

アカデミアシリーズ：第25回

チタンの新規製造プロセスと、 無電解めっきを利用した 白金族金属の回収技術の開発

東京大学生産技術研究所岡部徹研究室は、「レアメタルを“コモンメタル”に」をテーマに、チタンや白金などのレアメタルについて製造・回収プロセスの開発を行っている。特にチタンは、資源量が豊富かつ比強度や耐食性に優れているため、将来、ベースメタルになると期待されている金属で、高速かつ低コストな生産プロセスの開発が求められている。

自動車の排ガス無害化に利用される白金もレアメタルの一種であり、高効率かつ環境に優しいリサイクルプロセスの確立が求められている。これらレアメタルのプロセス技術開発に関する研究成果について、岡部徹教授、谷ノ内勇樹助教より話をうかがった。

東京大学 生産技術研究所 岡部徹研究室
教授 岡部 徹氏 助教 谷ノ内 勇樹氏



コモンメタルへの移行が 期待されるレアメタル

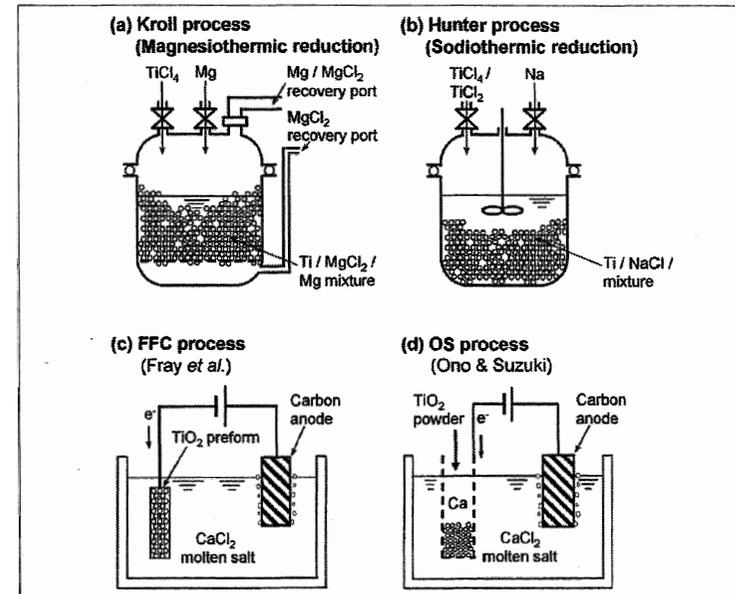
レアメタルには厳密な定義が無いが、一般的にはチタン、シリコン、レアアースや、白金、パラジウムなどの貴金属をはじめ、さまざまな元素がレアメタルに分類されている。その利用方法は多岐にわたり、特に高機能工業製品には、必ず利用されているとい

われる。そのため、ハイテク製品の生産・開発に強みを持つ日本は、レアメタルの消費大国として知られている。

中でもチタンは、高い比強度、耐腐食性といった優れた特性を持つことが知られており、需要の増大が期待されている金属だ。航空機の部品や化学プラントの配管材をはじめ、メガネのフレー

ムやゴルフクラブのヘッドなど、素材コストの制約が比較的緩やかな製品や高級品に利用されている。その利用用途やレアメタルという用語から、チタンは資源的に希少な金属元素とされているが、地殻を構成する元素の中で9番目に多い元素であることは意外と知られていない。

チタンがレアメタルに分類され



チタンの還元プロセス：現在の量産法は (a) Kroll 法である。(b) Hunter 法、(c) FFC 法、(d) OS 法

ている要因には、金属製錬（鉱石から金属への還元プロセス）の困難さが挙げられる。既存のチタン製錬はエネルギーと時間のコストが非常に高い。チタンの製錬コストを低減できるようになれば、将来的にステンレスを置き換えることも可能と予想される。チタンの密度は鉄鋼の約60%、また比強度は鉄鋼の約2倍であるため、製錬技術を革新できれば、金属材料の環境が大きく変わるという。

「元素の中で、上位20位に含まれる元素であれば、かなりの量が地球上にあるということになるため、チタンの製錬方法を確立することで、コモンメタルになることは十分に考えられる。すべてのレアメタルがコモンメタルにシフトするわけではないが、チタンやマグネシウムは十分なポテンシャルを持っている」と岡部氏は語っており、現在コモンメタルとして利用されている銅や亜鉛な

どの金属は、チタンに比べると資源量は桁違いに少ないことを指摘していた。

歴史をさかのぼると、アルミニウムはかつて、資源が豊富にあったにもかかわらず、レアメタルとして扱われていた。100年以上前、アルミニウムは、ナポレオンに献上されたという事実があるほどの希少な金属であった。その後、アルミナの製造技術とアルミナ (Al₂O₃) からアルミニウムを直接製造する現在の熔融塩電解技術が開発された結果、コモンメタルとして、日常生活に欠かすことのできない安価な基幹材料となっている。

既存の手法に変わる チタンの高速還元プロセス

チタンは酸素との親和性が極めて高い金属である。現在、チタンを製錬する技術には、四塩化チタン (TiCl₄) のマグネシウム熱還元法 (Kroll 法) を基幹と

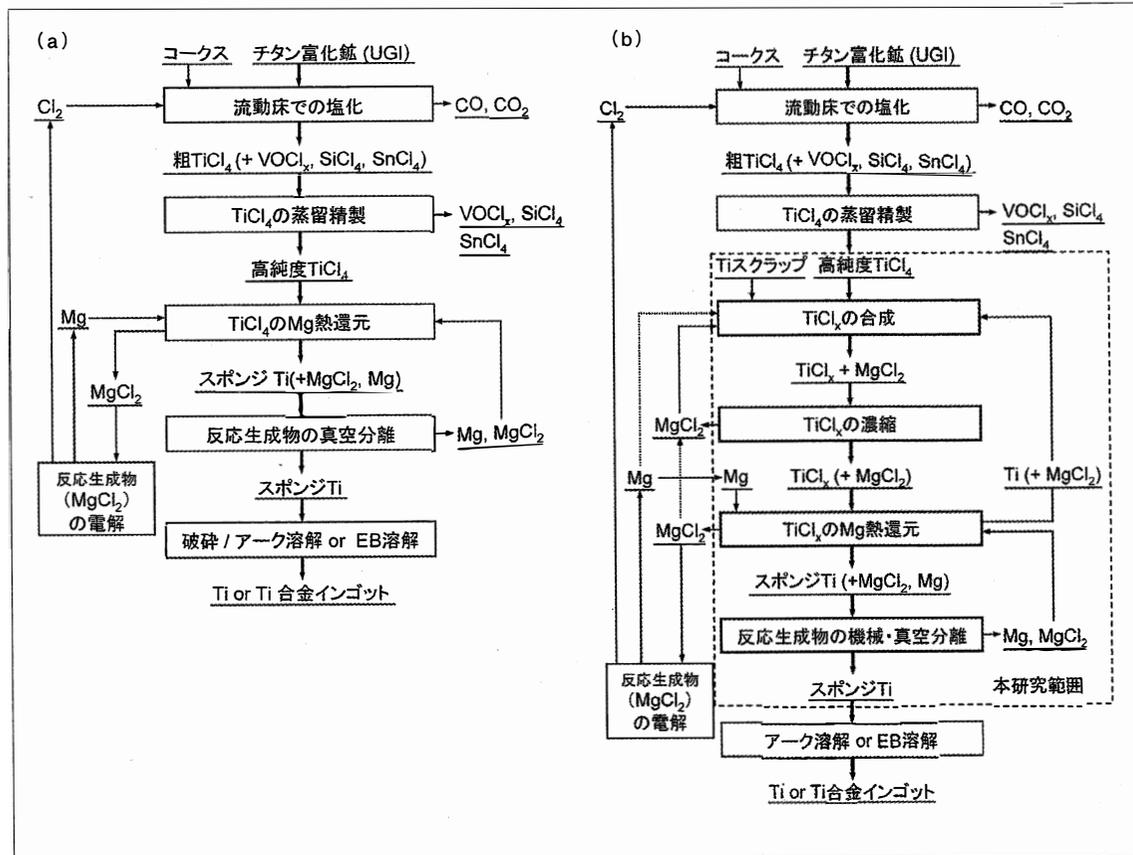
するプロセスが採用されている。塩化処理によって、酸化チタン (TiO₂) を四塩化チタンにした後、マグネシウムによって還元する方法だ。

しかし、マグネシウムによる還元反応は激しい発熱反応であるため、反応の制御が困難であることが問題となっている。還元反応は鉄製密封容器内で行われている。鉄はチタンとの親和性が高く、さらに鉄とチタンの合金は純チタンよりも大幅に融点が低い。金属チタンの鉄汚染および反応容器の破損を防止するためには、冷却によって反応温度を一定温度以下に保つことが必要不可欠であり、生産速度に制限が生じている。

「現在の製錬プロセスでは、連続的な金属製造は事実上不可能であり、準備・還元・回収の各プロセスを繰り返すバッチ方式を採用しなければならない。その結果、10トンのチタンを製錬するために10日以上かかってしまっている」と岡部氏はチタン製錬の問題点を挙げている。

生産性に問題を抱えるクロール法ではあるが、いったん塩化物へと変換し酸素を除去することにより、高純度のチタンを確実に製造できるだけではなく、プロセス内において塩素やマグネシウムを循環利用できるという利点があるため、50年以上工業プロセスとして採用されている。

同研究室では、クロール法の長所を生かしつつ、バッチ式の還元工程を高速化・連続化するプロセスの開発を行った結果、二塩化チタンや三塩化チタンなどのチタン低級塩化物を利用する



(a) 既存のチタン製錬法 (Kroll 法) と (b) 開発した新製錬法の比較

製錬法を確立している。

開発した製錬法の特徴は、四塩化チタンの還元プロセスが、2 段階になっていることである。四塩化チタンをそのまま還元するのではなく、マグネシウムやチタンスクラップと反応させ、チタン低級塩化物を製造し、二塩化マグネシウム内で濃縮する。その後、低級塩化物と二塩化マグネシウムの混合塩とマグネシウムを混合して、還元反応を行うのである。

低級塩化物は、還元反応に伴う発熱を低減できる性質と、室温で固体が安定という特徴を持っている。四塩化チタンの液相界面における反応とは異なり 3 次元的に反応を進行させることが可能になるという。さらに、小ロット

の半連続還元にも適しているため、破碎工程をはさむことなく、還元分離工程後に直接チタンを容器ごと溶解鑄造できる。

また、チタン製反応容器を利用できるようになるため、容器に利用される鉄との合金化を防止することも可能だ。チタン利用の増加に伴って、増大することが予想されるチタンスクラップを有効的に利用できる技術でもあるため、環境調和型のプロセスとしても期待できる。

不純物を取り除く、チタン鉱石のアップグレード

チタン鉱石には、イルメナイト (FeTiO₃) や天然ルチルがある。

天然ルチルは 95% 以上の酸化チタンであるため、非常に優れた原料であるが、存在量が少なく、価格も高騰しているため、金属製錬の原料としてはほとんど供給されていない。通常、製錬用のチタン鉱石はイルメナイトであるが、チタン品位が低いため製錬に先立って原料を高品位化 (アップグレード) することが必要である。現在、商業的には Bec her や Ben el ite プセスなどがチタン鉱石の高品位化プロセスとして採用されているが、廃液の処理や工程の複雑さなどに問題がある。より高効率かつシンプルな手法でイルメナイトをアップグレードする技術が求められており、同研究室では、金属塩化物を塩素

供給源とした塩化処理を行うことで、鉱石中に含まれる鉄を選択的に除去する方法を開発している。

「塩素ガスによって塩化処理を行うと、イルメナイト中のチタンと鉄の両者が塩化されてしまう。しかし、特定の条件下で金属塩化物を用いて塩化処理を行うと、イルメナイト中の鉄だけを選択的に塩化し、鉱石中から除去することが可能になる。従来よりもシンプルかつ低環境負荷な鉱石のアップグレード技術として、今後の展開が期待できる。」と岡部氏は本研究の重要性を挙げている。

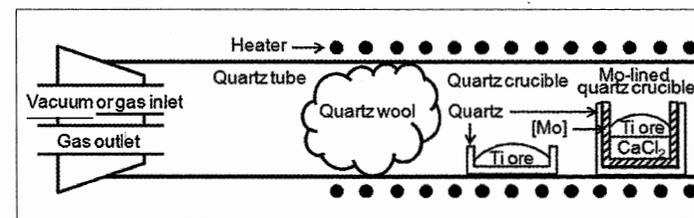
利用できる金属塩化物の一例としては塩化カルシウムが挙げられる。酸化チタン換算で純度 51% のイルメナイトから、鉄を選択的に除去し、純度 97% の酸化チタンを直接製造することに成功している。コスト削減のためには品位の低い原料の利用も重要であるため、原料のアップグレード技術への

注目はますます高まると予想される。

リサイクル時の重金属排水が問題となる白金族金属

同研究室では、チタンだけではなく、白金やロジウム、パラジウム、ルテニウムなどの白金族金属の分離・回収技術の開発にも取り組んでいる。

白金は、金や銀と同じ貴金属の一種として、宝飾品に利用されている材料であるが、その他にも多くの工業製品に利用されている。特異な触媒性能を持っていることが特徴で、自動車の排ガスに含まれる炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物を同時に酸化・還元して、無害化するための触媒として主に使用されている。環境問題への関心の高まりや新興国における自動車需要の急激な増大から、その需要は年々増加しており、白金の総需要の 40% が自動車排気ガスの浄化触媒として利用されている。



塩化カルシウムを塩化剤として利用するチタン鉱石のアップグレード実験

Atmosphere	Reaction times, t/h	Concentration of element i, C _i (mass%) ^a				
		Quartz crucible		Mo-lined quartz crucible		
		Ti	Fe	Ca	Ti	Fe
Vacuum	5	96.8	0.27	17.8	49.2	30.9
Ar filled	11	96.7	0.16	13.9	60.5	23.2

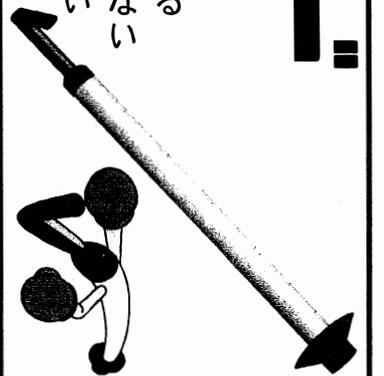
チタン鉱石から鉄を直接除去し、チタン品位を向上させることに成功

クロムメッキ専用

・高速めっき、長尺物に最適
・通電性
・従来品の約 5 倍 (当社比)

特長

- ・末端まで通電が良い
- ・低電圧で大電流を流せる
- ・めっきのバラ付きが少ない
- ・アノードの消耗が少ない
- ・付き廻りが良い



kano

株式会社 加納製作所

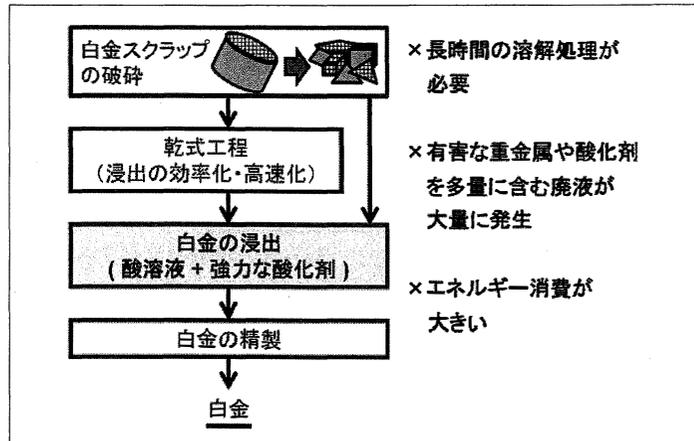
〒442-0016 豊川市美幸町1-60
TEL (0533) 86-2226
FAX (0533) 89-0726

皆様の御期待にお応えできる
メッキ資材の商社

研磨材料
化学工業薬品
鍍金用金属
鍍金用機械器具

株式会社 上村

営業所
東京都北区東十条3丁目8番13号
TEL.03-5390-2871(代) FAX.03-5390-2875



白金をはじめとする白金族金属には、環境調和型の新たなリサイクルプロセスの開発が求められている

産業的に利用できる白金の天然資源は、南アフリカとロシアの2か国という極めて限られた地域にしか存在しない。さらに、鉱石中に含まれる白金の量は鉱石1トンを数グラム程度と極めて微量であるため、採鉱と製錬による自然環境の破壊と廃棄物の多量発生が問題となる。そこで、自然環境の保全や資源セキュリティの観点から、白金のリサイクルが重要となっている。「化学的に安定という白金の特徴がリサイクルの際に大きな課題になっている。リサイクル時には金属を水溶液中に白金を溶解する必要があるが、そのためには塩酸と硝酸の混合物である王水などの強力な酸化剤を含む酸を用いなければならない。強力な酸化剤を含む酸を利用した場合には、スクラップ中に含まれる他の金属元素も溶解してしまうので、有害な重金属や酸化剤を含む廃液が大量に発生してしまう」と岡部氏は語っている。

また、強力な酸化剤を含む酸を利用したとしても白金の溶

解速度は非常に遅く、処理に時間がかかる。現在、環境負荷やコストの低減を実現するリサイクル方法の開発が活発に進められている。

合金処理やめっきを利用した白金族金属の回収・濃縮

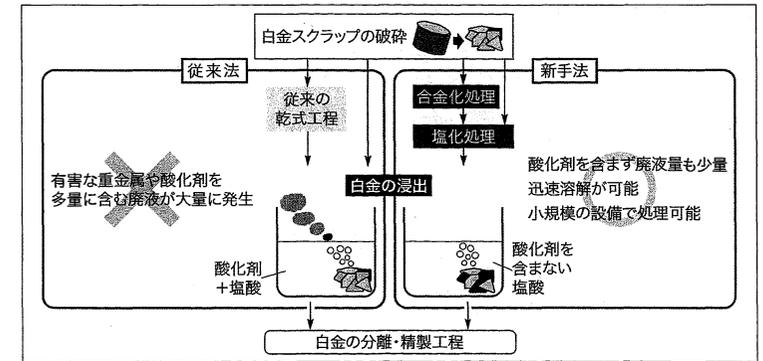
同研究室では、白金を効率よく溶解させるための前処理として、気相を介して活性金属との合金を形成させる処理方法の開発に成功している。活性金属であるマグネシウムやカルシウムの蒸気を反応させることにより白金を合金化する手法であり、王水への溶解効率と速度を飛躍的に向上させることが可能だ。

「合金化処理で王水への溶解率を大幅に向上できる。しかし王水は強力な酸化剤を含む酸なので、重金属廃棄物や酸化剤廃棄物の発生問題は解消できない。そこで、合金化処理に加えて、塩化処理を行うことで、酸化剤を含まない酸への溶解処理が実現できる」と岡部氏は語っており、環境調和型の新しいリサイクルプロセスとして、

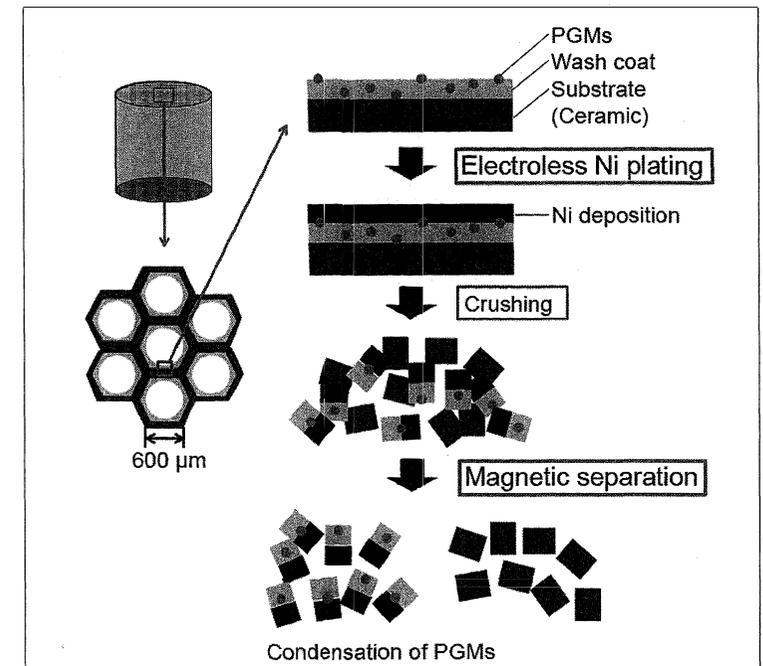
今後の応用事例が注目される。この方法なら、合金化処理の後、塩化銅などの塩化物を利用した簡単な処理を行うだけで、酸化剤を含まない塩酸中へも白金を溶解することが可能になるといふ。溶解速度も向上し、塩酸中に15分漬けただけで、白金合金がすべて溶解することが確認されているため、リサイクル効率を向上させることにもつながる。

また、無電解めっきと物理選別を利用して、スクラップ中の白金族金属を分離・濃縮する研究も進めているという。自動車の排ガスを無害化する触媒(自動車触媒)には、天然鉱石の約千倍もの濃度で白金、パラジウム、ロジウムが含まれている。一般的に、自動車触媒はセラミックの母材と、白金族金属が担持された酸化物粒子からなる皮膜によって構成されている。簡単な手法により、母材部分を除去し、白金族金属を含む皮膜を分離・濃縮することができれば、その後の白金族金属のリサイクルの効率を向上することが可能となる。例えば、同研究室では、自動車触媒の表面に強磁性体であるニッケルを無電解めっきした後、適切に粉碎し、磁力選別するという新たな分離・濃縮法を検討している。本手法によって、セラミック母材は非磁性粉末側に、白金族金属を含む皮膜は磁性粉末側に分離濃縮・回収できるようになる。

「現在の段階では、白金族金属の回収率は十分ではないが、濃縮分離自体には成功している。10分程度の短時間で濃縮が可能になる簡単なプロセスで、商業利用を目標に開発を進めている」と



酸化剤を含まない酸を用いて白金を溶解し、廃液の少量化を実現する新たなリサイクルプロセス



ニッケルなどの無電解めっきを利用する白金族金属の新たな分離・濃縮プロセス

谷ノ内氏は語っている。

今後は、レアメタルの一種であるニッケルを使用せずに、無電解めっきと磁力選別、あるいは無電解銅めっきと渦電流選別などの手法も検討し、コスト的にもさらに有利なプロセスの開発を進めていくという。

「金属精錬は、錬金術研究の頃から続く歴史の長いものである。完成された学術体系が数多く存在するが、スタートとなる鉱石

やスクラップから、ゴールとなる金属単体を形成していく道筋を作っていく手法は、新技術や社会情勢によって大きく変化する。最近のプロセスの経済的合理化だけではなく、環境調和という点にも重点が置かれるようになり、研究しなければならないことが飛躍的に増えている」と岡部氏は語っており、チタンや白金をはじめレアメタルの回収研究が続いている。