

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 2 月 2 日(02.02.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/018441 A1

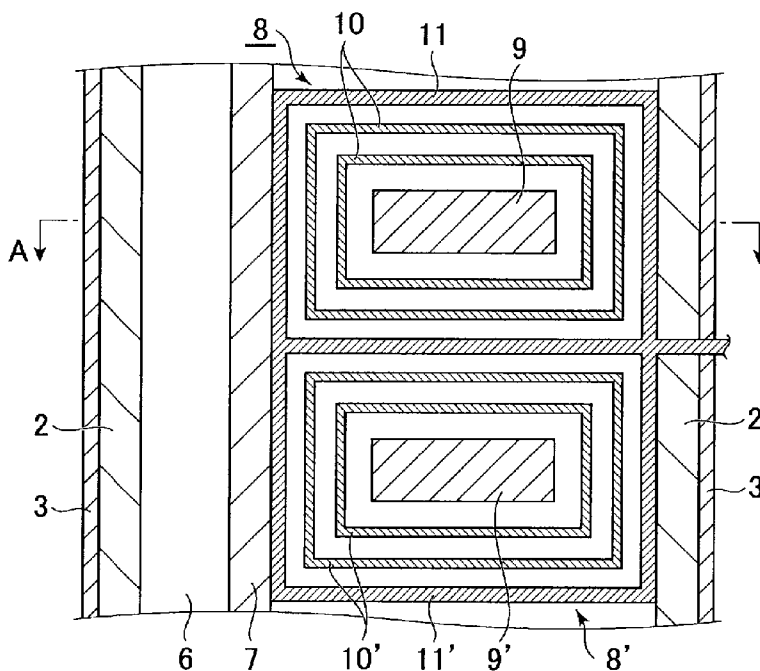
- (51) 国際特許分類:
C25C 7/00 (2006.01) C25C 3/04 (2006.01)
C22B 26/22 (2006.01) C25C 7/02 (2006.01)
C22B 34/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/071985
- (22) 国際出願日: 2016 年 7 月 27 日(27.07.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-148820 2015 年 7 月 28 日(28.07.2015) JP
- (71) 出願人: 東邦チタニウム株式会社(TOHO TITANIUM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2538510 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目 3 番 5 号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 堀川 松秀(HORIKAWA, Matsuhide); 〒2538510 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 Kanagawa (JP). 鈴木 大輔(SUZUKI, Daisuke); 〒2538510 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 Kanagawa (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人 もえぎ特許事務所(MOEGI PATENT OFFICE); 〒1050001 東京都港区虎ノ門二丁目 7 番 7 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: MOLTEN SALT ELECTROLYTIC CELL, METALLIC MAGNESIUM PRODUCTION METHOD USING SAME, AND SPONGE TITANIUM PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 熔融塩電解槽、およびそれを用いた金属マグネシウムの製造方法並びにスポンジチタンの製造方法



(57) Abstract: Provided are a molten salt electrolytic cell, a metallic magnesium production method, and a sponge titanium production method that further improve current efficiency, can improve the production yield of metal per unit volume of the electrolytic cell, and have excellent production efficiency. This molten salt electrolytic cell comprises a metal collection chamber and an electrolytic chamber, and comprises at least two electrolytic cell units in the electrolytic chamber. Each electrolytic cell unit includes a cathode having a prismatic space, a prismatic anode, and at least one rectangular tube-shaped bipolar electrode. The bipolar electrode is disposed in the inner space of the cathode, and the anode is disposed in the inner space of the bipolar electrode, respectively. At least a part of each flat surface forming the outside of the rectangular tube of the bipolar electrode closest to the cathode among the bipolar electrodes faces a flat surface forming the rectangular tube-shaped space of the cathode, at least a part of each flat surface forming the inside of the rectangular tube of the bipolar electrode closest to the anode among the bipolar electrodes respectively faces a flat surface forming the rectangular tube of the anode, and at

least one surface of the cathode is one surface of the cathode of another electrolytic cell unit. Further provided are the metallic magnesium production method using same, and the sponge titanium production method.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2017/018441 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

電流効率をさらに向上させるとともに、電解槽単位体積当たりの金属の生産性を高めることができ、生産効率に優れた熔融塩電解槽、及び金属マグネシウムの製造方法、さらにはスポンジチタンの製造方法を提供する。メタル回収室と電解室とを有し、電解室に 2 以上の電解セル単位を備えてなる熔融塩電解槽で、電解セル単位は角柱形の空間を有する陰極、角柱形の陽極及び少なくとも 1 の角筒形の複極を含み、前記複極は前記陰極の内側空間、また前記陽極は前記複極の内側空間に、それぞれ配置され、前記複極のうち陰極に最も近い複極の角筒外側を形成する各平面は、それぞれ、少なくとも一部が陰極の角柱形の空間を形成する平面と対面し、前記複極のうち陽極に最も近い複極の角筒内側を形成する各平面は、それぞれ、少なくとも一部が陽極の角柱を形成する平面と対面し、前記陰極の少なくとも一面が他の電解セル単位の陰極の一面となる熔融塩電解槽、およびこれを用いた金属マグネシウムの製造方法並びにスポンジチタンの製造方法。

明 細 書

発明の名称：

熔融塩電解槽、およびそれを用いた金属マグネシウムの製造方法並びにスポンジチタンの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、2つ以上の電解セルを備えた熔融塩電解槽、およびそれを用いた金属マグネシウムの製造方法並びにスポンジチタンの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 熔融塩電解槽、特に、塩化マグネシウムから金属マグネシウムを製造する熔融塩電解槽は、クロール法によるスポンジチタンの製造において、還元剤として用いられる金属マグネシウムを再生するために使用されている。すなわち、クロール法によるスポンジチタンは、チタン鉱石を塩素化して四塩化チタンとし、この四塩化チタンをマグネシウムで還元することにより製造されるが、この還元反応で副生される塩化マグネシウムは熔融塩電解により、金属マグネシウムに再生され、還元剤として再利用される。

この種の熔融塩電解槽は、通常、電解室中に、平板状の陽極と陰極、あるいはこの間に、複極（バイポーラ）を設けたもの（例えば、特許文献1，2）が用いられているが、陽極を中心とし、これを取り囲むように複極および陰極を円筒形に配置した円筒多重電極を一つのセルとし、このセルを複数個内装した電解槽（特許文献3）、あるいは前記円筒の電極を角筒形とした角筒多重電極を一つのセルとし、同様に複数個内装した電解槽（特許文献4）が提案されている。

しかし、平板状の電極を設けた電解槽は、電流効率が低く、陰極と内壁材で囲われた空間内で熔融塩電解を行うため、生成金属と内壁材等との反応、および電蝕などによる電解室の内壁材の損傷があり、不純物が生成金属に混入してしまい、生成金属の純度が低くなるという問題点がある。一方、円筒あるいは角筒の多重電極を内装したものは、セルと電解槽壁、あるいはセル

とセルとの間にデッドスペースが生じ、単位体積当たりの金属マグネシウムの生産性に劣る等の問題点がある。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：特開2012-149301号公報
特許文献2：特開2005-171354号公報
特許文献3：特開平11-503794号公報
特許文献4：米国特許公開2013/0032487号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0004] 本発明は、上記問題点を解決するもので、本発明の課題は、電流効率をさらに向上させるとともに、電解槽単位体積当たりの金属の生産性を高めることができ、さらには生産効率に優れた熔融塩電解槽および金属マグネシウムの製造方法、さらには純度の高いマグネシウムを生成することができるものであり、さらにはスポンジチタンの製造方法を提供することである。純度の高いマグネシウムを用いて四塩化チタンを還元することで、より高純度なスポンジチタンを生成することができる。

課題を解決するための手段

- [0005] 上記課題を解決するための手段としての本発明は、次のとおりである。
- 〔1〕電解室に2以上の電解セル単位を備えてなる熔融塩電解槽であって、前記電解セル単位は角柱形の空間を有する陰極、角柱形の陽極及び少なくとも1の角筒形の複極を含み、
- 前記複極は前記陰極の内側空間、また前記陽極は前記複極の内側空間に、それぞれ配置され、
- 前記複極のうち陰極に最も近い複極の角筒外側を形成する各平面は、それぞれ、少なくとも一部が陰極の角柱形の空間を形成する平面と対面し、
- 前記複極のうち陽極に最も近い複極の角筒内側を形成する各平面は、それぞ

れ、少なくとも一部が陽極の角柱を形成する平面と対面し、
前記陰極の少なくとも一面が他の電解セル単位の陰極の一面とする溶融塩電解槽。

[0006]〔2〕メタル回収室とは反対側の陰極面とその陰極面に最も近い複極面との距離、または複極面とその複極面と最も近い複極面との距離、または複極面とその複極面に最も近い陽極面との距離の少なくとも一つが、それぞれに対応するメタル回収室側の陰極面とその陰極面に最も近い複極面との距離、または複極面とその複極面と最も近い複極面との距離、または複極面とその複極面に最も近い陽極面との距離のいずれかよりも短くする上記〔1〕に記載の溶融塩電解槽。

〔3〕電解セル単位の陽極は、当該陽極の中心部からメタル回収室とは反対側の陰極面までの距離と、前記陽極の中心部からメタル回収室側の陰極面までの距離が1：0.5～1：2で配置されている上記〔1〕または〔2〕に記載の溶融塩電解槽。

〔4〕陽極の水平方向の断面が、長辺と短辺の比で、1：1～20：1である上記〔1〕～〔3〕のいずれかに1つに記載の溶融塩電解槽。

〔5〕上記〔1〕～〔4〕のいずれかに1つに記載の溶融塩電解槽を用い、塩化マグネシウムを溶融電解して金属マグネシウムを製造する方法。

〔6〕上記〔5〕に記載の方法で得られた金属マグネシウムを用いて、四塩化チタンを還元してスポンジチタンを製造する方法。

発明の効果

[0007] 本発明の溶融塩電解槽は、電流効率が向上するために金属の生産コストを大幅に低減でき、また単位体積当たりの金属生産性が高くなるため、電解槽をコンパクトにすることができるとともに、低コストで、効率よく、金属マグネシウム、延いてはスポンジチタンを生産できるという効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1は、本発明の一実施態様の溶融塩電解槽について、水平方向の断面を示した説明図である。

[図2]図2は、本発明の一実施態様の熔融塩電解槽について、垂直方向の断面を示した説明図である。

[図3]図3は、図1の他の態様を示した説明図である。

[図4]図4は、比較例として用いた同心円状の電解セルを設置した熔融塩電解槽について、水平方向の断面を示した説明図である。

[図5]図5は、比較例として用いた平板状の電極を設置した熔融塩電解槽について、水平方向の断面を示した説明図である。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明における熔融塩電解槽は、電解を行う電解室と電解で得られた金属を回収するメタル回収室を有し、メタル回収室と電解室の間に開口を有する隔壁を有する。そして、電解室には2以上の電解セル単位が設けられている。電解セル単位は、中央近傍に角柱形の陽極、この陽極を囲うように、角筒形の少なくとも1つの複極（バイポーラ）および陰極が配置され、前記複極および陰極により囲われる空間は角柱形であり、陰極の少なくとも一面が、少なくとも隣接する1つ以上の他の電解セルの陰極の一面になっている。これにより、電解セルの陰極板の両面が電解に使用可能になり、限られた空間を有効に活用することができる。さらに陰極板で囲われた空間内で熔融塩電解を行うため、生成金属と内壁材、隔壁材等との反応、および電蝕などによる電解室の内壁材の損傷が抑制でき、熔融塩電解槽の寿命を長くすることができる。さらに生成金属の純度を向上させることができる。さらに、各電解セル単位の陰極が導通するため、陰極への結線を単純化することもできる。

[0010] 本発明の電極は、水平断面形状が、正方形、長方形、または多角形で、三次元形状では、陽極においては、立方体、直方体または多角柱、複極および陰極においては、これらの筒状のものである。水平断面形状が正方形、長方形のものが、組み立てが容易で、加工コストが少なく済むため、好ましい。長方形のものが、電流効率が高く、電解面積を大きくすることができ、より好ましい。

なお、これらの電極は角部に面取り部を設けても良い。

また、2以上の電解セル単位は、メタル回収室の方向に沿うように配列することが、金属の効率的な回収のため好ましい。

[0011] 本発明において、陽極は、水平断面で見た場合、複極または陰極で囲われた空間の中心近傍に配置されている。好ましくは、この陽極は、陰極で囲われた空間の中心よりは、メタル回収室とは反対側（以下、「電解槽後壁部側」ともいう）にずらした位置となるように配置することが好ましい。これにより、電解槽後壁部側の電極の極間がメタル回収室側の電極の極間よりも短くなり、極間の短い側の電極の電流密度があがり、電解浴の電気分解反応が活発に行われるようになる。電気分解が活発に行われることにより発生する大量のガスおよび金属は、電解浴よりも比重が軽いため、極間をメタル回収室側の極間よりも勢いよく上昇し、メタル回収室へ流れ込む。すると、見かけの密度差が生まれ、熔融塩電解槽内では、反時計回りに回るような速い浴流が発生する。速い浴流を発生させることで、電解室で発生した金属を速やかにメタル回収室へ移動させ、金属の滞留を防ぐことができ、また、電極間から発生した塩素との再反応を防止する（電解浴の制御）こともできる。

[0012] この場合、メタル回収室とは反対側、すなわち電解槽後壁側の陰極面とその陰極面に最も近い複極面との距離、または複極面とその複極面と最も近い複極面との距離、または複極面とその複極面に最も近い陽極面との距離の少なくとも一つが、それぞれに対応するメタル室側の陰極面とその陰極に最も近い複極面との距離、または複極面とその複極面と最も近い複極面との距離、または複極面とその複極面に最も近い陽極面との距離よりも短くなるように配置することで、電解室中の浴の流れが改善され、電気分解後、極間でのガスと金属の再反応が抑制され、電流効率を向上することができるためより好ましい。

これは、陽極または複極のいずれか一方、または両方を電解槽後壁側に寄せるか、電解槽後壁側の複極面または陰極面のいずれか一方、または両方を厚くすることにより、それぞれの電極間の距離を短くする方法等により行うことができる。

この場合、特に、電解槽後壁部側の陰極面とその陰極面に最も近い複極面の距離を、メタル回収室側の陰極面とその陰極面に最も近い複極面の距離よりも短くすることがより好ましい。さらに、電解セル単位の陽極は、その陽極の中心部から電解槽後壁部側の陰極面までとメタル回収室側の陰極面までの距離を $1 : 0.5 \sim 1 : 2$ で配置することが好ましく、 $1 : 0.5 \sim 1 : 1.8$ がより好ましく、 $1 : 0.5 \sim 1 : 1.5$ がさらに好ましい。

なお、陽極は、材質として、グラファイトが好ましく、その大きさは、電解槽後壁部側とメタル回収室側方向（電解槽縦方向）の長辺が電解セル単位の $40 \sim 90\%$ 、それとは平面上で直角方向（電解槽横方向）の短辺が前記長辺の $10 \sim 100\%$ であり、陽極の水平方向の断面の長辺と短辺の比が $1 : 1 \sim 10 : 1$ 、高さは電解浴高さの $20 \sim 70\%$ とし、陰極の上端は電解浴面よりも下部に配置することが好ましい。

[0013] 本発明における陰極は、陽極を囲うように配置されるが、陽極の一部を囲むことで十分であり、メタル回収室と電解室の間の隔壁の貫通部より下部の陽極を囲むようにすることが好ましい。

この陰極の材質は、鉄やグラファイトが好ましく、鉄がより好ましい。鉄を用いる場合、一枚の板から製造しても良いが、熱膨張を考慮し、複数枚の板を組合せて製造しても良い。

陰極の片側は電解槽後壁部に、その反対側は、隔壁に設置することが好ましい。

この陰極の縦方向（電解槽縦方向と同じ方向）および横方向（電解槽横方向と同じ方向）の大きさが電解セル単位の大きさを決めるが、縦方向は電解槽後壁部と隔壁の間の距離と同じ距離にし、横方向は縦方向の $10 \sim 100\%$ 、深さ方向は下端が陽極の下端と同じ、または陽極の下端よりも上部になり、上端は浴面から突出しない高さにすることが好ましい。また、陰極の厚さは、電解浴の流れをより良くするためには、より薄いほうが好ましいが、強度を保つ必要から $3 \sim 10 \text{ cm}$ とすることが好ましい。

[0014] 本発明における複極（バイポーラ）は、上記陽極と陰極の間に、陽極を囲

うように配置されるが、陽極の一部を囲むことができれば十分である。また、複極の高さは、熔融塩が複極の上部を乗り越えて行くことができることが好ましく、上記陰極の上端よりも高く、天井蓋の下面よりも低い方が好ましい。

この複極は少なくとも1つ装入され、複極が2つ装入されていることが好ましく、複極が3つ以上装入されていることがより好ましい。

この複極の材質はグラファイトが好ましく、一枚の板から製造しても良いが、熱膨張を考慮し、複数枚の板を組合せて製造しても良い。複極の片面にスチールライナー加工を施しても良い。

この複極は装入する枚数により、その厚さは異なり、陽極とその陽極に最も近い複極間、および複極とその複極に最も近い複極間、複極とその複極に最も近い陰極間が、電解セル単位の前方向で等間隔になるようにすることが好ましい。なお、複極の厚さは、3～10cmとすることが好ましい。

[0015] 本発明における内壁および隔壁の材質は、生成金属と反応しにくく、且つ熔融塩と反応しなく、塩素からの耐腐食性が高いものが好ましい。従来熔融塩電解槽の内壁に使用されている材質であれば何でも良い。具体的には、90%以上が Al_2O_3 で構成されている煉瓦、90%以上が SiO_2 で構成されている煉瓦、90%以上が Si_3N_4 で構成されている煉瓦、90%以上が MgO で構成されている煉瓦、90%以上が Al_2O_3 および SiO_2 で構成されている煉瓦、90%以上が Al_2O_3 および SiO_2 および Si_3N_4 および MgO のいずれか複数の組合せで構成されている煉瓦などが好ましい。より好ましくは、90%以上が Al_2O_3 で構成されている煉瓦、90%以上が Al_2O_3 および SiO_2 で構成されている煉瓦、95%以上が Al_2O_3 で構成されている煉瓦、90%以上が Si_3N_4 で構成されている煉瓦、95%以上が Al_2O_3 および SiO_2 で構成されている煉瓦などが好ましい。さらに好ましくは、90%以上が Al_2O_3 で構成されている煉瓦、特に95%以上が Al_2O_3 で構成されている煉瓦、95%以上が Al_2O_3 および SiO_2 で構成されている煉瓦がさらに好ましい。

[0016] 煉瓦を構成する成分は、JIS M 8856 : 1998に準じて測定したものとする。

[0017] 本発明の熔融塩電解槽の一実施態様を、図1～図3を参照して説明する。

図1は熔融塩電解槽の水平方向の断面を示した説明図、図2は図1のA-A'における垂直方向の断面を示した説明図、図3は図1の他の実施態様を示した説明図である。

図2に示したように、熔融塩電解槽1本体は、耐火レンガからなる内壁2と断熱レンガからなる外壁3で構成され、上部は天井蓋4で覆われている。この熔融塩電解槽1は、電解を行う電解室5と電解で得られた金属を回収するメタル回収室6を有し、電解室5とメタル回収室6との間に隔壁7が設けられている。

電解室5には、図1に示すように、メタル回収室6と平行方向に、複数（図1では2つ）の電解セル単位8、8'が配置され、電解セル単位8、8'には、中央近傍に角柱形の陽極9、9'が、この陽極9、9'を囲うように、複数の（図1では2つ）角筒形の複極10、10'および一つの陰極11、11'が配置され、複極10、10'および陰極11、11'により囲われた空間は角柱形となっている。

そして、陰極11、11'は、その一面が隣接する電解セルの陰極の一面を担い、各電解セルの陰極は導通している。

[0018] 一方、図2に示すように、電解室5とメタル回収室6の間に設けられた隔壁7には、その上部であって、電解液表面より下部に、両室を連通させる貫通孔12が設けられ、また、この隔壁7の下端は、熔融塩電解槽1の底部の開口を持った煉瓦の上に固定することが好ましく、電解室5とメタル回収室6とを連通させる開口部13が設けられている。

陽極9は電解室5の天井蓋4を貫通して天井蓋上に突出し、陰極11はその上端が隔壁7の貫通孔12の下側と同レベルかそれ以下になるように配置される。複極10は、その上端が、貫通孔12の上側、操作中の電解浴が複極を乗り越えることができる高さになるように配置されている。なお、陽極9、複極10および陰極11の下端は、電解室5とメタル回収室6とを連通

させる開口部 13 の上端よりは、上方になるように配置されている。

なお、陽極および陰極対は図示されていない直流電源に接続されている。

また、図 3 は、熔融塩電解槽の他の実施態様で、陽極 9、9' および複極 10、10' を陰極 11、11' で囲われた空間の中心よりは、電解槽後壁部側寄りにずらして配置したものである。

[0019] 本発明の熔融塩電解槽で製造される金属は、熔融塩電解ができるものであれば特に制限がないが、金属マグネシウム、金属アルミニウム、金属カルシウムまたは、金属亜鉛が好ましく、特に、金属マグネシウムが好ましい。

次に、本発明の熔融塩電解槽 1 を用いて、熔融塩電解により金属マグネシウムを製造する一実施態様について説明する。

図 2 において、熔融塩電解槽 1 では、図示されていない原料供給口から、加熱熔融された塩化マグネシウムが装入され、電解浴面は隔壁 7 の貫通孔 12 よりも上になるように保持されている。

操業中は、陽極 9 から複極 10 を介して陰極 11 へ電解電流が流れ、極間で塩化マグネシウムが電気分解され、金属マグネシウムが生成するとともに、塩素ガスが発生する。塩素ガスは、電解浴中を上昇するため、電解浴に循環流を発生させる。この循環流により、陰極で生成した金属マグネシウムは、隔壁 7 の貫通孔 12 を通って、メタル回収室 6 へ運ばれ、電解浴との比重差により、メタル回収室 6 の表面に集まり、図示されていない金属回収口より回収され、金属マグネシウムが製造される。

一方、発生した塩素ガスは、電解室 5 の上部空間に集まり、図示されていない塩素回収口より回収される。

[0020] 本発明の熔融塩電解槽を用いて得られる金属マグネシウムはスポンジチタンの製造工程の一つである還元工程で四塩化チタンを還元することに使用できる。また、純度の高いマグネシウムを用いて四塩化チタンを還元することで、より高純度なスポンジチタンを生成することができる。

すなわち、スポンジチタンの製造工程においては、チタン鉱石を塩素化して四塩化チタンを製造する工程、該四塩化チタンをマグネシウムで還元して

、スポンジチタンを製造する工程、更には、前記スポンジチタンを破碎整粒して、製品スポンジチタンを製造する工程、および四塩化チタンのマグネシウム還元で副生された塩化マグネシウムを熔融塩電解して金属マグネシウムと塩素ガスを副生する工程を含んでいる（例えば、Journal of MMIJ Vol. 123, P693 - 697 (2007)「東邦チタニウム（株）における金属チタンの製造」を参照）。

この熔融電解工程に、本発明の熔融塩電解槽を組み込むことにより、低コストで、効率よくスポンジチタンを生産できる。

実施例

[0021] 以下、本発明の内容を実施例および比較例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。以下の実施例、比較例においては、電流効率により生産コストを評価した。なお、電流効率は、通電した電流がどれくらい電気分解に使用されたかを判断する指標として用いられ、この電流効率が高いほど、生産コストが低減することを意味している。

電流効率は、次の計算式で計算できる。

（電流効率）＝（電解槽から回収した金属マグネシウム質量）／（理論生成金属マグネシウム質量）

ここで、電解槽から回収した金属マグネシウム質量とは、図2のメタル回収室上部から回収した金属マグネシウムの質量（以下、「実際の生産量」という）を意味し、理論生成金属マグネシウム質量とは、通電した電流が損失なく、塩化マグネシウムの電気分解に使用されたときに生成する金属マグネシウムの質量（以下、「理論生産量」という）を意味する。

実施例の金属マグネシウムの測定は、電解槽を構成する内壁が Al_2O_3 含有率95%以上の煉瓦からなるものを用いて行った。なお、本発明の煉瓦は、 Al_2O_3 含有率95%以上の煉瓦に特に限定されるものではない。

[0022] （実施例1）

図2に示す電解室 2 m^3 、メタル回収室 0.5 m^3 の熔融塩電解槽に、図1で

示したように、2つの電解セル単位を設置して、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 NaCl 、 MgF_2 がそれぞれ質量比で20%、30%、49%、1%からなる熔融塩2900kgを装入した。これに金属マグネシウムの生産量に対応した塩化マグネシウムを適宜投入し、平均電流密度が 0.48 A/cm^2 になるように設定して、熔融塩電解を行った。この場合の通電量は16.0kAのため、理論生産量は 21.8 kg/h であるが、実際の生産量は 18.5 kg/h であった。したがって、熔融塩電解槽の電流効率を85%であった。その際の電解室の単位体積あたりの生産量は $9.3 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{h}$ であった。

[0023] (実施例2)

図3に示すように、陽極及び複極の中心位置を、電解槽後壁部側に5mmずらして電解セルを設置した以外は、実施例1と同様の熔融塩電解槽および熔融塩を用い、平均電流密度を 0.48 A/cm^2 として、熔融塩電解を行った。この場合の通電量は16.0kAのため、理論生産量は 21.8 kg/h であるが、実際の生産量は 18.9 kg/h であり、熔融塩電解槽の電流効率を87%であった。その際の電解室の単位体積あたりの生産量は $9.5 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{h}$ であった。

[0024] (比較例1)

図2に示した熔融塩電解槽に、図4に示すように、2つの同心円状の電解セル単位を設置した熔融塩電解槽を使用し、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 NaCl 、 MgF_2 がそれぞれ質量比で20%、30%、49%、1%からなる熔融塩3100kgを装入した。これに金属マグネシウムの生産量に対応した塩化マグネシウムを適宜投入し、平均電流密度を 0.48 A/cm^2 とし、熔融塩電解を行った。この場合の通電量は13.8kAのため、理論生産量は 18.8 kg/h であるが、実際の生産量は 16.0 kg/h となり、熔融塩電解槽の電流効率を85%であった。その際、電解室の単位体積あたりの生産量は $8.0 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{h}$ であった。

[0025] (比較例2)

図2に示した熔融塩電解槽に、図5に示すように、従来用いられている平

板状の陽極、複極、陰極を2セット設置し、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 NaCl 、 MgF_2 がそれぞれ質量比で20%、30%、49%、1%からなる熔融塩2800kgを装入した。これに金属マグネシウムの生産量に対応した塩化マグネシウムを適宜投入し、平均電流密度を 0.48 A/cm^2 とし、熔融塩電解を行った。陰極及び複極の壁側に対向する電極面が無いこと以外は、実施例1の熔融塩電解槽と同様とした。この場合の通電量は12.3kAのため、理論生産量は 16.7 kg/h であるが、実際の生産量は 13.9 kg/h であり、熔融塩電解槽の電流効率を83%となった。その際、電解室の単位体積あたりの生産量は $7.0 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{h}$ であった。

[0026] (実施例3)

実施例1で使用した熔融塩電解槽を5日間運転し、生成した金属マグネシウムをメタル回収室上部から塩化マグネシウムが含まれないように約10g採取し、常温で固化させた。その後、塩酸(1+1)で溶解し、ICP-OES (SPS3100(24H)(株)日立ハイテクサイエンス製)にてマグネシウム中のAl濃度を測定した。金属マグネシウムの採取は、電解槽が安定して操業を始めた運転開始から5日後に行った。その後、2時間ごとに4回採取し、その平均SMAをとった。算出式は以下(1)に示す。

$$\text{SMA} = (\text{P1} + \text{P2} + \text{P3} + \text{P4} + \text{P5}) / 5 \quad \cdots (1)$$

(P1~5: 0、2、4、6、8時間後に測定された各Mg中のAl濃度)

その結果を以下の表1にまとめる。

(実施例4)

実施例2で使用した熔融塩電解槽を使用した以外は、実施例3と同様の条件で実験を行った。その結果を表1に示す。

(比較例3)

比較例1で使用した熔融塩電解槽を使用した以外は、実施例3と同様の条件で実験を行った。その結果を表1に示す。

(比較例4)

比較例2で使用した熔融塩電解槽を使用した以外は、実施例3と同様の条

件で実験を行った。その結果を表 1 に示す。

[0027] [表1]

例	金属マグネシウム中の Al 濃度 (p p m)
実施例 3	3 8
実施例 4	3 7
比較例 3	4 2
比較例 4	1 0 2

産業上の利用可能性

[0028] 本発明の溶融塩電解槽は、金属マグネシウム以外に、金属アルミニウム、金属カルシウム、金属亜鉛などの生産に有用であり、また、スポンジチタンの製造における塩化マグネシウムの溶融電解工程に、本発明の溶融塩電解槽を組み込むことにより、低コストで、効率よくスポンジチタンを生産できる。

符号の説明

- [0029]
- 1 溶融塩電解槽
 - 5 電解室
 - 6 メタル回収室
 - 7 隔壁
 - 8 電解セル
 - 9 陽極
 - 1 0 複極
 - 1 1 陰極

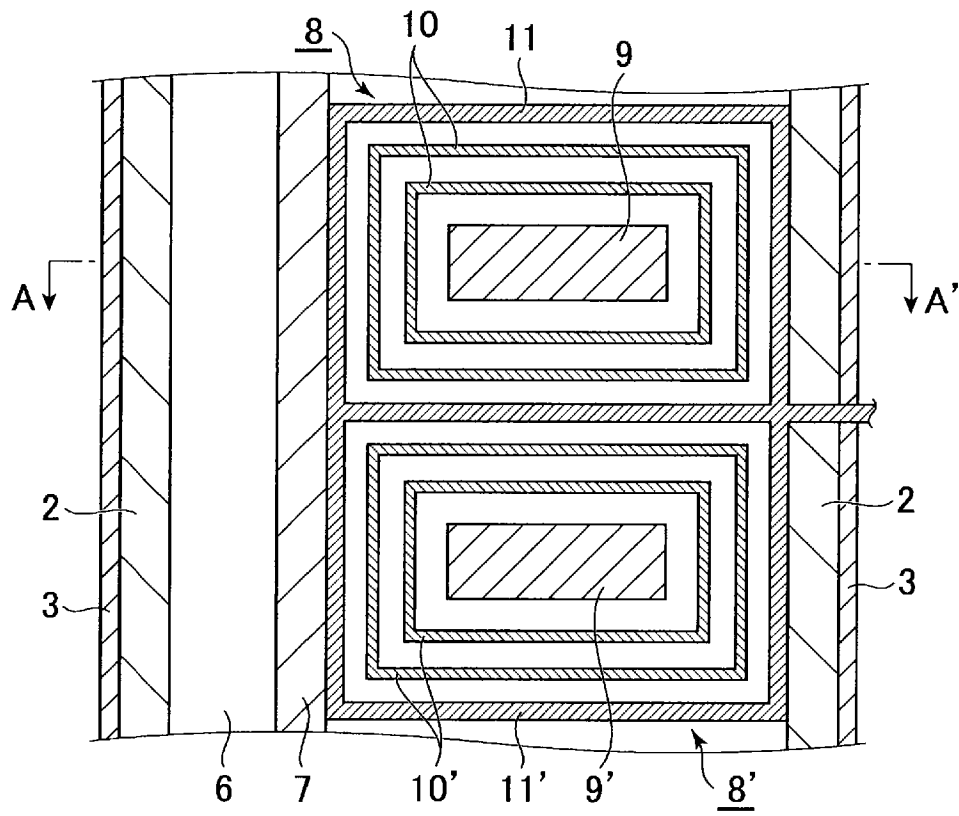
請求の範囲

- [請求項1] メタル回収室と電解室とを有し、前記電解室に2以上の電解セル単位を備えてなる溶融塩電解槽であって、
前記電解セル単位は角柱形の空間を有する陰極、角柱形の陽極及び少なくとも1の角筒形の複極を含み、
前記複極は前記陰極の内側空間、また前記陽極は前記複極の内側空間に、それぞれ配置され、
前記複極のうち陰極に最も近い複極の角筒外側を形成する各平面は、それぞれ、少なくとも一部が陰極の角柱形の空間を形成する平面と対面し、
前記複極のうち陽極に最も近い複極の角筒内側を形成する各平面は、それぞれ、少なくとも一部が陽極の角柱を形成する平面と対面し、
前記陰極の少なくとも一面が他の電解セル単位の陰極の一面となることを特徴とする溶融塩電解槽。
- [請求項2] メタル回収室とは反対側の陰極面とその陰極面に最も近い複極面との距離、または複極面とその複極面と最も近い複極面との距離、または複極面とその複極面に最も近い陽極面との距離の少なくとも一つが、それぞれに対応するメタル回収室側の陰極面とその陰極面に最も近い複極面との距離、または複極面とその複極面と最も近い複極面との距離、または複極面とその複極面に最も近い陽極面との距離のいずれかよりも短くなることを特徴とする請求項1に記載の溶融塩電解槽。
- [請求項3] 電解セル単位の陽極は、当該陽極の中心部からメタル回収室と反対側の陰極面までの距離と、当該陽極の中心部からメタル回収室側の陰極面までの距離が1 : 0.5 ~ 1 : 2で配置することを特徴とする請求項1または2に記載の溶融塩電解槽。
- [請求項4] 陽極の水平断面が、長辺と短辺の比で、1 : 1 ~ 10 : 1であることを特徴とする請求項1 ~ 3のいずれか1項に記載の溶融塩電解槽。
- [請求項5] 請求項1 ~ 4のいずれか1項に記載の溶融塩電解槽を用い、塩化マ

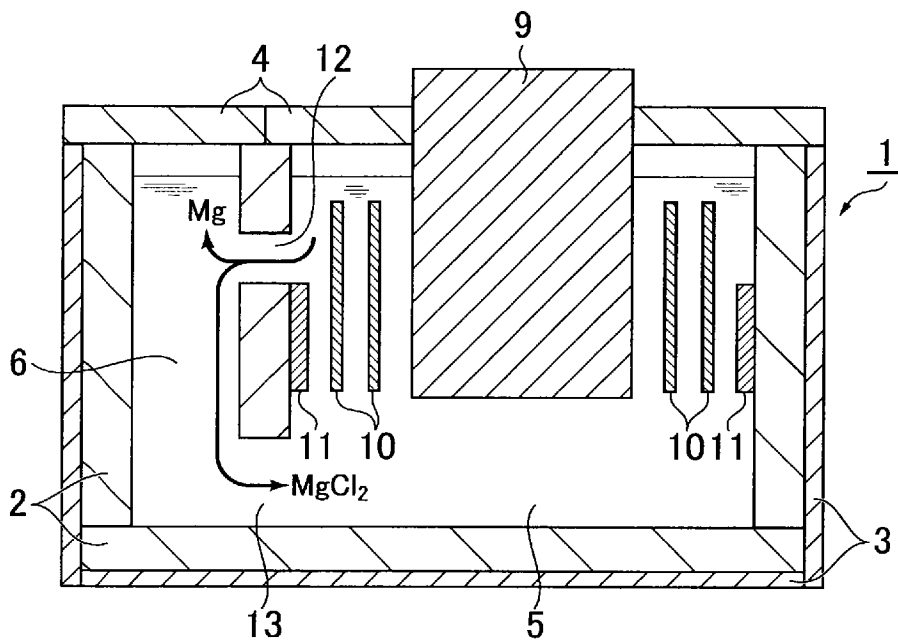
グネシウムを溶融電解して金属マグネシウムを製造することを特徴とする金属マグネシウムの製造方法。

[請求項6] 請求項5に記載の方法で得られた金属マグネシウムを用いて、四塩化チタンを還元してスポンジチタンを製造することを特徴とするスポンジチタンの製造方法。

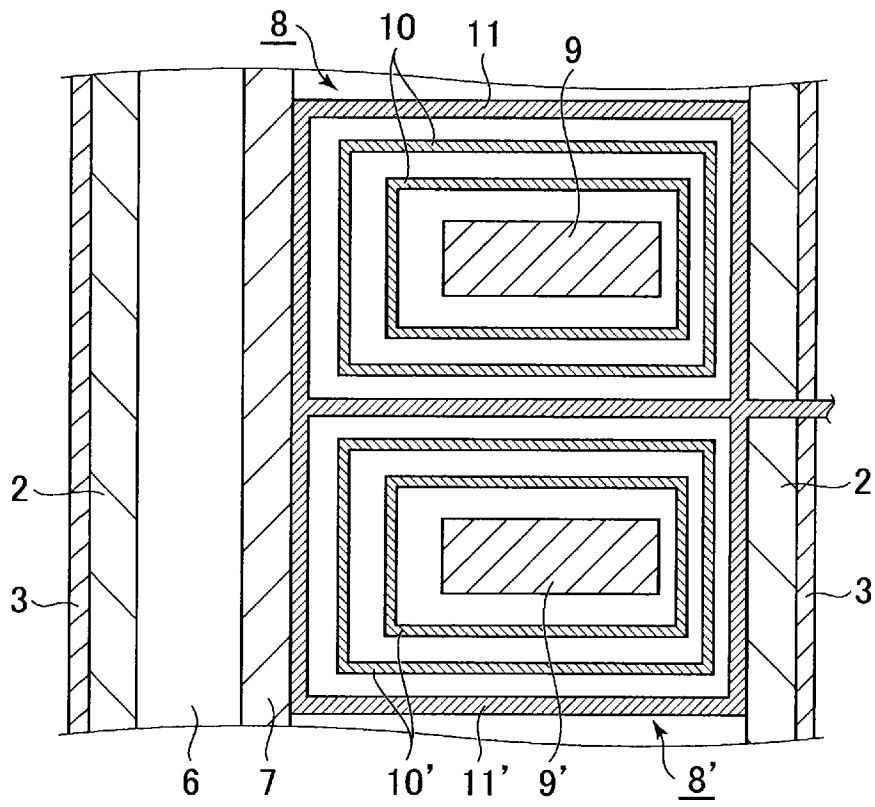
[図1]



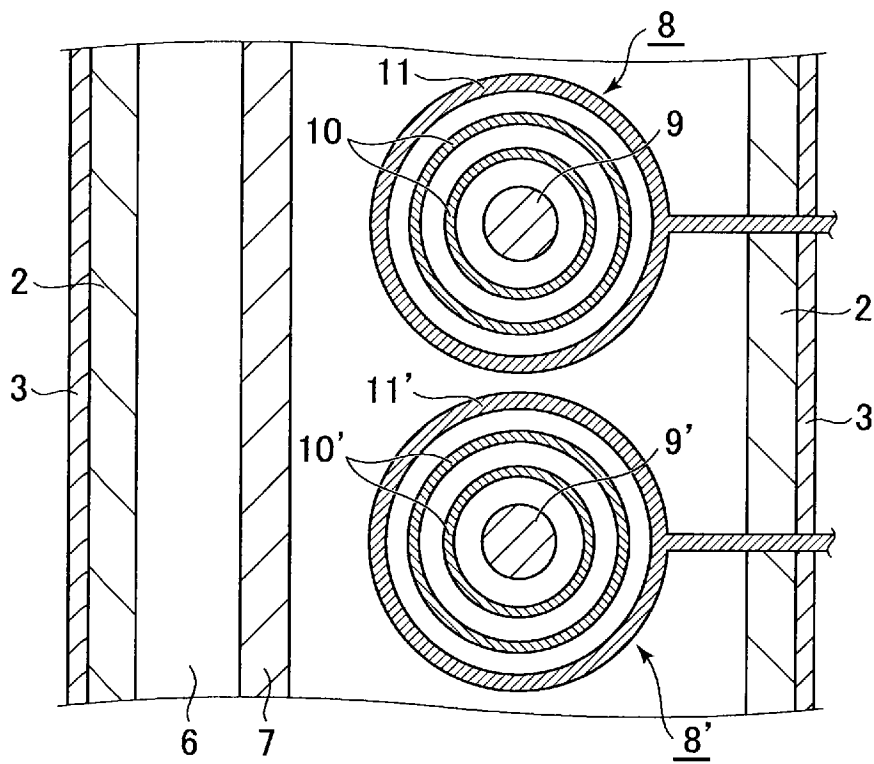
[図2]



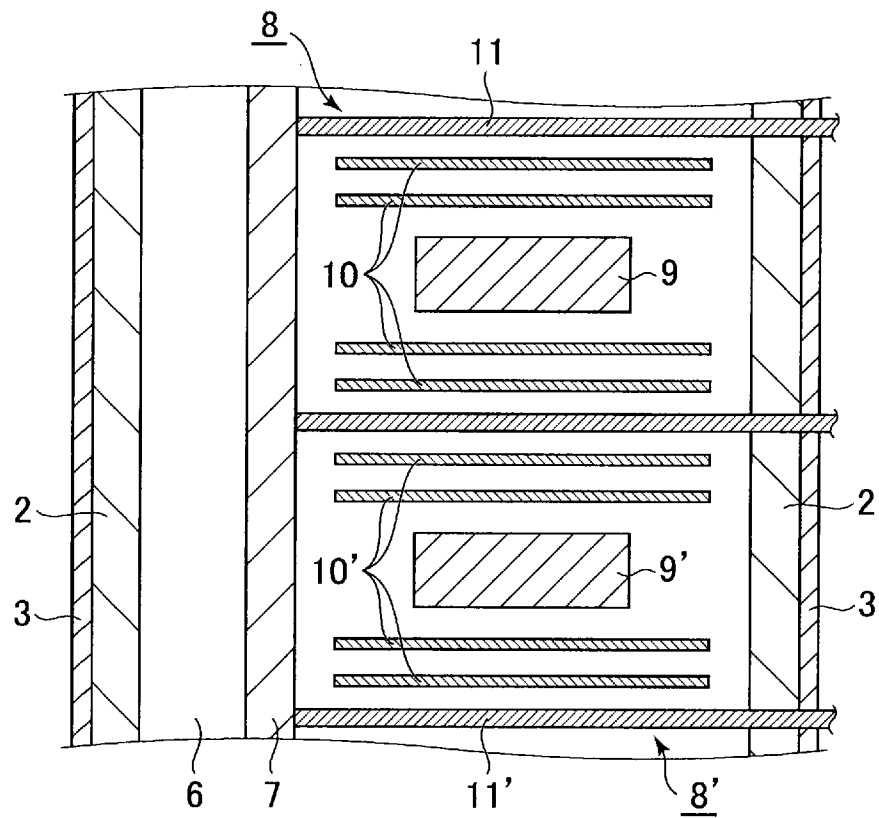
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/071985

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25C7/00(2006.01)i, C22B26/22(2006.01)i, C22B34/12(2006.01)i, C25C3/04(2006.01)i, C25C7/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C25C7/00, C22B26/22, C22B34/12, C25C3/04, C25C7/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 59-043890 A (Alcan International Ltd.), 12 March 1984 (12.03.1984), entire text & US 4514269 A & US 4604177 A & EP 101243 A2	1-6
A	JP 11-503794 A (Alcan International Ltd.), 30 March 1999 (30.03.1999), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2012-251221 A (Osaka Titanium Technologies Co., Ltd.), 20 December 2012 (20.12.2012), entire text (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 October 2016 (06.10.16)

Date of mailing of the international search report
18 October 2016 (18.10.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C25C7/00(2006.01)i, C22B26/22(2006.01)i, C22B34/12(2006.01)i, C25C3/04(2006.01)i,
C25C7/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C25C7/00, C22B26/22, C22B34/12, C25C3/04, C25C7/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 59-043890 A (アルカン・インターナショナル・リミテッド) 1984.03.12, 全文 & US 4514269 A & US 4604177 A & EP 101243 A2	1-6
A	JP 11-503794 A (アルキャン・インターナショナル・リミテッド) 1999.03.30, 全文 (ファミリーなし)	1-6

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.10.2016

国際調査報告の発送日

18.10.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

菅原 愛

4 E

5 3 7 2

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-251221 A (株式会社大阪チタニウムテクノロジーズ) 2012.12.20, 全文 (ファミリーなし)	1-6