

京都大学	博士 (工学)	氏名	井上 貴博
論文題目	四塩化チタンの金属熱還元における還元挙動の解明ならびに金属塩化物の浸出分離法の探索		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文はチタン (Ti) 製錬法における四塩化チタン (TiCl_4) の金属熱還元の還元挙動に関する調査結果、ならびに金属塩化物の浸出分離法開発に向けた浸出溶媒の探索に関する調査結果をまとめたものであり、全 7 章から構成されている。その概要を以下に示す。</p> <p>第 1 章は序論であり、現行の Ti 製錬法である Kroll 法をはじめとする TiCl_4 の金属熱還元法について、その優位性と課題について述べている。また、その課題に対して過去に報告されている研究をまとめ、本研究の位置付けと目的の設定を行っている。</p> <p>第 2 章ではマイクロフォーカス X 線透過法を用いた TiCl_4 のカルシウム (Ca) 還元をその場観察し、還元メカニズムを調査した。その場観察の結果、熔融 Ca はステンレス (SUS) 製の反応容器に対して高い濡れ性を示し、熔融させた段階で Ca は容器壁面上部まで濡れあがることが判明した。しかし、この状態で熔融 Ca 上に TiCl_4 を滴下しても還元反応は主に Ca の水平液面で進行した。これは副生される塩化カルシウム (CaCl_2) が還元反応を阻害しないか、きわめて素早く沈降することで反応領域から離脱するためであると考えられる。水平液面で起こる $\text{TiCl}_4(\text{g or l})$ と Ca(l) の反応では粉末状の Ti が生成する。また水平液面で反応しなかった TiCl_4 のみ容器壁面で反応し、わずかに Ti は生成する。この容器壁面で生成する Ti には樹枝状構造のものがああり、これは $\text{TiCl}_4(\text{g or l})$ と Ca(l) 反応によって生成した Ti 上に $\text{TiCl}_4(\text{g})$ と Ca(g) による気相反応が進行したものと考えられる。</p> <p>第 3 章ではマイクロフォーカス X 線透過法を用いた TiCl_4 のナトリウム (Na) 還元をその場観察し、還元メカニズムを調査した。Na 還元においても、熔融 Na は SUS430 に対して高い濡れ性を示し、還元開始前から Na は容器壁面上部まで濡れあがることが判明した。その熔融 Na 上に TiCl_4 を滴下した場合、還元反応は Na の水平液面と容器壁面の両方で進行する。この際、副生される塩化ナトリウム (NaCl) については Na の水平液面で液だまりを形成した後に沈降するため、前章における Ca 還元よりも塩化物の沈降に時間を要すると考えられる。また容器壁面で生成した NaCl は容器壁面を伝って連続的に沈降して容器の底部に堆積する。これは NaCl の容器材質である SUS への濡れ性が Na よりも高いという特異な性質に起因する。</p> <p>第 4 章では TiCl_4 の金属熱還元のその場観察結果をもとに還元剤とその金属塩化物に着目して還元反応のメカニズムを考察した。その結果、以下のような知見を得た。TiCl_4 の金属熱還元において副生される塩化物の容器底部へ沈降していく経路は容器材質と塩化物の濡れ性によって異なる。特に塩化物の容器への濡れ性が還元剤よりも高いときは、容器壁面を伝って連続的に沈降する経路が形成される。また、還元剤中を塩化物が沈降していく頻度は還元剤とその塩化物の間の密度差や表面張力によって決定される。</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	井上 貴博
<p>これらの塩化物の挙動の違いによって、還元の主だった反応領域が決定され、それによって還元反応における反応物の形態が決定される。</p> <p>第 5 章では Kroll 法の真空蒸留を代替する方法として有機溶媒によるリーチングを検討した。その結果、以下のような知見を得た。調査した溶媒の中では、DMSO が最も適しており、その溶解度は 25 °C で 1.6 g / 100 g-solvent だった。DMSO-MgCl₂ 溶液に対して、ベンゼン添加による晶析・沈殿と真空蒸留を組み合わせた二段階分離を行うことで DMSO の熱分解を抑制しつつ、無水 MgCl₂ を容易に再生できることが判明した。この提案したプロセスではスポンジ Ti との混合物からの MgCl₂ の浸出速度が課題であり、今後はリーチング液の攪拌などのエンジニアリング面での改良が求められる。</p> <p>第 6 章では CaCl₂ リーチング用の有機溶媒の探索と評価を行った。その結果、以下のような知見を得た。調査した溶媒の中では、DMSO が最も適しており、その溶解度は 25 °C で 6.6 g / 100 g-solvent だった。DMSO-CaCl₂ 溶液からの CaCl₂ の再生には真空蒸留のみの一段階分離と無極性溶媒誘導沈殿と真空蒸留を組み合わせた二段階分離が適用可能であった。さらに、このプロセスでは Ca や CaO は DMSO に溶解せず、Ca は DMSO と顕著には反応もしないため、CaCl₂ から CaO と Ca を固液分離で容易に分離できることが判明した。このような知見は CaO などを含まない CaCl₂ を再生できることを示唆しており、極低酸素の Ti を製造するプロセスに寄与できると考えられる。</p> <p>第 7 章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。</p>			

氏名	井上 貴博
----	-------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は TiCl_4 の金属熱還元反応のメカニズムとそれに及ぼす還元剤とその塩化物の物性の影響に関する調査結果、ならびに金属塩化物の浸出分離法開発に向けた浸出溶媒の探索に関する調査結果をまとめたものである。本論文で得られた主な成果は以下の通りである。

1. マイクロフォーカス X 線透視法を用いて TiCl_4 の Ca 還元および Na 還元の様子を観察し、それらの結果を先行研究の Mg 還元の観察結果と比較することで、還元反応メカニズムに及ぼす還元剤とその塩化物の物性の影響を調査した。その結果、還元剤や塩化物の比重と表面張力が反応容器内での塩化物の沈降頻度を決定し、塩化物と容器材質との濡れ性とその沈降経路を決定することが明らかとなった。またこれらの塩化物の挙動が還元反応の反応領域を決定し、その反応形態に沿った形状の Ti が生成するものと考えられる。
2. MgCl_2 および CaCl_2 の浸出に適した溶媒を探索した。その結果調査した溶媒の中では DMSO が最も浸出に適していることが明らかになった。また、浸出後の溶液から各塩化物を再生する手法として真空蒸留を検討したが、加熱蒸留時に溶媒の熱分解が発生することが分かった。この対策として、ベンゼンを添加することによって晶析を誘導し、析出した固相を真空蒸留することで、溶媒の熱分解を抑制できることが分かった。これらの知見をもとに金属塩化物の浸出分離プロセスを提案している。

以上、本研究ではまず TiCl_4 の Ca 還元および Na 還元反応のメカニズムを調査し、Ti の析出領域や形態におよぼす塩化物の挙動について明らかにした。また金属塩化物の浸出分離に適した溶媒を探索し、その結果として新たな浸出分離プロセスを提案している。 TiCl_4 の金属熱還元反応のメカニズムに関する調査には今後 Kroll 法の改善等につなげていくうえで調査すべき課題も多く、また提案された金属塩化物の浸出分離プロセスにおいては再生された塩化物の品質の評価など、工業プロセスに応用していく上では解決すべき課題が多い。しかし、本研究を通して得られた知見は現行のプロセスのさらなる理解と新たな製錬プロセスの開発に貢献するものと考えられ、学術的および工業的に寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 2 年 2 月 14 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、無期限に当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。