構造とするために余分なコストが発生した。

## 【0055】

このような本実施例の結果から判るように、塩化炉の頂部に圧力調整部を設けたので、従来のような余分な設備コストや維持コストをかけることなく、塩化炉への圧力の印加および調整を効率的に行うことができ、これにより製造コストの低減を図ることができることが確認された。

20

## 【産業上の利用可能性】

## 【0056】

本発明の金属塩化物の製造方法により製造された高融点金属の金属塩化物を高融点金属製造用の原料として用いることにより、高純度を有する高融点金属を効率よく製造することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0057】

【図1】本発明の一実施形態に係る四塩化チタンの製造装置に適用される塩化炉の概略構成図である。

30

【図2】図1の塩化炉の頂部の拡大図である。

## 【符号の説明】

## 【0058】

10…塩化炉、11A…排出流路、12…圧力調整部、13…絞り部、14…掻取り装置、16…掻取りビット、17…ガス流路



---

フロントページの続き

審査官 壺内 信吾

- (56)参考文献 特開2004-002168 (JP, A)  
特開2003-073121 (JP, A)  
特開平04-144917 (JP, A)  
特開昭58-156535 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C01G1/00-23/08