

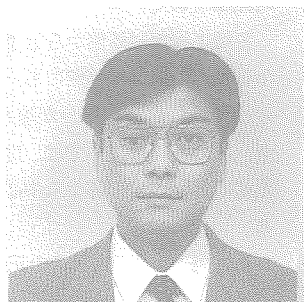
クロール法によるスポンジチタン中の塩素分離除去プロセスの解析

Mechanism and Mathematical Modeling for Chlorine Removal in Titanium

Produced by Kroll Process



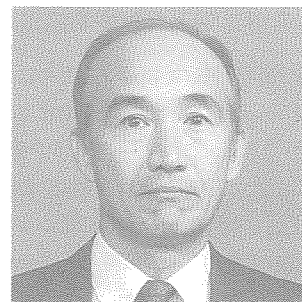
柴 田 清^{*(1)}
Kiyoshi SHIBATA



山 口 雅 憲^{*(2)}
Masanori YAMAGUCHI



片 山 裕 之^{*(3)}
Hiroyuki KATAYAMA



徳 光 直 樹^{*(4)}
Naoki TOKUMITSU

抄 録

クロール法によるスポンジチタン製造における残存塩素低減法、および塩素除去のための分離プロセスの効率化検討を目的として、残留塩素の形態を調査するとともに、実機スポンジチタンケーキ内部の温度変化測定と伝熱蒸発現象の数式モデル開発を行った。塩素は $MgCl_2$ として残留する。スポンジチタン内部温度は、中心部は周辺部に比べ著しく昇温が遅れ、 Mg と $MgCl_2$ の蒸発期に相当する750、900℃付近で温度停滞期が現れる。このような現象に関して1次元の非定常伝熱と蒸発速度を組合せた数式モデルを構築した。実操業下のスポンジケーキ内温度の変化を良好に表現することができ、分離工程操業因子の効果を定量的に考察できる。

Abstract

The distribution and morphology of residual chlorine in sponge titanium produced by the Kroll process was investigated. $MgCl_2$ is main species of the residual chlorine. The temperature distribution in the sponge titanium during distillation process was measured. The temperature rise at central part of the sponge is slower than that at peripheral region, and there are two temperature stagnant period at 750 and 950°C, which correspond to the vaporization of Mg and $MgCl_2$ respectively. Based on the above observation, a mathematical model has been developed to simulate heat transfer and vaporization phenomena. The temperature distribution and change was successfully expressed, and the model can be an tool to predict to effects of operation parameters quantitatively.

1. 緒 言

クロール法によるスポンジチタンの製造では、不活性雰囲気下の密閉容器内で熔融マグネシウム浴に四塩化チタンを滴下してスポンジチタンを得る還元工程に引き続いて、容器内に残留する反応生成物の塩化マグネシウムと還元剤であるマグネシウムを加熱減圧処理により蒸発除去する分離工程が採用されている。こうして得られたスポンジチタンは破碎後、真空アーク炉などで溶解され、インゴットが製造される。

通常のスポンジチタン中には塩素が500～1 500ppm程度残留し

ている。この塩素濃度が高いと、スポンジチタンの真空アーク溶解時に真空度を悪化させ、アークを不安定にするほか、スポンジチタンの状態で吸湿し、酸素および水素の汚染を招くなどの問題を生じる。そのためスポンジチタン中に残留する塩素量は可能な限り低くすることが望まれる。

またこの真空分離操作は数tから10tのスポンジチタンを製造するために数日以上も要するプロセスであり、工程所要時間の短縮が望まれている。しかしながら、分離工程はスポンジチタンケーキ内部の熱移動と塩化マグネシウムおよびマグネシウムの蒸発が組合わ

*⁽¹⁾ 先端技術研究所 エネルギー・環境基盤研究部 主任研究員 工博
千葉県富津市新富20-1 ☎293-8511 ☎(0439)80-2170

*⁽²⁾ 東邦チタニウム(株) チタン事業部 チタン企画室 主任技師

*⁽³⁾ 島根大学 総合理工学部 材料プロセス工学科 教授 工博
(元 プロセス研究所 製鋼プロセス研究部 主幹研究員)

*⁽⁴⁾ 秋田工業高等専門学校 物質工学科 教授 工博
(元 プロセス研究所 製鋼プロセス研究部 主任研究員)

さった複雑な現象であり、操業条件等の変化の効果を論理的に理解することは容易ではない。このような試みとしては荒池と蔵本^{1,2)}は分離工程におけるスポンジチタンケーキの2次元非定常伝熱解析を行っているが、蒸発現象自体は取り扱われていない。そこで本研究では、残留塩素の形態を調査するとともに、工程所要時間短縮のために考えられる操作の効果を半定量的に評価するために、実機スポンジチタンケーキ内部の温度変化測定と伝熱蒸発現象の数式モデル開発を行った。

2. スポンジチタン中の塩素存在形態

塩素残留の機構を検討するために、還元工程終了後、分離工程終了後の中心部に残った異常高濃度塩素残留部、および正常部についてスポンジチタン中の塩素残留形態の調査を行なった。

2.1 還元工程終了後(分離前)の塩素残留形態

還元終了後分離操作前のスポンジチタンケーキ垂直方向の上中下の3部分より約10gの試料をそれぞれ10ヶ採取し、塩素およびマグネシウム濃度を分析した。それら部位ごとの試料分析の平均値を表1に示す。また表1には塩素は全て塩化マグネシウムとして存在すると仮定して計算した塩化マグネシウムおよび金属マグネシウム濃度もあわせて示した。金属マグネシウムに比べて、塩化マグネシウムは垂直方向での存在量の差が大きい。

なお、表1のマグネシウムおよび塩化マグネシウムの存在量からそれらの占める容積を計算し、それらの和がスポンジチタンの空隙を全て占めていると仮定すれば、スポンジの空隙率は上部で約30%、下部で55%以上となる。一方、水銀圧入法で測定した分離後のスポンジチタンの空隙率は上部で52%、下部で40%であるので、分離前のスポンジケーキ上部では空隙部も存在するが、下部はほとんど完全に融液で充填されていると推察される。

2.2 分離工程終了後の中心部に残った高濃度塩素残留部

還元・分離工程において生成されたスポンジチタンケーキは破碎工程において水平断面にそって切断破碎される。この時稀にスポンジ中心部に塩素が高濃度で残留した部分が肉眼でも確認できることがある。この高塩素濃度域の境界近傍におけるスポンジチタン中の塩素およびマグネシウムの濃度の径方向分布測定結果を図1に示し

表1 分離前スポンジチタンケーキ中の塩素およびマグネシウム濃度

	Mg	Cl	金属Mg	MgCl ₂
上部	11.28	5.39	9.43	7.24
中部	14.94	10.74	11.27	14.42
下部	18.49	16.75	12.76	22.48

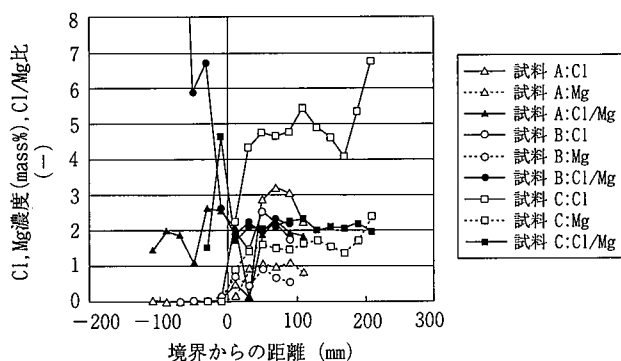


図1 スポンジチタンケーキ中心部に見られる高塩素濃度部境界近傍のMgおよびCl濃度分布

た。境界の外側の塩素濃度は数百ppmであり、正常に分離が完了しているとみなせる。これに対し、境界で急激に塩素およびマグネシウム濃度が急上昇し、その内側では高いレベルで一定である。また、それらのモル濃度比は図1に示されるように約2であり、塩素の大部分は塩化マグネシウムとして存在し、金属マグネシウムはほとんど存在しないと推察できる。分析された塩素が全て塩化マグネシウムによるとすれば濃度は3~8%であり、もっとも量が多いところの濃度は分離前のスポンジチタン上部の塩化マグネシウム濃度と同程度である。

分離工程では外側から温度上昇が起こるので、蒸気圧の高いマグネシウムの蒸発は可能でも、塩化マグネシウムが蒸発できる温度に達していなかった部分が塩素の高濃度残留領域となったと推定でき、分離工程の途中では、図1に示されるような急激な塩素濃度変化の境界面が周辺部から中心に向かって順次移動していると思われる。

2.3 分離工程終了後の正常部

通常分離操作が終了したスポンジチタンケーキの上部、下部のそれぞれ径方向で中心、中間、周辺の計6箇所より試料を2つずつ採取し、塩素およびマグネシウムの濃度を測定した。その結果を表2に示した。

分離工程で正常に蒸発が完了したスポンジチタン中の塩素の重量濃度はスポンジ上部で1 200から1 600ppm、下部で500から550ppmである。また径方向で見れば、下部ではほとんど差が無いのに対し、上部では中心部が高く、周辺が低い。また、マグネシウムの垂直方向濃度分布も塩素のそれと一致している。また、ここでもマグネシウムと塩素のモル比(Cl/Mg)は場所によらず概ね2であり、これらの大部分はMgCl₂の形で存在するものと考えられる。

採取試料中の塩素の存在形態をEPMA等で詳細に観察した結果、スポンジチタン中に残留する塩素としては次の3つの形態が存在する。すなわち、(1)断面研磨試料で観察されるチタン粒内の微細孔中の塩化マグネシウム、(2)試料破碎断面で観察されるチタン粒子間の空隙に捕捉された塩化マグネシウム、および(3)チタン粒子表面に付着した二塩化チタンである。このなかで残留塩素濃度を支配するのは、それらの大きさと観察頻度から、(2)の粒間の空隙に捕捉された塩化マグネシウムであると考えられる³⁾。

3. 分離工程におけるスポンジチタンケーキ中の温度変化測定と現象の推定

3.1 温度測定方法

還元工程に用いる空の容器内にクロメル-アルメル熱電対を設置し、通常通りの還元-分離-冷却操作に供し、スポンジケーキ内部温度の変化を測定した。

温度変化測定結果の一例を図2に示す。スポンジケーキ内部の温度変化の一般的傾向は次の通りである。すなわち、減圧操作の開始時にはスポンジケーキ内部はほぼ均一に900℃前後に保持されている。減圧開始後直ちにスポンジケーキ内部の温度は一様に急激に低

表2 分離後スポンジチタンのマグネシウムおよび塩素濃度(wt%)

	中心			中間			周辺		
	Cl	Mg	Cl/Mg	Cl	Mg	Cl/Mg	Cl	Mg	Cl/Mg
上部	0.16	0.06	1.8	0.133	0.05	1.8	0.124	0.05	1.4
下部	0.05	0.01	3.4	0.052	0.02	1.8	0.054	0.02	1.8

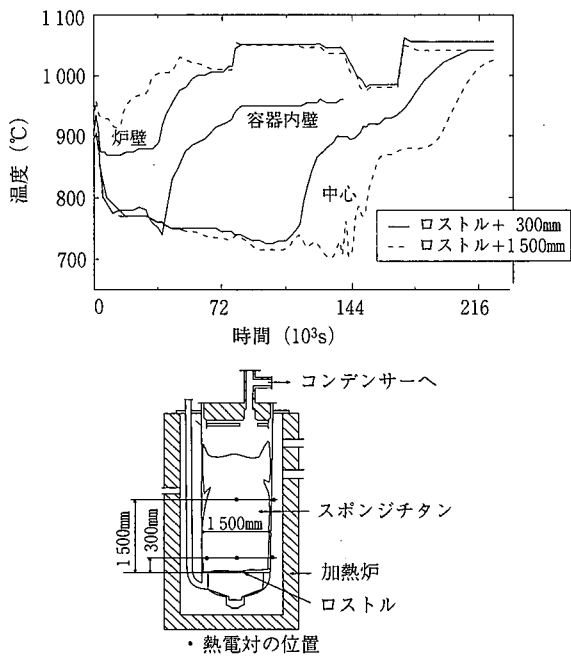


図2 分離工程におけるスポンジチタンケキ温度測定結果

下し、750℃前後で10時間程度の間一定となる。その後、周辺部より温度は上昇してくるが、中心部が上昇に転じるまでには減圧開始後30から40時間程度を要し、スポンジケキの垂直方向の位置によりこの所要時間は異なる。また、径方向の中間から中心部においては900℃前後で温度の上昇が緩慢になる期間がある。

3.2 分離工程における容器内現象の推定

還元工程終了後、分離操作へ入る前のスポンジチタンケキの空隙にはマグネシウムや塩化マグネシウムが残存し、更にそれらの一部は容器底部の空間(鏡部)にも溜まっている。これらは融点から判断して、分離操作開始後の昇温によって熔融状態で存在するようになると思われる。

スポンジケキ全体が約900℃に保持されていた状態で減圧操作を開始すると、マグネシウムと塩化マグネシウムが蒸発を開始する。マグネシウムおよび塩化マグネシウムの蒸発潜熱によりスポンジケキの顕熱が奪われるが、これに比べて外部からの熱供給は十分でなく、スポンジケキ内部の温度は一様に低下し、蒸気圧が低下する結果、蒸発はほとんど起こらなくなる。

一方、容器底の鏡部に溜まっている塩化マグネシウムおよびマグネシウムに対しては伝熱抵抗が比較的小さいために円滑に熱が供給され、蒸発が進行する。蒸発したガスはスポンジケキと容器内壁との隙間を上昇し、コンデンサーへ排出される。しかし、蒸発したガスの一部は比較的低温のスポンジと接触し凝縮するため、容器外壁から供給される熱はスポンジケキ周辺部でこれらの再気化に消費される。その結果、見かけ上スポンジケキ本体への熱移動はほとんど起こらず、容器外壁からの熱供給は鏡部での蒸発にのみ費やされ、スポンジケキ内部温度は下がった状態のまま推移する。

鏡部での蒸発が完了すると、スポンジケキ本体にも熱が供給されるようになり、周辺部から順次温度が上昇し、蒸気圧の高いマグネシウム・塩化マグネシウムの順で蒸発が進む。マグネシウムの蒸発潜熱は大きいのでマグネシウムが蒸発している間の温度上昇は停滞する。マグネシウムの蒸発が完了すると温度は急激に上昇するが、塩化マグネシウムの蒸発が活発になると温度上昇は緩慢にな

る。中心部で塩化マグネシウムの蒸発する時期には周辺部の温度はかなり高くなり、容器内壁からの熱移動が遅くなるので、中心部では温度上昇の停滞が現れやすい。最終的には中心部の塩化マグネシウムの蒸発完了と温度の上昇により分離操作は完了するが、温度上昇が不十分であると前述のような大量の塩化マグネシウム残留部が生成する。

4. 分離工程モデルの構築

4.1 数式モデル化の対象

塩化マグネシウムの残留を防ぎながら分離時間を短縮を図るためには、スポンジチタン中心部の昇温までの現象を支配する因子とそれらの効果を明確化しなければならない。そこで本研究では分離プロセスにおけるスポンジ内部の熱移動とマグネシウムおよび塩化マグネシウムの蒸発挙動をシミュレートする数式モデルを開発した。本研究での数式モデル構築に当たっては、現象の支配的な因子の明確化と、操業条件の効果の半定量的な把握を目的としたため、出来る限り単純化することを基本的方針とし、円柱座標系で半径方向のみの一次元モデルとした。また、工程の所要時間短縮の可能性検討のためにはスポンジケキ内部からの蒸発期間のモデル化に意義があると考え、鏡部からの蒸発の完了以降をモデル化の対象とした。

図3に本モデルで考慮した現象間の関係を示す。外部からの加熱によるスポンジの昇温に伴い、被蒸発物質の蒸気圧が上昇し、蒸発が起こるが、蒸発潜熱により熱が奪われ昇温および蒸発が抑制される。このようなバランスのもとに温度および蒸発速度が定まる。またマクロなスポンジの物性はマグネシウムおよび塩化マグネシウムの存在量によって変化する。

4.2 伝熱機構

実機ではヒータ面から容器外壁、および容器壁内での熱伝導過程が存在するが、実際の操業では容器外壁温度を制御対象としており、また金属製容器壁の熱伝導は速いと考えられるので、本モデルでは容器内壁温度を与え、スポンジケキと容器内壁間の熱移動、スポンジケキ内部での熱移動およびマグネシウムと塩化マグネシウムの蒸発潜熱を計算した。

スポンジケキ内部の熱移動はスポンジ粒子の熱伝導や空隙を介した輻射伝熱、スポンジ内の融液による対流伝熱および熱伝導、蒸発したガスによる対流伝熱、さらには蒸発、凝縮の繰り返しによるヒートパイプ的な熱移動などの過程が考えられるが、ここではそれらを統合した有効熱伝導度 λ_{eff} で表し、蒸発潜熱を含む1次元の非定常熱伝導方程式で記述した。

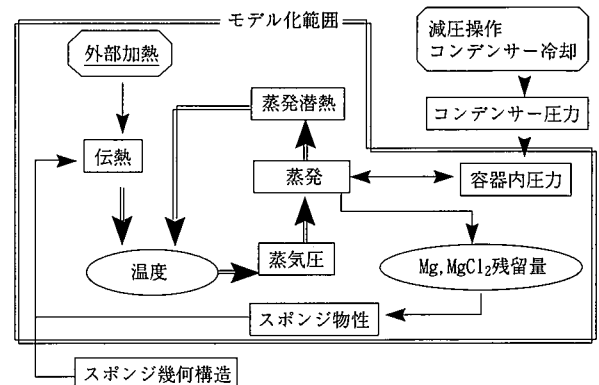


図3 モデルで考慮した現象の関連

$$\partial T / \partial t = (\lambda_{\text{eff}} / C \rho A) 2 \{ \partial A (\partial T / \partial r) / \partial r \} - (H_{\text{vap}} / C \rho) \quad \dots (1)$$

スポンジケーキと容器内壁間の空隙部における熱移動は、対流伝熱と伝導伝熱の効果を総括伝熱係数で表し、これと輻射の和で表せるとした。

$$q = \varepsilon_F A \{ (T_w / 100)^4 - (T_s / 100)^4 \} + U_g A (T_w - T_s) \quad \dots (2)$$

4.3 蒸発機構

蒸発速度は気相側の物質移動で表現できるとし、液体の飽和蒸気圧とガス相における分圧との差に比例するとし、その比例係数はスポンジケーキ内の径方向の位置には依存せず一定とした。

$$W_i = ka 2 \pi r dr (P_{\text{vap},i} - P_i) \quad \dots (3)$$

i : Mg or MgCl_2

ここで、蒸発面積は簡単のため差分化したセルの体積に比例するとし、その比例定数を含む部分を容量係数kaとし、マグネシウム、塩化マグネシウム共通の値を用いた。また、マグネシウムおよび塩化マグネシウムの分圧⁴⁾はそれぞれ独立で、その場の温度のみによって決まるとした。図3に示したように容器内の圧力は蒸発速度とコンデンサー側に吸引される速度とのバランスで決まるが、ここではモデル上の所与条件として実操業で測定される値に近い容器内圧力パターンを設定した。

5. 計算結果

5.1 熱移動パラメータ値の推定

本モデルではスポンジケーキ内部の有効熱伝導率 λ_{eff} およびスポンジケーキと容器内壁間の総括伝熱係数 U_g 、有効輻射係数 ε_F の値を見積もらなくてはならない。ここでは、分離終了後の冷却過程における温度変化を再現できるようにパラメータフィッティングで定めた。この冷却工程ではマグネシウムおよび塩化マグネシウムは存在せず、スポンジチタンケーキのみの値が求められる。

得られたスポンジチタンケーキの有効熱伝導率の値は $8 \times 10^{-4} \text{ kcal m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ であるが、この妥当性について検討してみる。まず、スポンジチタンから直径10mm、厚さ2mmの小片を切り出し、レーザフラッシュ法で熱拡散係数を測定、熱伝導率として $3.4 \times 10^{-3} \text{ kcal} \cdot \text{m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ を得た。これは上記の値に比べ約4倍であるが、用いた試料が小さく、実際のスポンジチタンケーキでは大きな空洞も存在することを考えれば、実際の熱伝導率は小片試料の測定から得られる値より小さくなるのが当然と考えられる。また、原ら⁵⁾は鉄鉱石ペレット融着層の有効熱伝導率を求めている。スポンジチタンに類似した条件と考えられる還元率100%で収縮率0.38の彼らの測定結果は、900から1000℃では $1 \times 10^{-3} \text{ kcal} \cdot \text{m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 前後である。1000℃における鉄とチタンの熱伝導率は同程度であり、本研究で求められた値はほぼ妥当なものと考えられる。

5.2 分離工程の温度、融体分布計算方法と条件

(1)式を差分化して数値解を求めた。ここでの境界条件は初期のスポンジ温度、容器内壁温度の経時変化、およびスポンジケーキ中心軸での温度勾配がないことである。モデルの妥当性確認および後述の操業条件変更のケーススタディのための基準の操業条件を表3に示すように設定した。マグネシウムや塩化マグネシウムが残存しているスポンジの密度、比熱および熱伝導率は、その場所に存在するスポンジチタン、マグネシウム、塩化マグネシウムのそれぞれの物性値の加重値で表した。

表3 モデル計算基準操業条件

スポンジチタンケーキ直径	1.5m
スポンジチタンケーキ計算初期温度	740℃
容器内壁温度	初期 900℃ その後10時間で1000℃まで昇温 その後10時間で1040℃まで昇温 その後1040℃で一定
容器内圧力	初期 15Torr その後40時間で1Torrへ低下 その後1Torrで一定
初期 Mg残存量	200kg m ⁻³ -Ti sponge
初期 MgCl ₂ 残存量	80kg m ⁻³ -Ti sponge

5.3 蒸発速度係数の推定

数値計算に当たった未知のパラメータは(3)式における蒸発の容量係数であり、蒸発の容量係数は拡散の容易さと液体の表面積とに依存し、スポンジの細孔構造によって変化する。ここでは計算結果がスポンジチタンケーキの温度測定結果を良好に表現できるように定めた。

5.4 ケーススタディ

本研究で構築した数式モデルを用いることにより、温度パターンや圧力パターン、マグネシウムあるいは塩化マグネシウムの初期残存、初期温度、スポンジケーキ径等の分離工程操作条件などが分離所要時間に及ぼす効果が検討できる⁶⁾。ここでは一例として圧力パターンの変更効果の検討結果を図4に示す。なおここで、縦軸のR(Mg)およびR(MgCl₂)はそれぞれ、マグネシウムと塩化マグネシウムの残存量を分離操作開始時の値で規格化したものである。

本モデルの計算結果によれば、初期の5Torrの差は塩化マグネシウムの蒸発完了時間に対して数時間程度の影響で現れる。内部の現象としては、スポンジケーキの中心付近ではマグネシウムなり塩化マグネシウムの蒸発が起きている期間の温度はほぼ一定に推移

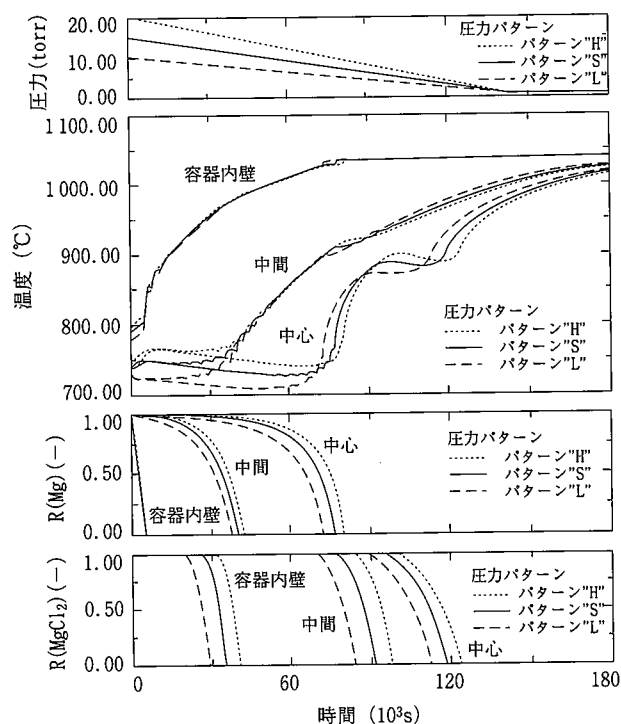


図4 数式モデルによる圧力パターン変化がおよぼす影響

し、その温度は容器内圧力によって異なる。これは容器内圧力が低いと蒸発の駆動力が大きくなり、蒸発が促進され、奪われる潜熱が大きくなるためである。スポンジケーキ内部の温度は蒸発による潜熱と外部からの熱供給がバランスする点まで低下するとそこで一定となる。

実際の操業では容器内圧力も蒸発速度と吸引速度などのバランスで決まるものであり、制御可能な変数ではないが、コンデンサー側の条件によりある程度の操作は可能と考える。

6. 結 言

クロール法分離工程におけるスポンジチタンケーキ内部の温度変化を測定したところ、中心部は周辺部に比べ著しく昇温が遅れること、および750, 900℃付近で温度停滞期が現れることが明らかになった。これらの温度停滞はそれぞれマグネシウム、塩化マグネシウムの蒸発期に相当する。また、スポンジチタン中の残留塩素の大部分は塩化マグネシウムとして存在する。

このような現象に関して1次元の非定常伝熱と物質移動律速の蒸発を組み合わせた数式モデルを構築した。このモデルにより実操業下のスポンジケーキ内温度の変化を良好に表現することができ、分離工程における操業因子の効果を定量的に考察できるようになった。

使用記号

- A : 面積 (m^2)
- C : 熱容量 ($\text{kcal kg}^{-1}\text{deg}^{-1}$)
- H_{vap} : 蒸発潜熱 (kcal kg^{-1})
- k_a : 蒸発の容量係数 ($\text{kg m}^{-3}\text{s}^{-1}\text{mmHg}^{-1}$)
- P_i : 分圧 (mmHg)
- $P_{\text{vap},i}$: 飽和蒸気圧 (mmHg)
- q : 熱移動速度 (kcal s^{-1})
- r : 半径方向距離 (m)
- T_s : スポンジ温度 ($^{\circ}\text{C}$)
- T_w : 容器内壁温度 ($^{\circ}\text{C}$)
- t : 時間 (s)
- U_g : スポンジチタンと容器内壁間の総括伝熱係数 ($\text{kcal m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{deg}^{-1}$)
- W_i : 蒸発速度 (kg s^{-1})
- ϵ_F : 輻射係数 ($\text{kcal m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{deg}^{-4}$)
- λ_{eff} : スポンジチタン有効熱伝導度 ($\text{kcal m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{deg}^{-1}$)
- ρ : 密度 (kg m^{-3})

参考文献

- 1) 荒池忠男, 蔵本 誠: 化学工学会第26回秋季大会講演要旨集, 1993, p.192
- 2) 荒池忠男, 蔵本 誠: 材料とプロセス, 7, 656(1994)
- 3) 柴田 清, 山口雅恵, 片山裕之, 徳光直樹, 高橋裕之, 高尾征勇, 入江武文: 資源と素材, 112, 251(1996)
- 4) Kubaschewski, O., Evans, E. L., Alcock, C. B.: Metallurgical Chermochemistry. Pergamon Press, 1967, p.413
- 5) 原 行明, 中村正和, 杉山 喬: 鉄と鋼, 64, S532(1978)
- 6) 柴田 清, 山口雅恵, 片山裕之, 高尾征勇, 小瀬村晋: 資源と素材, 112, 257(1996)