

## 審査の結果の要旨

氏名 姜 正信

チタン(Ti)は、優れた性質かつ豊富な資源を有しているが、製錬コストが高く、生産性が低いため、鉄などの量産金属と比べると使用量は小さい。社会に広くチタンを普及させるためには、イルメナイト等の低品位のチタン鉱石( $\text{FeTiO}_3$ , 30 – 65 %  $\text{TiO}_2$ )から鉄などの不純物を除去し、純度 95 %以上の高品位の酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )を製造することが重要である。本論文では、チタン鉱石から鉄を選択的に直接除去し、高品位の  $\text{TiO}_2$  を製造するための基礎研究として、金属塩化物や HCl ガスを塩化剤として用いたチタン鉱石の選択塩化法の開発を行った。

第 1 章では、チタン金属や顔料、チタンの資源、高品位の  $\text{TiO}_2$  の現状を記述した。また、チタン鉱石の脱鉄法をはじめとする様々なチタン製錬法について多角的な観点から解析を行った。解析結果をもとに高効率かつ環境調和型の新たなチタン鉱石の脱鉄法の開発の重要性について論じた。

第 2 章では、金属塩化物や HCl ガスを用いた選択塩化法によるチタン鉱石の脱鉄法の開発のため、M-O-Cl (M = Fe, Ti, Ca, Mg, H)系の化学ポテンシャル図を用いて、様々な塩化反応について熱力学的な考察を行った。その結果、HCl ガスや  $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{TiCl}_4$  を塩化剤として使用する場合、チタン鉱石中の鉄が選択的に塩化・揮発除去され、高品位の  $\text{TiO}_2$  が得られる可能性があることを明らかにした。

第 3 章では、低品位のチタン鉱石から高品位の  $\text{TiO}_2$  を製造するため、1100 K における  $\text{CaCl}_2$  を用いたチタン鉱石の選択塩化について研究を行った。その結果、チタン鉱石中の鉄が、 $\text{CaCl}_2$  とチタン鉱石の混合物から発生する HCl ガスとの反応によって塩化鉄として選択的に揮発除去され、97 %の  $\text{TiO}_2$  が得られた。また、系内に多量の  $\text{TiO}_2$  が存在する場合、 $\text{CaTiO}_3$  の生成によって CaO の活量が下がり、 $\text{CaCl}_2$  から HCl ガスが生成しやすくなることを明らかにした。

第 4 章では、 $\text{CaCl}_2$  とチタン鉱石の直接反応によって高品位の  $\text{CaTiO}_3$  を製造

する選択塩化法について研究を行った。その結果、様々な種類のチタン鉱石を使用しても、1240 K の反応では、チタン鉱石の粒径が 74  $\mu\text{m}$  以下、反応時間が 8 時間以上の場合、チタン鉱石から鉄が塩化鉄として選択除去され、初期濃度が 50 % 程度であった鉄濃度を 1.8 % まで低減できることを明らかにした。

第 5 章では、 $\text{MgCl}_2$  を用いた選択塩化法によるチタン鉱石の効率的な脱鉄法の開発を目標として基礎実験を行った。1000 K における実験の結果、 $\text{MgCl}_2$  とチタン鉱石の混合物から発生する HCl ガスがチタン鉱石と反応することによって、チタン鉱石から鉄が塩化鉄として選択的に揮発除去され、97 % の  $\text{TiO}_2$  が得られた。また、系内に  $\text{H}_2\text{O}$  ガスを積極的に導入することによって、 $\text{MgCl}_2$  から HCl ガスの生成が促進され、より短時間で高品位  $\text{TiO}_2$  が得られることを明らかにした。

第 6 章では、炭素が存在する 1100 K の還元雰囲気下で、 $\text{TiCl}_4$  を用いたチタン鉱石の選択塩化反応について研究を行った。まず、Fe-O-Cl と Ti-O-Cl 系の化学ポテンシャル図に基づいて、 $\text{TiCl}_4$  との反応によってチタン鉱石中の鉄の選択除去が進行し、 $\text{TiO}_2$  が生成する化学ポテンシャル領域の検討を行った。また、熱力学的な検討の結果に基づいて実験を行い、チタン鉱石から鉄が塩化鉄として選択的に揮発除去され、98 % の  $\text{TiO}_2$  が得られることを明らかとした。 $\text{TiCl}_4$  を使用する選択塩化法の場合、チタン鉱石中の鉄は無水の塩化鉄として除去・回収できるため、塩化物廃棄物から塩素の回収が容易にできる可能性が高い。

第 7 章では、1200 K の酸化雰囲気下で、 $\text{TiCl}_4$  を用いた選択塩化反応によってチタン鉱石から高品位の  $\text{TiO}_2$  を製造する手法の開発を行った。反応系内の酸素分圧が 1 ppm、1 %、10 % の高酸素ポテンシャル下で実験を行ったところ、チタン鉱石から鉄が無水塩化鉄として選択除去され、条件によっては、98 % の  $\text{TiO}_2$  が得られた。平衡論的には、塩素ガスを塩化剤として使用しても、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の塩化反応は進まない。しかし、 $\text{TiCl}_4$  を塩化剤として使用する場合には、酸素と塩素ポテンシャルと関係なく、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の塩化反応が進むことを明らかにした。

第 8 章では、 $\text{TiCl}_4$  を用いた選択塩化法を利用し、チタンスラグ(75 – 85 %  $\text{TiO}_2$ ) から高品位の  $\text{TiO}_2$  を製造するプロセスについて研究を行った。一般的に、チタンスラグは、強い酸を用いる UGS 法により高品位化が行われているが、多量の酸廃液が発生する欠点がある。本研究では 1100 K の炭素が存在する反応系内でチタンスラグを  $\text{TiCl}_4$  と反応させた結果、スラグ中の鉄が乾燥状態の塩化鉄として選択塩化され、94 % 以上の  $\text{TiO}_2$  が得られることがわかった。本選択塩化法は

廃液を排出せず環境調和性が高いため、現在の UGS 法を代替する新手法として発展する可能性がある。

第 9 章では、本研究で開発した乾式の選択塩化法を利用して廃液や塩化物廃棄物を排出しない新しいタイプの環境調和型のチタン製錬法の構築の提案を行った。現在のチタン製錬法では、チタン鉱石を利用して高品位の  $\text{TiO}_2$  を製造する際、多量の有害な廃液や廃棄物が発生する。将来、チタンの需要が増大すると、処理にコストがかかる塩化物廃棄物等の処理や廃棄の問題が深刻化する可能性があるため、本研究で開発したプロセス技術は重要な環境技術となり得る。

第 10 章では、本研究で得られた成果の総括である。

以上要するに、本論文によって、選択塩化法を利用してチタン鉱石あるいはチタンスラグから高品位の  $\text{TiO}_2$  が高率的に製造できることが明らかとなった。また、新しく開発した  $\text{TiCl}_4$  を使用する選択塩化法を利用すれば、廃液の排出がなく、塩化物廃棄物の効率的な再利用ができるため、環境調和性が高い新チタン製錬法の構築が可能である。これらの一連の研究成果から得られた知見は、今後のチタン製錬の発展に大きく寄与するものである。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。