

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-510630

(P2005-510630A)

(43) 公表日 平成17年4月21日(2005.4.21)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
C25C 3/28	C25C 3/28	4K001
C25C 7/02	C25C 7/02 308	4K058
// C22B 34/12	C22B 34/12 102	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2003-547684 (P2003-547684)	(71) 出願人	504191578
(86) (22) 出願日	平成14年11月22日 (2002.11.22)		キューアイティーフェル エ チタン インク.
(85) 翻訳文提出日	平成16年5月18日 (2004.5.18)		カナダ国, ジェイ3アール 1エム6 ケ ベック, ソレルートレイシー, ルート マ リー-ヴィクトリン 1625
(86) 国際出願番号	PCT/CA2002/001802	(74) 代理人	100105647
(87) 国際公開番号	W02003/046258		弁理士 小栗 昌平
(87) 国際公開日	平成15年6月5日 (2003.6.5)	(74) 代理人	100105474
(31) 優先権主張番号	2,363,647		弁理士 本多 弘徳
(32) 優先日	平成13年11月22日 (2001.11.22)	(74) 代理人	100108589
(33) 優先権主張国	カナダ (CA)		弁理士 市川 利光
(31) 優先権主張番号	2,363,648	(74) 代理人	100115107
(32) 優先日	平成13年11月22日 (2001.11.22)		弁理士 高松 猛
(33) 優先権主張国	カナダ (CA)		
(31) 優先権主張番号	60/332,558		
(32) 優先日	平成13年11月26日 (2001.11.26)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液体状態の化合物を含む酸化チタンからチタン金属又は合金を電解採取する方法

(57) 【要約】

本発明は、熔融チタニアスラグ、熔融イルメナイト、熔融白チタン石、熔融ペロブスカイト、熔融チタン石、熔融天然又は合成ルチル、又は熔融二酸化チタンのような、液体状態の導電性混合酸化チタン化合物からチタン金属又はチタン合金を電解採取する方法に関する。方法は、液体状態に対応する温度で導電性酸化チタン化合物を提供すること、陰極材料の役割を果たす導電性液体のプールを形成するために、熔融材料を電気化学反応器に注ぐこと、陰極材料を熔融塩又は固体状態イオン伝導体のような電解質層で被覆すること、直流電解により熔融陰極を電気化学的に脱酸素することを含む。好ましくは、脱酸素ステップは、消耗炭素陽極、又は不活性寸法安定性陽極、又はガス拡散陽極のいずれかを使用して高温で行われる、電気化学還元中、液体チタン金属又はチタン合金の小滴は、スラグ/電解質界面で生産され、かつ凝集後に、液体チタン金属又はチタン合金のプールを形成する電気化学反応器の底部に重力沈降によって沈む。その間に、二酸化炭素又は酸素ガスが、陽極で発生する。液体金属は、不活性雰囲気下で連続的にサイホンにより吸い上げられるか、又は引き出され、かつ高密度、かつ凝集性のチタン金属又はチタン合金鑄塊に鑄造される。

**【特許請求の範囲】****【請求項1】**

酸化チタン、酸化チタン鉄、チタン化合物及びその混合物から選択された化合物を含む導電性酸化チタンからチタン金属又はチタン合金を電解採取する方法であって、次のステップ：

- (a) 溶融材料を提供するために、液体状態に対応する温度の化合物を含む導電性酸化チタンを提供する；
- (b) 溶融陰極材料の役割を果たす導電性液体のプールを形成するために、溶融材料を電気化学反応器に注ぐ；
- (c) 溶融陰極材料を電解質、好ましくは溶融塩又は固体状態イオン伝導体の層で被覆し、これにより溶融陰極材料及び電解質の間に界面を提供する；
- (d) 前記電解質中に少なくとも1つの陽極を提供し、前記陽極は、電源に動作可能なように接続される；
- (e) 陽極及び陰極の間を循環し、かつ前記電源によって誘発される電解によって電解質との界面で、溶融陰極を電気化学的に脱酸素する；
- (f) 結果として生じるチタン金属又はチタン合金を回収することを含む方法。

**【請求項2】**

酸化チタン、酸化チタン鉄、チタン化合物及びその混合物から選択された化合物を含む導電性酸化チタンからチタン金属又はチタン合金を電解採取する方法であって、次のステップ：

- (a) 溶融陰極材料として使用される溶融材料を提供するために、液体状態に対応する温度の化合物を含む導電性酸化チタンを提供する；
- (b) 溶融電解質、好ましくは溶融塩又は固体状態イオン伝導体を電気化学反応器中に提供する；
- (c) 溶融陰極材料を前記電解質に注ぎ、かつ溶融電解質の下の層として溶融陰極材料を沈殿させることにより、相対密度に基づく分離を可能にし、これにより溶融陰極材料及び電解質の間に界面を提供する；
- (d) 前記電解質中に少なくとも1つの陽極を提供し、前記陽極は、電源に動作可能なように接続される；
- (e) 陽極及び陰極の間を循環し、かつ前記電源によって誘発される電解によって電解質との界面で、溶融陰極を電気化学的に脱酸素する；
- (f) 結果として生じる脱酸素チタン金属又はチタン合金を回収することを含む方法。

**【請求項3】**

酸化チタン、酸化チタン鉄、チタン化合物及びその混合物から選択された化合物を含む導電性酸化チタンからチタン金属又はチタン合金を電解採取する方法であって、次のステップ：

- (a) 溶融材料を提供するために、液体状態に対応する温度の化合物を含む導電性酸化チタンを提供する；
- (b) 溶融陰極材料の役割を果たす導電性液体のプールを形成するために、溶融材料を電気化学反応器に注ぐ；
- (c) 溶融陰極材料を少なくとも1つの固体状態電解質ガス拡散陽極と接触させ、これにより溶融陰極材料及び陽極の間に界面を提供する；
- (d) 前記陽極を電源に動作可能に接続する；
- (e) 陽極及び陰極の間を循環し、かつ前記電源によって誘発される電解によって陽極との界面で、溶融陰極を電気化学的に脱酸素する；
- (f) 結果として生じるチタン金属又はチタン合金を回収することを含む方法。

**【請求項4】**

導電性酸化チタンは、チタニアスラグ、改良チタニアスラグ、イルメナイト、ヘモイルメナイト (hemo-ilmenite)、チタン磁鉄鉱、白チタン石、ペロブスカイト、チタン石、

天然ルチル、合成ルチル、二酸化チタン及びその混合物から選択される請求項1又は2のいずれかに記載の方法。

【請求項5】

導電性酸化チタンは、チタニアスラグである請求項4に記載の方法。

【請求項6】

ステップ(a)において、チタニアスラグは、溶鉱操作から熔融状態で伝達される請求項5に記載の方法。

【請求項7】

ステップ(d)において、陽極は、消耗炭素に基づく陽極、可溶陽極、不活性寸法安定性陽極及びガス拡散陽極からなる陽極群から選択される請求項1から6のいずれかに記載の方法。

【請求項8】

陽極は、消耗炭素に基づく陽極である請求項7に記載の方法。

【請求項9】

陽極は、酸化、炭化、ケイ化、ホウ化、窒化チタン及びその混合物のような導電性チタン化合物でできた可溶性陽極である請求項7に記載の方法。

【請求項10】

陽極は、不活性寸法安定性陽極である請求項7に記載の方法。

【請求項11】

陽極は、可燃ガス(燃料)を供給されるガス拡散陽極である請求項7に記載の方法。

【請求項12】

可燃ガスは、アルカン、アルケン、アルキン、アルコール、ケトン、天然ガス、水素、アンモニア、一酸化炭素又はその混合物のような炭化水素であり、好ましくは水素及び一酸化炭素の混合物であり、かつより好ましくは電気アーク炉中で無煙炭によるイルメナイトの製錬中に生産される処理溶鉱ガスのような85体積%のCO及び15体積%のH<sub>2</sub>の混合物である請求項11に記載の方法。

【請求項13】

ステップ(e)は、1000℃～2500℃、但し好ましくは1500℃～2000℃、かつより好ましくは1700℃～1900℃の高温で行われる請求項1から12のいずれかに記載の方法。

【請求項14】

ステップ(e)は、直流電解によって行われる請求項1から13のいずれかに記載の方法。

【請求項15】

液体チタン金属又はチタン合金の小滴が、スラグ/電解質界面で生産され、かつ凝集後に、取り出され得る液体脱酸素チタン金属又はチタン合金のプールを形成する電気化学反応器の底部に重力沈降によって沈む時にステップ(f)が行われる請求項1から14のいずれかに記載の方法。

【請求項16】

引き出しは、不活性雰囲気下で行われ、かつ液体チタン金属又はチタン合金は、高密度、かつ凝集性の鋳塊に鋳造される請求項15に記載の方法。

【請求項17】

電気化学反応器は、化合物、チタン金属又は合金及び固体電解質を含む酸化チタンの保護固体凍結スカル(sku11)層を維持するように、壁を外側から冷却することにより内部腐食から遮蔽される請求項1から16のいずれかに記載の方法。

【請求項18】

前記ステップ(a)から(f)は、連続して行われ、化合物を含む熔融酸化チタンは、電気化学反応器に連続的に導入され、かつ常設的液体陰極材料として使用される請求項1から17のいずれかに記載の方法。

【請求項19】

電解質は、熔融無機塩 $M_n X_m$ （式中、 $M=Li、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba$ であり、かつアニオン（ $X$ ）は、酸化物、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、ケイ酸塩、アルミン酸塩、チタン酸塩、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、ホウ酸塩、リン酸塩及びその混合物の群から選択され、好ましくはアルカリ金属及びアルカリ土類金属ハロゲン化物であるが、より好ましくはアルカリ金属及びアルカリ土類金属フッ化物、最も好ましくは、 $CaF_2$  及び  $CaF_2 - CaO$ である）である請求項1から18のいずれかに記載の方法。

【請求項20】

電解質は、固体状態イオン導体、好ましくは固体状態アニオン導体、かつより好ましくはフッ化カルシウム、イットリア安定化ジルコニア（ $YSZ$ ）、又はベータアルミナ構造のような、蛍石型構造（ $AX_2$ ）（式中、 $A=Ca^{2+}、Ba^{2+}、Ce^{4+}、Zr^{4+}$ 、かつ $X=F^-、O^{2-}$ ）を有する固体酸素アニオン導電膜のような固体状態酸素アニオン導体である請求項1から19のいずれかに記載の方法。

【請求項21】

ステップ（f）において、脱酸素チタン金属又は合金は、純粋なチタン、チタン鉄又はチタン及び $Fe、Ni、Co、Zr、Hf、Cr、Mo、W、Mn、Re、V、Nb、Ta、Al、Si、Cu$ を含むが、それに限定されないもう1つの元素の合金から選択される請求項1に記載の方法。

【請求項22】

請求項1から21のいずれかに記載の方法によって調製される時の、純粋なチタン、チタン鉄又はチタン合金から選択される脱酸素チタン金属及び合金。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば、熔融チタニアスラグ、熔融イルメナイト、熔融白チタン石、熔融ペロブスカイト、熔融チタン石、及び熔融天然又は合成ルチル等の、液体状態の化合物を含む導電性酸化チタンからチタン金属又はチタン合金を連続電解採取する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

チタン金属は、その独特な一連の特性：すなわち（i）高い比強度、（ii）高い融点、及び（iii）種々の過酷な化学環境での優れた耐食性のために1950年代初期から商業的規模で生産及び製造されている<sup>1</sup>。実際に、世界中で生産されるチタン金属の約55%は、ジェットエンジン、機体構成部品、及び宇宙及びミサイル用途のような、民間及び軍用航空機及び宇宙船における構造金属として使用されている<sup>2</sup>。チタン金属は、化学処理工業（30%）、スポーツ用品及び消費財（14%）、及び小規模発電、海事、軍需品、建築及び医療でも用いられる<sup>3</sup>。チタンスポンジ、チタン生産中の第一次金属型は、ヴィルヘルム・ユスティン・クロール（Wilhelm Justin KROLL）博士によって発明され<sup>4</sup>、かつ1940年代に特許を受けた<sup>5</sup> 工程によって今もなお世界中で工業的に生産される。クロール法は、純マグネシウム金属による気体四塩化チタンの金属熱還元からなる。しかしながら、今日、自動車部品のような潜在的巨大市場は、第一次金属のコストが50～70%減少することをなおも期待している。しかしながら、このコストは、金属を得るために使用される高価なステップのために高く維持されるのみである。クロール法が最初の工業的な導入から、改良されたとしても、なおも幾つかの欠点を有する：すなわち（1）それが、高価な休止時間を引き起こす厳密にバッチ条件で行われ、（2）反応物間の非効率的な接触が、遅い反応速度を引き起こし、（3）それが、関連する健康及び安全問題のために、主要供給物としての揮発性及び腐食性四塩化チタン（ $TiCl_4$ ）の調製、精製、及び使用を必要とし、（4）工程は、原料として高価な天然ルチル又はルチル代用品（例えば、改良チタニアスラグ、合成ルチル）を容認することしかできず、（5）マグネシウム及び塩素が、スポンジの最終コストの6%に相当する熔融塩中の電解によって反応生成物から回収されねばならない、（6）最終インゴットの低い残留酸素及び鉄含量の仕様が、インゴットの最終コストの約30%に相当する、混入した混在物を除去するために、

粗チタンスポンジの高価かつ複雑な精製ステップ（例えば真空蒸留、及び／又は酸浸出）を必要とし、最後に（7）それが、使用可能な延伸材が得られる前に大規模な再処理（すなわち、再溶解、鋳造、鍛造）を必要とする樹状結晶又は粉末を生産するのみであり、かつ50%の損耗が、チタン部品製造では普通なことである。

【0003】

全ての上記理由のために、1970年代初期からチタン金属を生産するための新しいルートを積極的に追及するために、幾つかの学術機関と共同してチタン工業が深く係わった。研究及び開発の焦点は、冶金用途の高純度かつ低コストのチタン粉末又はインゴットを生産するための連続工程を開発することに向けられた。

【0004】

多くの代替的方法が、実験室段階を超えて審査されたか、又はチタン結晶、スポンジ、粉末、及び合金を調製するために検討されたが、何一つとして工業的生産に達しなかった。

【0005】

これらの公知の工程には：(i) 気体及びプラズマ還元、(ii) テトラヨード分解、(iii) カルシウム熱及びテルミット還元、(iv)  $TiCl_3$  及び  $TiCl_2$  の不均化、(v) 炭素熱還元、及び(vi) 溶融塩中の電解採取が含まれる。大部分は、著者であるナショナル・マテリアルズ・アドヴァイザリー・ボード・コミッティー (National Materials Advisory Board committee) (NMAB)<sup>6</sup> のパネルによって、最も有望な代替的ルートであると見られる電界採取を除き、近い未来に生産に発展する見込みがないと考えられた。

【0006】

実際に、電解工程を利用する鉍石からの純粋金属の抽出及び調製は、電解採取として周知である。この比較的簡単な方法は、負極（すなわち陰極、-）によって供給される電子による適当な電解質中に存在する金属カチオンの電気化学還元に基づき、他方で正極（すなわち陽極、+）では、酸化反応が起こる（例えば陽極溶解、ガス放出等）。電解の、第1のファラデーの法則によれば、電着金属量は、通過した電気量の一次関数である。今日では、現在の工業的な電解工程の中で、幾つかは、電着金属への水性電解質を使用する（例えば、Cu、Zn、Ni、Pb、Au）。

【0007】

残念ながら、水性電解質は、狭い電気化学的スパンを示し、かつチタンのような高度に電気陽性かつ反応性金属を調製するためには適さない。

【0008】

実際に、陰極（すなわち負）電位が、電極に加えられる時、陽子の電気化学還元の競合工程が、水素ガスの発生と共に起きる。この主要な寄生反応は、還元電流の大部分を消費し、それにより全体的な電流効率を激烈に減少させる。

【0009】

大きな水素発生過電位を示す陰極材料（例えばCd、Hg、Pb）の可用性にもかかわらず、かかる金属を効果的に電着させることは、文献中で報告された多数の試みにもかかわらず、これまで全く不可能であった。<sup>7 8 9 10 11</sup>

【0010】

有機電解質もテストされたが<sup>12 13 14</sup>、その広い分解電位限界にもかかわらず、適切な支持電解質が溶解した有機溶剤は、電極間隙間の抵抗降下、無機塩の低い溶解度、その高いコスト及び毒性を増加させるその低い導電性が原因で未だ工業的に使用されていない。

【0011】

対照的に、溶融塩に基づく電解質は、1900年代初頭から重要な構造金属（例えばAl、Mg）の電解調製において、かつ小さい範囲で、アルカリ及びアルカリ土類金属（例えばNa、Li、及びBe）の調製にすでに工業的に使用された。

【0012】

実際に、融解無機塩は、水性電解質を越える多数の魅力的な特徴を示し<sup>15 16 17</sup>、これらの利点は、次の通りである：(1)それらは、チタンのような高い電気陽性金属の電着を可能にする、分解限界の間で広い電気化学的スパン(すなわち高い分解電位)を有するイオン液体を生産する。(2)アレニウの法則に基づき、無機塩を溶融するために必要な高温は、時間収量を増加させることに適した速い電気化学反応速度を促進する。(3)ファラデー効率は、通常100%に近い。(4)そのイオン状態故に、溶融塩は、抵抗降下を最小限に抑え、より低いエネルギー消費を誘発する高い電気イオン伝導率を有する。(5)浴中の電気活性種の高い溶解度は、高い陰極電流密度で操作することを可能にする高い溶質濃度を使用することを可能にする。

#### 【0013】

従って、電解採取チタンにとって最も有望なルートは、溶融塩電解質中で行われる高温電解工程を開発することであることが明らかになった。しかしながら、今日まで行われた多数の試みにもかかわらず、チタン金属を工業的に生産するために溶融塩に利用可能な電解工程は未だない。工業的な成功に達するために、新規な電気化学的ルートは、エネルギー需要の主要な問題を解決し、クロール法に徹底的に取り組み、かつまた今日まで失敗を引き起こした落とし穴を克服せねばならない。

#### 【0014】

実際に、チタン金属の電解生産は、クロール法に代わる連続工程を開発する目的で、広く調査されてきた。いくつかの試みが、工業中でなされた。

#### 【0015】

初期の作業は、1950年からナショナル・レッド・インダストリーズ・インコーポレテッド(National Lead Industries, Inc.)により、かつ1956年にネヴァダ州ボールダー・シティーの旧米国鉱山局(U.S. Bureau of Mines)(USBM)によってなされた。小型のパイロットが、チタンの電解採取を調査するために建造された<sup>18</sup>。それは、純鉄によって裏打ちされ、かつ添加される $TiCl_2$ とほぼ共晶組成で $LiCl-KCl$ 混合物から作られる溶融電解質を含む12インチの円筒形容器からなる。槽頂部の3つの等しく間隔を空けた開口部は：(i)交換可能な陽極集合体、(ii)四塩化チタン供給装置、及び(iii)陰極を收容する。エアロックと組み合わせられた3つの滑り弁は、槽を汚染せずに、集合体の迅速かつ容易な導入又は除去を可能にした。所望の溶質(すなわち $TiCl_2$ )は、チタン金属スクラップによる理論量の $TiCl_4$ の化学還元か、陰極での $TiCl_4$ の直接電気化学還元によって現場で生産された。実際に、共有結合化合物の $TiCl_4$ は、イオン化せず、かつ $TiCl_2$ のようなイオン化合物に転換されねばならない。濃度は、供給陰極及び陽極のみを操作すること及び2ファラデーの電荷につき1モルの $TiCl_4$ を供給することによって増加した。全ての場合に気体 $TiCl_4$ が、モリブデンでメッキされ、かつ溶融物の表面レベルの下に浸漬される供給ニッケル管によって陰極に近接した浴に導入された。新しく形成された $Ti^{2+}$ の酸化及び陽極で発生した塩素による溶解 $TiCl_4$ のドラッグアウトを避けるために、アラウンドム(alundum)(登録商標)のできた多孔質セラミック隔膜(すなわち86重量%の $Al_2O_3$ -12重量%の $SiO_2$ )<sup>19</sup>が、別個の陽極液及び陰極液区画を形成する、浸漬した黒鉛陽極を取り囲んだ。報告された、特定された最適操作条件は：(1)溶質の沈殿を妨げるために500°Cを超え、かつアラウンドム隔膜の重度の腐食を避けるために550°C未満の、通常520°Cの操作温度、(2)溶質含量が、2~4重量%の $TiCl_2$ であり、(3)1~5kA・m<sup>-2</sup>の陰極電流密度、他方陽極電流密度は、5~10kA・m<sup>-2</sup>であった、(4)1.5kA・m<sup>-2</sup>の隔膜電流密度、であった。上記条件で実験を行うことにより、USBMは、高純度チタンが、68HBの低さのブリネル硬度で、かつ60%の電流効率で電解採取されたことを主張した。しかしながら、周期的にチタン結晶によって塞がれる又は詰め込まれる隔壁の頻繁な失敗により、面倒であることが判明された。チタン含量が増加すると、セラミック隔壁が、導電性になり、かつ次に双極電極の役割を果たし、かつ浴から急速に除去されねばならなかった。1972年に、同じ著者が<sup>20</sup>、2種類の隔膜材料：すなわち(i)固体材料の複合隔膜、及び(ii)ゆるく詰めた材料の複合隔膜の

、実際の性能を評価するために、226.8kg(すなわち500lb.)の浴を含むより大きな長方形の槽を建造した。固体隔膜に関して、アランダム被覆ニッケルスクリーンが僅かな劣化を示したが、多孔質アランダム隔膜と同じ電流密度限界の対象になることが観察された。他方で、アルミナのようなゆるく詰めた材料を有するセメント被覆ニッケルスクリーンは、強度、柔軟性、耐食性、及びチタンの低い置換の点で最高の材料であった(0.2~1.0重量%)。

【0016】

1968年に、タイテニウム・メタル・コーポレーション(Titanium Metal Corporation)(TIME T)のプリスク(Priscu)<sup>21</sup>は、新規な電解採取電解槽が、特許を受け<sup>22</sup>、設計され、かつネヴァダ州ヘンダースンで作動することを明らかにした。この電解槽は、非隔膜バスケット陰極型に基づく独特のパイロットであった。槽は、バスケットの周辺に16個の陽極を有する、吊り下げられた中央金属バスケット陰極を使用した。中央バスケット陰極は、4つの側面が有孔鋼板でできており、他方、底面及び上面が盲板である立方体の箱であった。4つの鋼棒が、陰極コレクタの役割を果たすために、バスケット中で使用され、他方でTiCl<sub>4</sub>は、バスケット中心に位置決めされた管を使用して供給された。TiCl<sub>4</sub>はバスケット壁の中心に低率で最初に供給された。この多孔質側壁付着物は、減少したTiCl<sub>2</sub>をバスケット内部に保つための隔膜として役立ち、他方で機械システムが、大きな陰極付着物を、不活性ガスを充満させたチャンバに引き出し、新規な陰極を設置し、かつ不活性ガスを再使用のために回収するために備えられた。溶解チタンカチオンの平均原子価は、高級チタン金属の電着を得るために、非常に低く、一般的に2.1以下に維持される。TIME Tは、パイロットプラントの後期モデルが、1回の陰極付着で、363~408kg(すなわち800~900lb.)までのチタン金属を生産したことを主張した。このパイロットプラントは、約68トン(すなわち150,000lb.)の電解チタンスポンジを生産したが、クロール法によりスポンジを作る過剰設備が原因で1968年に操作を中止した。

【0017】

その後1971年に、橋本(Hashimoto)らは、酸化物又は混合酸化物からのチタン金属の電解採取に関して幅広く取り組んだ<sup>23 24 25</sup>。チタン溶質は、TiO<sub>2</sub>、FeTiO<sub>3</sub>、CaTiO<sub>3</sub>、又はMgTiO<sub>3</sub>のような固体化合物として熔融フッ化物浴に導入された。テストされた溶融化学的性質は、CaF<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>、BaF<sub>2</sub>、NaF、及びそれらの混合物であった。第1の電解研究は、黒鉛陽極及び陰極によって1600℃を超える温度で行われた。CaF<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>(1~10重量%)、及びCaF<sub>2</sub>-CaTiO<sub>3</sub>(10重量%)溶融システムの場合にのみ、熔融チタンが得られたが、多くの炭素及び酸素(2~4重量%)、によって汚染された。他の場合には、微細なチタン粉末のみが得られた。予備段階の結果の後、彼らは、1300~1420℃でCaF<sub>2</sub>、BaF<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>-MgF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>-NaF、CaF<sub>2</sub>-MgF<sub>2</sub>-NaF、CaF<sub>2</sub>-MgF<sub>2</sub>-NaF<sub>2</sub>、及びCaF<sub>2</sub>-MgF<sub>2</sub>-SrF<sub>2</sub>から作られる溶融塩浴中で行われる、純粋なTiO<sub>2</sub>からチタンを電解採取することに焦点を当てた。CaF<sub>2</sub>及びBaF<sub>2</sub>浴中で電着されたチタンは、黒鉛電極が原因で相当に汚染された。CaF<sub>2</sub>-NaF及びCaF<sub>2</sub>-MgF<sub>2</sub>-NaFのような、NaFを含む融解塩中で、微細粉状付着物のみが、発生した同時ナトリウム還元により得られた。MgF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>-MgF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>-MgF<sub>2</sub>-BaF<sub>2</sub>、及びCaF<sub>2</sub>-MgF<sub>2</sub>-SrF<sub>2</sub>浴中で、樹状付着物が得られた。彼らは、最良の結果が、CaF<sub>2</sub>-MgF<sub>2</sub>浴中で得られるが、付着物の純度は、業界によって要求される通常の等級のチタンスポンジほど高くないことを指摘した。第3項で、チタンの電解採取は、完全に密封された槽を使用してアルゴン雰囲気1020~1030℃で、CaF<sub>2</sub>-MgF<sub>2</sub>(50-50重量%)溶融塩浴中で行われた。TiO<sub>2</sub>からの電解採取において、電着金属の形状は、電流密度又は槽電圧の増大を伴い、結晶質からスポンジ状に変化した。CaTiO<sub>3</sub>が使用される時、付着物は、スポンジ状である。チタンの材料収量が95重量%より大きかったにもかかわらず、それはなおも商業的スポンジの要件を満たさなかった。

## 【0018】

その後1973年に、ハウメット (HOWMET) グループ (すなわちフランスのペシネー・ユジヌ・キュルマン (Pechiney Ugine Kuhlmann) (P U K) グループの子会社) と密接な作業関係にあるダウ・ケミカル・カンパニー (Dow Chemical Company) は、ミシガン州ホワイトオール (Whiteall) のハウメットのプラントで高純度電解チタンを連続的に生産するために、ディー・エイチ・タイタニウム・カンパニー (D-H Titanium Company) を設立した<sup>26</sup>。槽設計、操作手順、金属の品質、提案される生産、及び経済予測が、コーベル (Cobel) らによって記載された<sup>27</sup>。技術は、ジャックニス (Juckniess) らによってダウ・ケミカルでなされた以前の作業において設計された槽に基づいた<sup>28</sup>。実際に、ディー・エイチ・タイタニウム設計における主要な槽改良は、必要な電気特性及び流動性を与えるためにコバルト又はニッケルによって無電解メッキされた金属スクリーン隔膜の製造であった。槽は、熔融塩電解質として  $\text{LiCl-KCl-TiCl}_2$  (約2重量%の  $\text{TiCl}_2$ ) によるアルゴン雰囲気下で520°Cで操作された。 $\text{TiCl}_4$  は、二塩化物  $\text{TiCl}_2$  へ還元が槽中の別個の供給陰極で行われる、前還元陰極区画へ連続的に供給される。金属への最終還元は、別個の付着陰極で連続的に行われた。陰極は、熱した状態で周期的に除去され、かつ不活性雰囲気下で剥離機中に置かれた。金属加工陰極は、自己位置決めかつ自動操作機械的装置によってアルゴン雰囲気下、電解槽中で個別に引張られ、剥離され、かつ取り替えられた。電極を同伴し、かつチタン結晶を含む、密閉したアルゴン遮蔽ホッパは、中身を排出するために開放される前に冷却された。結晶質金属及びドラグアウト塩は、3/8インチの大きさに砕かれ、かつ希薄な0.5重量%の  $\text{HCl}$  溶液中に押し出された。次に使用済み溶液は、電解質において使用される比率と等しい比率で  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  及び  $\text{KOH}$  の混合物によって中和された。電解質のドラグアウトは、粗雑に洗浄した金属に関して、1kgの微細チタンにつき約1kgまでチタン結晶の大きさによって変化した。ドラグアウトは乾燥され、かつ磁気分離器を通り過ぎ、かつ金属微粉は、約80メッシュ (177 $\mu\text{m}$ ) の篩い分けによって除去された。彼らは、生産されたスポンジが、低い残留酸素、窒素、鉄及び塩素含量を両方とも示し、60から90HBのブリネル硬度、及び優れた熔融特性を有することを主張した。コーベルらによれば<sup>29</sup>、電解採取に必要な直流 (17.4 kWh/kg) がクロール法に必要とされる直流の約半分のみであるように見える。明らかに満足のゆく純度のチタンスポンジが、比較的小型のパイロットプラント電解槽中で、1日当たり86キログラムまでのチタン日産量で生産されたと主張されたが、チタンの電解採取は、工業規模には程遠かった。

## 【0019】

残念なことに、1982年12月30日に、アメリカン・メタル・マーケット (American Metal Market) によれば、共同プログラムを完成するための経費及び当時の経済情勢が、ディー・エイチ・タイタニウム・カンパニーの解散を余儀なくした。各会社 (すなわち、ダウ及びハウメット) の分割により、ダウは、電解工程に関する幾らかの研究開発作業を継続したが、成功は収められず、他方フランスで行われた幾らかの作業に独立して特許を受けたハウメット<sup>30 31</sup> は、その後、金属製造領域に焦点を合わせた。

## 【0020】

1985年に、イタリアの科学者であり実業家であるマルコ・ヴィチェンゾ・ジナッタ (Marco Vincenzo Ginatta) によって所有されるイタリア企業、エレクトロキミカ・マルコ・ジナッタ・エッセ・ピ・ア (Elettrochimica Marco Ginatta S.p.A.) (EMG) は、以前の試み<sup>33</sup> から発想を得た新規な電解採取工程<sup>32</sup> を主張した。チタンの電解調製のためのこの新規な改良された工程は、アルカリ又はアルカリ土類金属ハロゲン化物で電解質において四塩化チタンの溶解及び陰極還元、並びに溶解チタンカチオンの電着を常に使用する。工程は、アール・エム・アイ・タイタニウム (RMI Titanium) によって支持され、かつこの企業は、パイロットプラントを建造した。ジナッタは、このプラントの経常生産高が、1985年には年間70トンに達した主張した<sup>34</sup>。残念ながら1990年にRMIは、「技術的問題」解決することが不可能であることが原因でプラントを閉鎖した。



## 【0021】

その後1997～2000年の期間にカワカミら<sup>35</sup>は、エレクトロスラグ再溶融工程を提案した。主要な意図は、電着チタン金属を液状で生産することによって共通樹状電着物を回避することであった。液体チタン金属の直接電解採取は、直流エレクトロスラグ再溶融（すなわち、DC-ESR）装置を使用して調査された技術であった。内径110mmの小規模DC-ESR装置は、直流逆磁性モードで操作され、そこで黒鉛棒は、陽極として使用され、かつ鋼又は銅基板は、陰極として使用された。使用されたスラグは、 $\text{CaO-CaF}_2\text{-TiO}_2$ 混合物であった。電流は、約1.5kAであった。ある実験条件で、若干のチタンは、金属プール中で電着された。熱収支の観点から、十分な熱が溶融スラグ相でジュール加熱によって供給された。公表された結果から、残念なことに大部分の付着物が、TiCとして得られ、かつ還元の電流効率が1.5%のみであったことが判る。

## 【0022】

1999年に、工程は改良され<sup>36</sup>、より大きな電極間距離によって、還元の電流効率は18%までになった。状態は、電解条件と共に変化するが、若干のチタンは、基板に電着された。純粋なチタン金属片が、より大きな電極距離による作業後に凝固塩中で得られた。本工程による液体チタン金属の電解採取は、金属プールを形成するために十分な熱が、大きな電極間距離で供給され得るならば、可能であるという結論が出された。DC-ESR工程は、1988年に特許を受け、かつ2000年に再び実施され、かつ次に最近ECS会議で紹介された<sup>37</sup>。

## 【0023】

チタンの溶融プールを使用する考えはまた、アルミニウムに対するように、陰極として液体チタンプールを使用する溶融金属の回収に基づく、チタンを電解採取する新規な方法の特許を受けた、ジナッタ・トリノ・テクノロジー（Ginatta Torino Technology）（GTT）、によって最近主張された<sup>38</sup>。

## 【0024】

ジナッタの主要な意図は、アルミニウムに関するように、電着チタン金属を液状で生産することによって共通樹状電着物を回避することである。しかしながら、1750℃で操作する工程は、高価な二酸化チタンを四塩化チタンに転換すること及び $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$ でできた、かつカルシウム金属Caを含む溶融塩電解質への供給原料の溶解がなおも必要である。

## 【0025】

最近、2000年に、ケンブリッジ大学材料科学部（Dept. of Materials Science）のフレイ（Fray）、ファーシング（Farthing）及びチェン（Chen）<sup>39-40</sup>によって得られた早い時期の結果に基づき、英国ハンプシャー、ファーンバラ（Farnborough）のディフェンス・エヴァリュエーション・アンド・リサーチ・エイジェンシー（Defence Evaluation and Research Agency）（DERA）で早期審査が行われ、かつ特許を受けた<sup>41-42</sup>。新会社ブリティッシュ・タイタニウム（British Titanium）（BTi）が、化学文献がケンブリッジ又はFFC工程と読んだ新規に発見された工程<sup>43</sup>を商品化するために組織された。工程は、1993年に岡部（Okabe）らによってチタン金属を精製するために最初に応用された<sup>44-45-46</sup>、固体二酸化チタンの電気化学的脱酸素を主張する。発明者らは、還元反応が、最初に固体 $\text{TiO}_2$ でできた陰極から950℃で進行し、他方酸素アニオンの酸化が、二酸化炭素の発生を伴い黒鉛陽極で起きることを実験室規模で証明した。純粋な塩化カルシウム（ $\text{CaCl}_2$ ）が、その高い酸素溶解度及び酸素アニオンに対する優れた移動輸送性が原因で、溶融塩電解質として選択された。発明者らによれば、純粋なチタン金属の生産工程は、次の一連の操作からなる。純粋な二酸化チタン粉末は、ペースト（past）又はスリップを形成するために、適切なバインダーと混合され、かつローリング又はスリップ鑄込のような窯業で一般的な技術の一つを使用して長方形形状の陰極に鑄造する。未加工の陰極は、次に固体セラミック材料を生産するために焼結を開始するため空気窯中で燃やされる。焼結後、形状は、固体陰極を示す。チタン還元は、

不活性ガスを充満させた密封した電解槽中で起きる。槽は、陰極による、自動エアロックを通して挿入及び除去されるそのサイクルの様々な段階での陰極による連続操作用に設計される。陰極電位を制御することにより、酸素は、二酸化チタンから除去され得、クロールのスポンジに形態的に類似する高純度金属を残すことを可能にする。槽電圧は、約3Vであり、それは $\text{CaCl}_2$ の分解電圧(950°Cで3.25V)のすぐ下であり、陽極での塩素の発生を回避するが、 $\text{TiO}_2$ の分解電圧(950°Cで1.85V)を優に上回る。チタン金属の酸素含量を減少させるためには、十分な過電位が必要である。発明者らは、元の陰極への $\text{TiO}_2$ との金属酸化物の理論混合物も同時に金属に還元され、微細構造が異なるがチタン合金も生産する可能性をもたらすことを主張している。工程は、卓上規模の反応器(すなわち1日につき1キログラム)において証明された。ケンプリッジ工程は、先達が遭遇した問題の幾つかを克服することを主張したが、しかしながら将来の商業的發展のための工程の拡大において幾つかの重大な落とし穴がある。第1に、それは極めて低い空時収量、すなわち単位時間及び陰極表面積あたりの生産されるチタン質量、を有する。これは、陰極/電解質界面で固体チタン金属層を横切る酸素の遅い拡散速度に関連する。実際に、焼結 $\text{TiO}_2$ のできた多孔質ペレットを完全に還元するためには、数時間が必要であり、かつ非常に大きな陰極表面積は補正する必要がある。第2に、廃 $\text{CaCl}_2$ は、反応完了後に過剰される水によってチタンから除去され得るだけであるので、それは厳密にバッチ工程である。最後に、それは四塩化物からそれ自体が生産される供給原料として二酸化チタンペレットの高価な調製を必要とし、かつ供給材料を導電性にする予備調製が必要である。

#### 【0026】

同じく2000年に、シャーマ(Sharma)<sup>47</sup>は、800°Cで $\text{CaCl}_2 - \text{CaF}_2$  熔融塩混合物中で行われる亜鉛-カルシウム合金による純粋な二酸化チタンのカルシウム熱還元を提案した。チタン粉末は、その後非常にエネルギーを要する真空蒸留によって形成されるZn-Ti合金から回収された。

#### 【0027】

2001年に、フォーティン(Fortin)<sup>48</sup>は、いわゆる「シャトル合金」を使用して、イルメナイトからチタン金属を得る、もう1つの工程を提案した。2つの連続するステップを含む工程は、高価な材料を必要とし、かつ幾つかは、工業工程に関する環境問題を有し、かつ同じくエネルギーを要する。

#### 【0028】

2001年に、ボストン大学(Boston University)のパル(Pal)らは、固体酸化物膜(SOM)工程を使用するチタンを含む反応性金属を電解採取する新規な方法を示唆した<sup>49</sup>。特許を受けた方法は、陽極に電解質のアニオン種を輸送することが可能な固体イオン膜によって高温熔融物から分離される多孔質ガス拡散陽極を使用して、陰極で電着する金属のカチオンを含む熔融塩電解質を電解することからなる<sup>50 51</sup>。それにもかかわらず、この工程は、陰極の電気化学的脱酸素を使用しなかったし、また液体陰極材料の役割を果たす熔融チタニアスラグに浸漬される唯一の電解質として、SOMを使用することのいかなる言及もなされていない。

#### 【0029】

これまで、先行技術に記載されたいかなる工程も満足できることを証明するか、又は工業的な支持を得ていなかった。先行技術の工程のどれも、チタン金属及び合金を電気化学的に生産するために、粗チタニアスラグのような高価でないチタン供給原料を直接的に使用していない。実際に、多くの粗チタニアスラグが、カナダのケベック・アイアン・アンド・タイテイニウム・インコーポレイテッド(Quebec Iron & Titanium Inc.)(QIT)又は南アフリカのリチャーズ・ベイ・ミネラルズ(Richards Bay Minerals)によって工業的に生産されるような、電気アーク炉(EAF)中で無煙炭によるヘモイルメナイト(hemo-ilmenite)又はイルメナイト鉱石濃縮物の炭素熱還元によって工業的に生産されている。実際に、チタニアスラグは、半導性行動を示し、かつそれ故に、電極材料としていかなる処理及び添加剤もなしに使用され得る。室温での大量の固体に対する10S・m

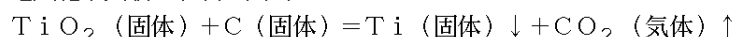
-1 から液相線温度を越える溶融物に対する  $1.21 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  に及ぶその良好な導電性は、それが含む亜当量酸化チタンに関連する。これらの酸化物は、全体的な化学式  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  (但し  $n$  は少なくとも 4 に等しい整数である) (例えば、 $\text{Ti}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Ti}_5\text{O}_9$ 、 $\text{Ti}_6\text{O}_{11}$ ) を有する典型的なアンダーソン・マグネリ (Andersson-Magneli) 結晶構造<sup>52</sup> を示す。実際にこれらの酸化物は、室温での純粋な状態において、時に純粋な黒鉛よりも低くさえある電気抵抗率を示す (例えば、 $\text{Ti}_4\text{O}_7$  に関して  $630 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  の低さ)。

【0030】

これら酸化チタンの高純度な形状は、IMI のヘイフィールド (Hayfield)<sup>53</sup> によって電極材料として最初に示唆され、かつ現在英国企業のアトラヴェーダ・リミテッド (Atraverda Ltd.) によって生産され、かつ商品名 Ebonex (登録商標)<sup>54</sup> で商品化されている<sup>55</sup>。

【0031】

固体チタニアスラグを電解質として塩化カルシウムにより  $950^\circ\text{C}$  で電気化学的に脱酸素するために RTIT で行われた最初の実験は、工程が正常に機能するが、スラグ/電解質界面でチタン-鉄合金の薄く、かつ脆い層を生産するのみであることを示した。全体的な電気化学実験は、次の図式:



を有する二酸化チタンの炭素熱還元に相当する。実験結果は、電気化学反応が極めて高い比エネルギー消費及び極めて低い空時収量の両方を示すことを証明した。これらの低い性能は、主に、酸素アニオンの拡散による適正な物質移動を妨げるスラグ/電解質界面で新規に形成されたチタン金属層によるものとされた。還元すれば、固体チタンの薄層が生産されるや否や、工程は「抑えられ」、かつ若干更に続行する。 $1350^\circ\text{C}$  までの高温で脱酸素することも達成されたが、改良された性能にもかかわらず、工程は実益のある工業的工工程として満足できないままであった。

【0032】

このようにして、化合物を含む酸化チタンの改良された脱酸素工程に関する重大な必要性が残っている。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0033】

概括的に言えば、本発明は、化合物を含む酸化チタンの改良された脱酸素工程を提供する。このように、本発明は、酸化チタン、酸化チタン鉄、チタン化合物及びその混合物から選択された化合物を含む導電性酸化チタンからチタン金属又はチタン合金の電解採取方法を提供する。方法は、次のステップ:

- (a) 溶融材料を提供するために、液体状態に対応する温度の化合物を含む導電性酸化チタンを提供する;
- (b) 溶融陰極材料の役割を果たす導電性液体のプールを形成するために、溶融材料を電気化学反応器に注ぐ;
- (c) 溶融陰極材料を電解質、好ましくは溶融塩又は固体状態イオン伝導体の層で被覆し、これにより溶融陰極材料及び電解質の間に界面を提供する;
- (d) 前記電解質中に少なくとも 1 つの陽極を提供し、前記陽極は、電源に動作可能なように接続される;
- (e) 陽極及び陰極の間を循環し、かつ前記電源によって誘発される電解によって電解質との界面で、溶融陰極を電気化学的に脱酸素する;
- (f) 結果として生じる脱酸素チタン金属又はチタン合金を回収することを含む。

【0034】

もう 1 つの関連する実施態様では、方法は、次のステップ:

- (a) 溶融陰極材料として使用される溶融材料を提供するために、液体状態に対応する温度の化合物を含む導電性酸化チタンを提供する;

(b) 熔融電解質、好ましくは熔融塩又は固体状態イオン伝導体を電気化学反応器中に提供する；

(c) 熔融陰極材料を前記電解質に注ぎ、かつ熔融電解質の下層として熔融陰極材料を沈殿させることにより、相対密度に基づく分離を可能にし、これにより熔融陰極材料及び電解質の間に清浄な界面を提供する；

(d) 前記電解質中に少なくとも1つの陽極を提供し、前記陽極は、電源に動作可能なように接続される；

(e) 陽極及び陰極の間を循環し、かつ前記電源によって誘発される電解によって電解質との界面で、熔融陰極を電気化学的に脱酸素する；

(f) 結果として生じる脱酸素チタン金属又はチタン合金を回収することを含む。

【0035】

もう1つの関連した実施態様において、電解質は、溶解されてなく、かつ単に、化合物を含む酸化チタンの熔融陰極中に浸漬されるガス拡散陽極の一部である。

【0036】

好ましい実施態様に置いて、方法は、連続工程の一部として行われる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0037】

一般的に言えば、本発明は、熔融チタニアスラグ、熔融イルメナイト、熔融ペロブスカイト、熔融白チタン石、熔融チタン石、及び熔融天然又は合成ルチルのような、液体状態の導電性混合酸化チタン化合物からチタン金属又はチタン合金の電解採取方法に関する。

【0038】

図1～3を参照すると、本発明の方法を実施するための装置(10)が示されている。図1～3に記載された装置は、陽極の選択においてのみ相違する。方法は、無煙炭によりヘモイルメナイト又はイルメナイト鉱石を製錬するために一般に使用される操作電気アーク炉から直接に粗かつ熔融チタンスラグ(12)を重力による引き出し又はサイホンによる吸い上げを好ましくは含む。液体陰極材料(-)(12)の役割を果たすプールを形成するために熔融チタニアスラグと電解槽(14)の底部に注ぐ。液体陰極(12)は、熔融フッ化カルシウム(すなわち螢石)又は固体状態酸素イオン導体(例えばイットリア安定化ジルコニア、ベータアルミナ)のような熔融塩電解質(16)の層で被覆される。消耗炭素陽極(18)、図2で数字(20)として示される不活性寸法安定性陽極、又は図3で数字(22)として示される可燃ガスを供給されたガス拡散陽極(+)のいずれか少なくとも1つで、熔融チタニアスラグを高温で直流電解によって陰極で還元する。電気化学脱酸素は、金属鉄及びチタンよりも不活性な他の遷移金属(例えばMn、Cr、V等)のような金属不純物の小滴を最初に生産する。それ故に鉄金属及びその他の金属小滴は、液体金属プールを形成する電解槽の底部に重力沈降することによって沈み、他方で酸素アニオンは、陽極へ熔融塩電解質を通り拡散及び移動する。消耗炭素陽極の場合、二酸化炭素ガスが、陽極で発生する。一旦全ての鉄及びその他の金属が、電解で除去されると、サイホンにより吸い上げられ又は出湯口(24)で引き出される。装置(10)は、電解槽が汚染されずに材料の除去及び挿入を可能にするために、水冷フランジ(26)及び滑りゲート弁(28)を備える。

【0039】

一旦、第1の脱酸素金属又は合金が除去されると、次に熔融物の温度は、チタニア含量中の濃度を補うために、ジュール加熱により増大する。次に液体チタン金属の小滴は、スラグ/電解質界面で電着され、他方で酸素アニオンは、陽極へ電解質を通り拡散及び移動する。熔融チタニアスラグと比較した液体チタンのより高い密度が原因で、液体チタン小滴は、凝集後に、純粋な液体チタン金属のプール(30)を形成する電解槽の底部に重力沈降によって沈む。純粋な液体チタン金属は、連続的に重力によって引き出されるか、又は不活性雰囲気下でサイホンにより吸い上げられ、かつ高密度な、凝集性の、かつ大きな塊に鑄造される。

【0040】

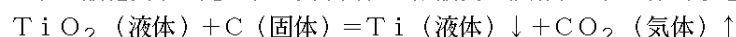
第1及び任意のステップは、無煙炭によるヘモイルメナイト又はイルメナイト鉱石濃縮物を製錬するために一般に使用される操作電気アーク炉(EAF)から直接に粗溶融チタンスラグを引き出し又はサイホンによる吸い上げることからなる。冶金工業で周知である技術(例えば出湯口、滑りゲート)を使用して高温の溶融液体を電気化学反応器に伝達する。伝達は、再度溶融する必要性なしにエネルギー消費をできるだけ低く維持するために、溶融チタニアスラグの顕熱及び潜熱を不変に保つことを目的とする。溶融チタニアスラグの温度は、通常粗チタニアスラグに関して77~85重量%のTiO<sub>2</sub>、かつ改良チタニアスラグ、天然又は合成ルチルでできた溶融物に関して92~96重量%までであるチタニア含量に応じて、通常1570℃~1860℃である。

【0041】

好ましくは、溶融チタニアスラグは、アルカリ土類金属ハロゲン化物のような、但しより好ましくはアルカリ土類金属塩化物又はフッ化物、最終的な好ましきでは冶金級螢石(fluorspar)(すなわち、螢石(fluorite)又はフッ化カルシウムCaF<sub>2</sub>)のような溶融無機塩又はその混合物でできた電解物をすでに含む炉に流される。

【0042】

好ましい実施態様では、連続操作のために設計された電解槽(14)は、大きなゲート弁(28)によって閉鎖される緊密なエアロックを通して空気及び湿気が少しも入ることなく、サイクル中の様々な段階で電気化学反応器に挿入及び除去され得る消耗炭素陽極(18)又は不活性寸法陽極(20)又はガス拡散陽極(22)を有する高温炉からなる。耐火壁は、チタン金属、チタニアスラグ及び電解質の両方の厚い、保護凍結層(バンク)を維持するために、外側から水冷される(32)。このことは、高温でこの三元系を内蔵し、かついかなる腐食問題も回避するためになされる。電解中、熱はジュール加熱によって電気化学反応器に供給されるのみである。電解は、直流電源又は整流器によって、溶融チタニアスラグ陰極(-)及び陽極(+)の間に直流を加えることによって、ガルバノスタット条件下で(すなわち、定電流で)行われる。通常、5kA・m<sup>-2</sup>の高い陰極電流密度が、3ボルト未満の槽電圧により与えられる。チタン金属の融点(1660℃)より上の高い操作温度、及び溶融チタニアスラグの密度(3510kg・m<sup>-3</sup>)と比較した純粋液体チタンのより高い密度(4082kg・m<sup>-3</sup>)が原因で、スラグ/電解質界面の電着チタンは、純粋液体チタン金属のプールを形成する電解槽の底部で重力沈降によって洗む、液体金属の小滴を形成する。プールは、効果的な集電器の役割も果たし、かつスラグ電解質界面で酸素拡散を決して妨げない。他方でチタニアから除去された酸素アニオンは、二酸化炭素が発生する炭素陽極へ拡散及び移動する。全体的な電気化学反応は：



によって示される全体的な反応式を有する二酸化チタンの炭素熱還元に相当する。電解槽中の溶融チタンスラグのレベルは、連続操作電解を確実に行うために常に調整される。液体チタン金属は、不活性アルゴン雰囲気下で連続的に引き出され、かつ大きな高密度、かつ凝集性チタン鑄塊に鑄造される。生産されたチタン金属鑄塊は、低残留酸素、窒素、鉄及び塩素含量、60HBのブリネル硬度のような、米国材料試験協会(ASTM)<sup>56</sup>の規格B299-99に従った等級EL-110を少なくとも満たす、高い純度及びその他の特性を示した。電解採取工程は、生産されるチタン金属1kgにつき7kWhより低い比エネルギー消費を常に示す。

【0043】

従って、本発明は：(1)四塩化チタン又は純粋二酸化チタンのような以前の供給原料よりも遥かに安価な粗チタニアスラグのような、未加工かつ導電性混合酸化チタン化合物を電気化学的に、連続的に、かつ1つのステップで脱酸素すること。(2)好ましくはそのまま、いかなる事前処理又は添加剤導入もなしに、陰極材料として溶融チタニアスラグを使用すること。(3)溶融チタニアスラグは、イルメナイト製錬用に工業的に使用される電気アーク炉から直接にサイホンにより吸い上げられ得るので、溶融チタニアスラグの高い顕熱及び潜熱を利用すること。(4)密度差を原因として、溶融チタニアスラグの下の電解槽の底部で、液体金属プールとして電着チタンの小滴を電力沈降によって迅速に

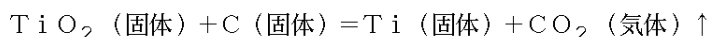
回収することを可能にする、チタニアスラグの液相線温度及びチタン金属の融点より高い温度で電解を操作すること。(5) 熔融ハロゲン化物塩(例えばフッ化カルシウム、塩化ストロンチウム)のような優れた酸素アニオンキャリア、又は固体状態酸素アニオン導体(例えばイットリア安定化ジルコニア、ベータアルミナ)である、高い沸点を有する高温電解質を使用すること。(6) チタン金属、チタニアスラグ及び電解質の両方の保護凍結層を維持するために、電気化学反応器の壁を外側から冷却すること。このことは、高温でこの三元系を内蔵し、かつ潜在的腐食問題を回避するためになされる。電解中、熔融液体を維持するために必要な熱は、好ましくはジュール加熱によって供給されるのみである。(7) 水素、炭化水素、天然ガス、アンモニア、一酸化炭素又は処理溶鉍ガス(すなわち一酸化炭素及び水素混合物)のような可燃ガスを供給された、消耗炭素電極又は不活性寸法安定性陽極又はガス拡散電極を使用すること。(8) 純粋液体チタン金属の連続的なサイホンによる吸い上げ又は引き出し、及びそれを不活性雰囲気下で大きなチタン鑄塊に鑄造することによって、チタン金属の電解生産に関連する以前の問題を、全てでないにしても多くを解決する。

#### 【実施例】

##### 【0044】

(基準実施例) この実施例は、固体チタニアスラグの電気化学脱酸素の性能を提供することのみを目的とする。これは、本発明の性能との今後の比較を可能にするために、基準実験の役割を果たす目的である。例えば、少なくとも85重量%の $TiO_2$ を有するリチャーズ・ベイ・ミネラルズの0.100kgの質量の粗チタニアスラグ(表1参照)は、0.075mm~0.420mmの最終粒径(すなわち40及び200メッシュ・タイラー)まで砕かれ、かつ挽かれる。このステップは、粗チタニアスラグ中に存在する不活性無機質(例えば、ケイ酸塩、硫化物)の除去を容易にし、かつ関連する化学的不純物(例えば、Fe、Si、Ca、Mg)の除去を容易にするためにのみ、実験室規模で要求される。第2に、微粉碎したチタニアスラグは、磁気分離ステップを受ける。例えば製錬工程中にチタニアスラグ中に閉じ込められた遊離金属鉄のような強い強磁性相及びその密接に結合したケイ酸塩無機質は、0.3テスラの低い磁気誘導を使用して効果的に除去され、かつ廃棄される磁性分級物によって分離される。次に残留材料は、1テスラのより強い磁気誘導によって行われる第2の時期分離を受ける。あらゆる反磁性無機相を含む非磁性分級物(例えば、遊離シリカ及びケイ酸塩)も、廃棄される。残留材料は、微細な精製粉碎チタニアスラグからなる。第3に、粉碎材料は、内径5.08cm、かつ高さ10.16cmの純粋なモリブデン坩堝に注がれ、黒鉛加熱素子を有する高温炉中に導入される。炉のチャンバは、水冷フランジによって閉鎖され、適正な気密度が、フルオロエラストマーでできたリングガスケット(例えばViton(登録商標))又は焼きなまし延状金属(例えばCu、Au)によって確保される。装置の構成部品は、高温で空密槽を達成するように選択される。1200℃の温度に達する前に、炉は、中真空ポンピング(すなわち0.01ミリバール)によって背景汚染物質からパージされる。温度に達すると、真空回路が、純粋なアルゴン流に切り替えられた。アルゴン流は、水及び酸素トラップの両方を通じて、それを通過することにより精製される(すなわち、900℃で加熱されたジルコニウム削り屑でできたゲッタ)。次に温度は、1700℃に上げられ、約1時間安定した状態に維持された。一旦完全に熔融されると、チタニアスラグは坩堝内部で冷却される。完全な凝固後に、材料の室温での典型的な電気抵抗率は、一般に600~5000 $\mu\Omega \cdot cm$ である。0.200kgの純粋な塩化カルシウム( $CaCl_2$ )からなる無機塩が、次に添加され、かつ電解浴の役割を果たす。再度炉は、厳重に閉鎖され、かつ純粋な塩化カルシウムの融解温度に達するまで(すなわち775℃)中真空で加熱される。その時点で、真空回路は、純粋なアルゴン流に切り替えられ、かつ温度は、950℃の最終操作温度まで上げられる。次に消耗炭素陽極(例えばSGLカーボンのセミグラファイト(semi-graphite))の直径1.905cmの棒が、チタニアスラグから1.5cmの電極間隔で電解質に浸漬される。一旦熱平衡に達すると、電解は、直流電源によって、消耗炭素陽極(+)及び固体チタニアスラグ陰極(-)の間に直流を加えることによって、ガルバノスタ

ット条件下で(すなわち、定電流で)行われる。 $0.5 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ の漸進陰極電流傾斜が、 $5 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-2}$ の最終安定陰極電流密度まで加えられる。この電解中、平均槽電圧は、4.0ボルト未満である。スラグ/電解質界面に、電気化学脱酸素によりチタン合金の固体層が生産される。他方、チタニアから除去された酸素アニオンは、この層を通して極めて遅く拡散し、かつ二酸化炭素が最終的に発生する炭素陽極へ、電解質を横切って移動する。全体的な電気化学反応は、二酸化チタンの炭素熱還元に相当し、かつ全体的な反応式は：



によって示される。反応の完了後、すなわち、陽極効果が浴中の酸素アニオンの空乏を原因として起きる時、坩堝は、冷却され、かつ塩化カルシウムは、それを熱水で洗浄することにより容易に除去される。溶融物に露出されるチタニアスラグ表面は、次の平均的な化学組成：

- 6.9重量%のTi、
- 2.5重量%のFe、
- 2.5重量%のMn、
- 2.0重量%のCr、
- 1.5重量%のSi

を有する主にチタン合金からなる数ミリメートルの厚さの薄い金属層を現す。この金属層の下で、漸進的な脱酸素工程を確認する、種々の酸素空欠チタニアスラグ領域からなる薄青い灰色から琥珀色、かつ最終的に暗褐色への、頂部から底部までの変色した下位層を識別することが可能である。鉄及びその他の不純物が、チタン層に閉じ込められたままであるので、金属の最終純度は、事実上低く、かつ明らかに、チタンスポンジの商業的明細事項を決して満たさない。その上、これらの条件で電解採取工程は、金属層を横切る酸素アニオンの低い拡散速度、及び酸素が豊富なスラグからの増加した距離に両方が関連した、チタン金属1kgにつき700kWhの大きな比エネルギー消費、及び0.5%のファラデー効率のような、極めて低い性能を示す(表3参照)。

#### 【実施例】

##### 【0045】

次の実施例に表す実験条件は、電解温度が、今回1100℃に上げられることにおいて実施例1のそれと単に異なる。その場合でさえ、電気化学性能が、生産されるチタン1キログラムにつき346kWhの比エネルギー消費、及び2.4%に近いファラデー効率により、以前の実施例と比較して改良されている(表3参照)にもかかわらず、チタン合金の最終純度は、供給原料の材料が同じままであるので、全く同一である。

#### 【実施例】

##### 【0046】

次の実施例に表す実験条件は、電解温度が、今回1350℃に上げられることにおいて実施例1のそれと単に異なる。その場合でさえ、電気化学性能が、生産されるチタン1キログラムにつき31kWhのより低い比エネルギー消費、及び13%に近いファラデー効率により、以前の実施例と比較して非常に改良されている(表3参照)にもかかわらず、チタン合金の最終純度は、供給原料の材料が同じままであるので、全く同一である。

#### 【実施例】

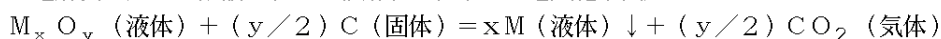
##### 【0047】

次の実施例に表す実験条件は、チタニアスラグが、電気化学的に脱酸素される前に焼結されることにおいて実施例3のそれと単に異なる。実際に破碎及びサイジング後に、20/35メッシュ(すなわち425~850 $\mu\text{m}$ )の粒径を有する分級物は、1450℃でアルゴン雰囲気下で焼結される。固体焼結塊が次に、実施例1及び2で考案された同じ構成で、陰極材料として使用された。活性陰極表面積が、焼結工程によって増大されたので、電気化学性能は、生産されるチタン1キログラムにつき18kWhのより低い比エネルギー消費、及び36%に近いファラデー効率により、改良されているが、チタン合金の最終純度は、供給原料の材料が同じままであるので、なおも全く同一である。

## 【実施例】

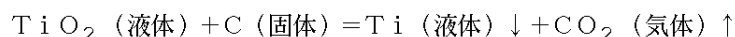
## 【0048】

次の実施例に表す実験条件は、(i)陰極が、今回はいかなる事前処理もされないリチャーズ・ベイ・ミネラルズの溶融粗チタニアスラグである。(ii)溶融電解質は、純粋な溶融フッ化カルシウム(CaF<sub>2</sub>)であり、かつ(iii)電解温度が、1700℃であることにおいて実施例2のそれと単に異なる。電解中、平均槽電圧は、約2.0ボルトである。スラグ/電解質界面に、電気化学脱酸素により第1ステップにおいて、チタンよりも不活性な他の金属(例えばMn、Cr、V等)と共に最初に電着される液体鉄金属の高密度小滴が生産され、他方で酸素アニオンは、二酸化炭素が発生する炭素陽極へ、溶融塩電解質を通して拡散し、かつ移動する。第1の電気化学反応は：



↑

によって示される反応図式を有する金属酸化物の炭素熱還元に相当する。溶融チタニアスラグの密度(1700℃で3510kg・m<sup>-3</sup>)と比較した、液体鉄(すなわち1700℃で6886kg・m<sup>-3</sup>)及び他の金属のより高い密度が原因で、液体金属小滴は、凝集後に、連続的に引き出される液体金属のプールを形成する電解槽の底部に重力沈降によって速く沈む。一旦あらゆる鉄及びその他の金属不純物が、この選択的電着によって除去されると、より純粋なチタニアスラグのTiO<sub>2</sub>の増大した含量を補うために、温度は1800℃に上げられる。今回、電気化学脱酸素は、スラグ電解質界面で液体チタン金属の小滴の電着を続ける。その間に、酸素アニオンは、二酸化炭素が発生する炭素陽極へ、溶融塩電解質を通して拡散し、かつ移動する。溶融チタニアスラグが、低い動的粘度を有し、かつ純粋液体チタンの密度(例えば1700℃で4082kg・m<sup>-3</sup>)よりも遥かに低い密度(例えば1700℃で80重量%のTiO<sub>2</sub>に関して3510kg・m<sup>-3</sup>)を示すので、純粋な液体チタン小滴は、不活性アルゴン又はヘリウム雰囲気下で連続的に引き出される、坩堝の底部に堆積する純粋な液体チタン金属のプールを凝集後に形成する電解槽の底部に重力沈降によって落ちる。全体的な電気化学反応は：



によって示される反応図式を有する二酸化チタンの炭素熱還元に相当する。陽極効果が浴中の酸素アニオンの空乏を原因として生じる時、反応の完了が起きる。生産されたチタン金属小塊は、少なくとも99.9重量%のTiを示し、かつ金属の最終純度は、米国材料試験協会(ASTM) 57の規格B299-99のスポンジ等級EL-110を常に満たす。更に、電気化学性能は、生産されるチタン1キログラムにつき6.8kWhのより低い比エネルギー消費、及び90%に近いファラデー効率により、非常に改良されている。

## 【実施例】

## 【0049】

次の実施例に表す実験条件は、陰極が、今回はケベック・アイアン・アンド・タイテニウム・インコーポレイテッドによって生産されるような(例えばSorelslag(登録商標))、少なくとも78重量%のTiO<sub>2</sub>を有する溶融粗チタニアスラグであることにおいて実施例5のそれと単に異なる。

## 【実施例】

## 【0050】

次の実施例に表す実験条件は、陰極が、今回はケベック・アイアン・アンド・タイテニウム・インコーポレイテッドによって生産されるような(例えばUGS(登録商標))、少なくとも94重量%のTiO<sub>2</sub>を有する溶融改良チタニアスラグであることにおいて実施例5のそれと単に異なる。

## 【実施例】

## 【0051】

次の実施例に表す実験条件は、陰極が、今回はオーストラリア又はインドで風化イルメナイト及び白チタン石から人工的に生産されるような、少なくとも94重量%のTiO<sub>2</sub>



を有する溶融合成ルチルであり、かつ電解温度が1850℃であることにおいて実施例5のそれと単に異なる。

【実施例】

【0052】

次の実施例に表す実験条件は、陰極が、今回は少なくとも99重量%のTiO<sub>2</sub>を有するフィッシャー・サイエンティフィック (Fischer Scientific) の溶融ACS試薬用二酸化チタンであり、かつ電解温度が1860℃であることにおいて実施例5のそれと単に異なる。

【実施例】

【0053】

次の実施例に表す実験条件は、溶融塩電解質が、イットリア安定化ジルコニアのような厚い固体状態酸素アニオン導体によって代えられ、かつ陽極が、85体積%のCO及び15体積%のH<sub>2</sub>の体積組成を有する高温天然ガスか、溶鉱ガスのような、可燃ガスを供給されたガス拡散陽極であることにおいて実施例4のそれと単に異なる。

【実施例】

【0054】

次の実施例に表す実験条件は、溶融塩電解質が、ベータアルミナのような厚い固体酸素アニオン導体によって代えられ、かつ陽極が、85体積%のCO及び15体積%のH<sub>2</sub>の体積組成を有する高温天然ガスか、溶鉱ガスのような、可燃ガスを供給されたガス拡散陽極であることにおいて実施例4のそれと単に異なる。

【0055】

実施例で使用される電気化学量の記載：

電気化学当量 (Eq)：

【0056】

【数1】

$$Eq = \frac{n \times F}{v_0 \times M}$$

【0057】

ファラデー (電流) 効率 (ε<sub>I</sub>)：

【0058】

【数2】

$$\epsilon_I (\%) = 100 \times \frac{m}{m_{th}} = 100 \times \frac{m}{i \times \Delta t} \times Eq$$

【0059】

電気化学転換比率 (dm/dt)：

【0060】

【数3】

$$\frac{\partial m}{\partial t} = \left[ \frac{v \cdot M}{nF} \right] \frac{i}{\epsilon_I} = \frac{i}{\epsilon_I \cdot Eq}$$

【0061】

総槽電圧 (U<sub>cell</sub>)：

【0062】

【数4】

$$U_{\text{cell}} = \underbrace{(E_a - E_c)}_{\text{熱力学的槽電圧}} + \underbrace{\sum_k (\eta_{a,k} - \eta_{c,k})}_{\text{過電位}} + \underbrace{i \sum_k R_k}_{\text{抵抗降下}}$$

【0063】

比エネルギー消費 ( $e_m$ ) :

【0064】

【数5】

$$e_m = \frac{\langle U_{\text{cell}} \rangle \times \int i dt}{m} = \frac{\bar{U}_{\text{cell}} \times i \times \Delta t}{m} = \frac{\bar{U}_{\text{cell}} \times Eq}{\varepsilon_I}$$

【0065】

空時収量 ( $Y_t$ ) :

【0066】

【数6】

$$Y_t = \frac{\varepsilon_I \times j}{Eq}$$

【0067】

エネルギー効率 ( $\varepsilon_E$ ) :

【0068】

【数7】

$$\varepsilon_E (\%) = 100 \times \left( \frac{U_{\text{Th}}}{U_{\text{cell}}} \right) \times \frac{m \cdot Eq}{i \Delta t} = \varepsilon_U \times \varepsilon_I$$

【0069】

SI単位(実用単位)での次の物理量で:

Eq C・kg<sup>-1</sup> (Ah/kg)での電気化学当量、

n 関係する電子の無次元数、

F ファラデー定数96485.309C・mol<sup>-1</sup> (26.8Ah/mol)、v<sub>0</sub> 化学量論係数、M kg・mol<sup>-1</sup>での電気活性種の原子又は分子質量、

dm/dt 電気化学転換比率kg/s (kg/h)、

U<sub>cell</sub> Vでの平均総槽電圧E<sub>a,c</sub> Vでのネルンストの陽極及び陰極電極電位、η<sub>a,c</sub> Vでの陽極及び陰極過電位(例えば、活性化、拡散、非活性化)、

R Ωでの抵抗(例えば、電極、電解質、ブスバ、接触)、

i 電流の強さ、A、

m kgでの生成物の質量、

n 関係する電子の無次元数、

ε<sub>I</sub> 無次元ファラデー又は電流効率、ε<sub>E</sub> 無次元エネルギー効率。

【0070】

【表1】

供給原料の材料 (2000年)	化学組成 (重量%)											
	TiO <sub>2</sub>	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MnO	Fe (金属)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>
Sorelslag (登録商標)	78.20	15.60	11.00	5.30	3.20	2.80	0.60	0.48	0.26	0.44	0.19	0.05
RBM チタニアスラグ	85.80	29.70	10.08	1.00	1.10	1.70	0.42	0.15	1.80	0.20	0.17	0.20
改良チタニアスラグ	94.50	-	1.65 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.72	0.50	1.74	0.39	0.07	0.03	-	0.07	-
合成ルチル	94.81	22.88	1.47	0.40	1.32	1.82	0.25	0.05	0.40	0.05	0.18	0.24
純粋な二酸化チタン	99.80	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

【表2】

表2 - 熔融状態の様々な供給原料の物理的性質

供給原料の材料	液相線又は熔融温度 (/°C)	1700°Cでの密度 (/kg. m <sup>-3</sup> )
Sorelslag(登録商標)(2000)	1690	3510
RBM チタニアスラグ	1677	3680
改良チタニアスラグ	1820	
合成ルチル	1825	
純粋な二酸化チタン	1855	3650

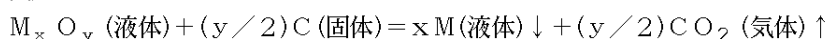
【0072】

【表3】

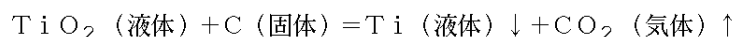
実施例	陰極材料 (一)	陰極の調製	溶融塩又は 固体電解質	炭素陽極材料 (十)	電解温度 (T/°C)	フアラデー 効率 ( $\epsilon_1/\%$ )	エネルギー 効率 ( $\epsilon_e/\%$ )	比エネルギー 消費 ( $E_{sp}/\text{KWH}\cdot\text{KG}^{-1}$ )
実施例 1	固体チタニア ラグ(85重量% のTiO <sub>2</sub> )	1700°Cで溶融され、 凝固される	純粋な CaCl <sub>2</sub>	セミグラファイト (SGLカーボン)	950	0.9	0.5	700
実施例 2	固体チタニア ラグ(85重量% のTiO <sub>2</sub> )	1700°Cで溶融され、 凝固される	純粋な CaCl <sub>2</sub>	セミグラファイト (SGLカーボン)	1100	2.4	1.2	346
実施例 3	固体チタニア ラグ(85重量% のTiO <sub>2</sub> )	1700°Cで溶融され、 凝固される	純粋な CaCl <sub>2</sub>	セミグラファイト (SGLカーボン)	1350	24	12.9	32
実施例 4	固体チタニア ラグ(85重量% のTiO <sub>2</sub> )	1450°Cで 粉碎され、 焼結される	純粋な CaCl <sub>2</sub>	セミグラファイト (SGLカーボン)	1350	36	21.1	18
実施例 5	溶解チタニア ラグ(85重量% のTiO <sub>2</sub> )	なし	純粋な CaF <sub>2</sub>	セミグラファイト (SGLカーボン)	1700	90	56	7.0
実施例 6	溶解チタニア ラグ(80重量% のTiO <sub>2</sub> )	なし	純粋な CaF <sub>2</sub>	セミグラファイト (SGLカーボン)	1700	90	56	7.0
実施例 7	溶融改良スラグ (92重量%の TiO <sub>2</sub> )	なし	純粋な CaF <sub>2</sub>	セミグラファイト (SGLカーボン)	1800	92	57	7.0
実施例 8	溶融合成ルル (95重量%の TiO <sub>2</sub> )	なし	純粋な CaF <sub>2</sub>	セミグラファイト (SGLカーボン)	1850	94	60	7.0
実施例 9	溶融二酸化チ タン(99.9重量% のTiO <sub>2</sub> )	なし	純粋な CaF <sub>2</sub>	セミグラファイト (SGLカーボン)	1860	95	62	7.0

## 【0073】

このようにして、本発明の好ましい方法は、今まで先行技術では発見されなかった多数の恩恵を与える。これらの恩恵は、高価でないチタニアスラグが供給原料として使用される時、非常に明白である。実際に、恩恵は：(1) 熔融チタニアスラグの優れた電子伝導性が、抵抗降下、及びそれ故に結果として遥かに低い比エネルギー消費を招く総槽電圧を減少させる；(2) 熔融チタニアスラグは、電気アーク炉から直接に伝達され得、高温で電解を達成することを可能にするので、熔融チタニアスラグの高い顕熱及び潜熱を利用すること；(3) FeO含量及びチタニアスラグのその他の不純物に応じて好ましくは1570°C～1860°Cである高い操作温度は、優れた電気化学反応速度を可能にする。(4) 液相線温度より上で、チタニアスラグは、低い動的粘度、及び純粋かつ液体チタンの密度(例えば1700°Cで80重量%のTiO<sub>2</sub>に関して4082 kg・m<sup>-3</sup>)よりも遥かに低い密度(例えば1700°Cで3510 kg・m<sup>-3</sup>)を示すことである。それ故に、第1に鉄金属及びチタンよりも不活性なその他の金属(例えばMn、Cr、V等)は、最初に電気化学的に電着される。熔融チタニアスラグの密度(1700°Cで3510 kg・m<sup>-3</sup>)と比較した、純粋な液体鉄(例えば1700°Cで6886 kg・m<sup>-3</sup>)及びその他の金属のより高い密度が原因で、液体金属小滴は、金属合金のプールを形成する電解槽の底部に重力沈降によって速く沈み、他方で酸素アニオンは、二酸化炭素ガスが発生する消耗炭素陽極へ、熔融塩電解質を通して拡散し、かつ移動する。この第1の電気化学反応は：



によって示される反応図式を有する金属酸化物の炭素熱還元に相当する。一旦あらゆる鉄及びその他の金属不純物が、この選択的電着によって除去されると、より純粋なチタニアスラグのTiO<sub>2</sub>の増大した含量を補うために、温度は好ましくは1800°Cに上げられる。その間に、電気化学脱酸素は、スラグ電解質界面で液体チタン金属の小滴の電着を続け、他方で、酸素アニオンは、二酸化炭素が発生する陽極へ、熔融塩電解質を通して拡散し、かつ移動する。熔融チタニアスラグが、低い動的粘度を有し、かつ純粋かつ液体チタンの密度(例えば1700°Cで4082 kg・m<sup>-3</sup>)よりも遥かに低い密度(例えば1700°Cで80重量%のTiO<sub>2</sub>に関して3510 kg・m<sup>-3</sup>)を示すので、液体チタン小滴は、電解槽の底部に堆積する純粋な液体チタン金属のプールを凝集後に形成する電解槽の底部に重力沈降によって落ちる。このプールは、スラグ電解質界面で酸素拡散を決して妨げず、かつスポンジを鑄塊に変形するために労働集約的かつエネルギーを要するステップを必要とせず大きなチタン鑄塊を鑄造するために、不活性雰囲気下でのチタン金属の簡単な連続的引き出しを可能にする。このことは、本発明の方法のコスト効率をチタンスポンジを作る公知の工程と比較した時に、大きな恩恵である。全体的な電気化学反応は：



によって示される反応図式を有する二酸化チタンの炭素熱還元に相当する。その上、広い分解電位、高いイオン伝導率、低い蒸気圧、及び大量の酸素アニオンを溶解する優れた可能性を有する適切な電解質への電解を行うことは、先行技術では不可能である数kA・m<sup>-2</sup>の高い電流密度で操作することを可能にする。

## 【0074】

Notes:

- 1 CARDARELLI, F (2001) - Materials Handbook: A Concise Desktop Reference. - Springer-Verlag, London, New York, pages 115-135.
- 2 GAMBOGI, J. -Titanium and Titanium Dioxide-from Mineral Commodity Summaries.-U. S. Bureau of Mines (1995) p. 180.
- 3 GAMBOGI, J.-Annual Repoff : Titanium-1992-U. S. Bureau of Mines (1993) p. 1.
- 4 TROLL, W. J.-Trans. Electrochem. Soc. 112 (1940) 35-47.
- 5 KROLL, W. J. -Method for the manufacturing titanium and alloys thereof.-U. S. P at. 2,205, 854, June 25 1940.

- 6 NATIONAL MATERIALS ADVISORY BOARD Committee on Direct Reduction Processes for the Production of Titanium Metal.1974. Report &num; NMAB-304, National Academy of Sciences, Washington, DC.
- 7 KOLTHOFF, M.; and THOMAS, J.-Polarography in acetonitrile of titanium tetrachloride and tetraiodide in various supporting electrolytes-J. Electrochem. Soc. 111 (9) (1964) 1065-1074.
- 8 SINHA, N. H.; and SWARUP, D.-Indian Mining J. Spec. 1 (1975) 134.
- 9 KUDRYATSEV, V. N.;LYAKHOV, B. F.; ANUFRIEV, W. G.; and PEDAN, K. S.-Hydrog. Metall. Proc. Int. Cong. 2nd. Pergamon Press, Oxford 1977, page 5.
- 10 SOFRONKOV, A. N.; PRVIL, E. N.; PRESNOV, V. N.; and SEMIZOROV, N. F.-Zh. Prikl. Khim. 51 (1978) 607
- 11 BRIBIESCA, S. L.; CONTRERAS, E. S.; and TAVERA, F. J.-Electrowinning of titanium from sulfuric acid titanium solutions.-Proc. Titanium'92, The Minerals, Metals, and Materials Society 1993, pages 2443-2444.
- 12 BIALLOZOR, S.; and Lsowska, A.-Electrochim. Acta 25 (1980) 1209.
- 13 LISOWSKA, A.; and BIALLOZOR, S.-Electrochim. Acta 27 (1982) 105.
- 14 ABBOTT, A.P. ; BETTLEY, A.; and SCHIFFRIN, D. J. - J. Electroanal. Chem. 347 (1993) 153-164.
- 15 CARDARELLI, F. , TAXI, P. , and SAVALL, A.-Tantalum Protective Thin Coating Techniques for the Chemical Process Industry : Molten Salts Electrocoating as New Alternative-Int. J. Refractory Metals & Hard Materials 14 (1996) 365-381.
- 16 DELIMARSKII, Iu. K.; and MARKOV, B. F. (1961)-Electrochemistry of Fused Salts. - Sigma Press Publishing, New York.
- 17 LANTELME, F.; INMAN, D.; and LOVERING, D. G. (1984) - Electrochemistry-I, in Molten Salt Techniques, LOVERING, D. G.; GALE, R. J. (Eds.) Vol. 2., Plenum Press, New York, pp. 138-220.
- 18 LEONE, O. Q. , KNUDSEN, H. , and COUCH, D.E.-High-purity titanium electrowinning from titanium tetrachloride.-J.O. M. 19 (3) (1967) 18-23
- 19 COUCH, D. E. , LEONE, O. Q. , LANG, R. S. , and BLUE, D. D.-Evaluation of diaphragm materials for electrowinning high-purity titanium. Proc. Extractive Metallurgy Div. Symp. , Met Soc. AIME Chicago IL December 11-13 1967, pp. 309-323.
- 20 LEONE, O. Q, and COUCH, D. E. (1972) -Use of composite diaphragms in the electrowinning of titanium.-Report Investigation &num;7648, U. S. Dept. of Interior, Bureau of Mines, Washington D. C.
- 21 PRISCU, J. C.-Symp. on Electrometallurgy, Proc. AIME Extractive Metallurgy Division, Cleveland Ohio, December 1968, page 83.
- 22 PRISCU, J. C.-Electrolytic cell for the production of titanium.-U. S. Pat. 3,282, 822, Nov. 1 1966.
- 23 HASHIMOTO, Y.; URIYA, K.; and KONO, R.-Electrowinning of titanium from its oxides. Part I. Fused salt electrolysis at temperatures above the melting point of the metal.-Denki Kagaku 39 (6) (1971) 516-522.
- 24 HASHIMOTO, Y.-Electrowinning of titanium from its oxides. Part II. Influences of fluoride salt baths on fused-salt electrodeposition of titanium metal from titanium dioxide.-Denki Kagaku 39 (12) (1971) 938-943.
- 25 HASHIMOTO, Y.-Electrowinning of titanium from its oxides. Part III. Electrowinning of titanium from titanium dioxide or calcium titanate in calcium fluoride-magnesium fluoride molten salt baths.-Denki Kagaku 40 (1) (1972) 39-44.
- 26 ANONYMOUS-Costwise they call it less of a sponge.-Amer. Metal Market May 3, page 1-3 1973.
- 27 COBEL, G.; FISHER, J.; and SNYDER, L. E.-Electrowinning of titanium from titanium

- um tetrachloride : pilot plant experience and production plant projections 1969-1976.- Conference : Titanium'80, Science and Technology, Vol. 3, Kyoto, Japan, 19-22 May 1980 TMS/AIME, Warrendale, Pa.
- 28 JUCKNISS, P. R., and JOHNSON, D. R. -Method for electrowinning titanium.-U. S. Pat. 4,118, 291; October 3 (1978).
- 29 MAY COBEL G. , FISHER J. , and SNYDER L. (1980)-Electrowinning of titanium from titanium tetrachloride.-4th International Conference on Titanium, May 1980, Kyoto, Japan.
- 30 ARMAND, M.-Process for the preparation of titanium by electrolysis.-U. S. Pat. 4,381, 976, May 3 (1983).
- 31 ARMAND, M.-Novel Apparatus and process for the TiCl<sub>4</sub> feed to electrolysis cells for the preparation of titanium.- S. Pat. 4,396, 472, August 2 (1983).
- 32 GINATTA, M. V.; ORSELLO, G.; and BERRUTI, R. -A method for the electrolytic production of a polyvalent metal and equipment for carrying out the method.-PCT Int. Appl., 33 pp. WO 8910437 (1990).
- 33 GINATTA, M. V.; and ORSELLO, G.-Plant for the electrolytic production of reactive metals in molten salt baths. -Eur. Pat. Appl. EP 210961 Apr. 02, 1987.
- 34 DIMARIA, E.-RMI gets license to make new type of titanium.-Metalworking News, February 21, 1988.
- 35 KAWAKAMI, M.; OISHI, M.; TAKENAKA, T.; and SUZUKI, T.-The possibility of electrowinning of liquid titanium using ESR apparatus.-Proc. Int Conf. Molten Salts, Fluxes Salts'97, 5th (1997) 477-482 Iron and Steel Society, Warrendale, PA.
- 36 TAKENAKA, T.; SUZUKI, T.; ISHIKAWA, M.; FUKASAWA, E.; and KAWAKAMI, M.-The new concept for electrowinning process of liquid titanium metal in molten salt.- Electrochemistry 67 (6) (1999) 661-668.
- 37 TAKENAKA, T. ; ISHIKAWA, M.; and KAWAKAMI, M. -Direct electrowinning of liquid titanium metal by using direct current electro slag remelting apparatus. -Proc. Electrochem. Soc. (Molten Salts XII) (2000) 99-41 578-584.
- 38 GINATTA, M. V. -Process for the Electrolytic Production of Metal.-U. S. Pat. 6,074, 045, June 13 2000.
- 39 CHEN, G. Z; FRAY, D. J.; and FARTHING, T. W.-Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride.-Nature 407 (2000) 361- 364.
- 40 FRAY, D. J.; FARTHING, T. W.; and CHEN, G. Z.-Removal of oxygen from metal oxides and solids solutions by electrolysis in a fused salt.-Int Pat Appl. WO 99/64638 Dec. 16, 1999.
- 41 WARD-CLOSE, C. M.; and GODFREY, A. B.-Electrolytic reduction of metal oxides such as titanium dioxide and process applications.-Int. Pat Appl. WO 01/62996 Feb. 20, 2001.
- 42 WARD-CLOSE, C. M.; and GODFREY, A. B. - Method of manufacture for ferro-titanium and other metal alloys by electrolytic production.-Int Pat. Appl. WO 01/62994 Feb. 19, 2001
- 43 Financial Times December 21st, 2000, page 12.
- 44 NAKAMURA, M. ; OKABE, T. H. ; OISHI, T. ; and ONO. K.-Electrochemical deoxidation of titanium.-Proc. Electrochem. Soc. Molten Salt Chemistry and Technology (1993) 93-99. 45 OKABE, T. H. ; NAKAMURA, M. ; OISHI, T. ; and ONO. K.-Metall. Trans. B 24B (1993) 449-455.
- 46 OKABE, T. H. ; DEURA, T. N. ; OISHI, T. , ONO. K. ; and SADOWAY, D. R.-J. Alloys Compounds 282 (1996) 155-164.
- 47 SHARMA, R. A.-Molten salt process for producing titanium or zirconium powder.-



- U. S. Pat. 6,117, 208 Sept. 12,2000.
- 48 FORTIN, C. -Process for obtaining titanium or other metals using shuttle alloys.- U. S. Pat. 6,245, 211, June 12,2001.
- 49 PAL, U. B.; WOOLLY, D. E.; andKENNEY, G. B. -Emerging SOM technology for the green synthesis of metals from oxides. -J. O. M. October (2001) 32-35.
- 50 PAL, U.; BRITTEN, S. C. -Method and apparatus for metal extraction and sensor device related thereto.-U. S. Pat 5,976, 345, November 2,1999.
- 51 PAL, U.; BITTEN, S. C. -Apparatus for metal extraction.-U. S. Pat 6,299, 742, October 9,2001.
- 52 ANDERSSON, S.; COLLEN, B.; KUYLENSTIERNA, U.; and MAGNELI, A. Acta Chem. Scand. 11 (1957) 1641.
- 53 HAYFIELD, P. C. S.-Electrode material, electrode and electrochemicalcell.-U. S. Pat 4,422, 917 December 27,1983.
- 54 CARDARELLI, F (2001)-Materials Handbook : A Concise Desktop Reference.- Springer-Verlag London Ltd. , London, pages 329-330.
- 55 CLARKE, R.; andPARDOE,R.-Applications ofEbonex conductive ceramic electrodes in effluent treatment. -in Genders, D; and Weinberg; N. L.- Electrochemistry for a Cleaner Environment.-Electrosynthesis CompanyInc., East Amherst, N. Y. (1992) Chap. 18, pages 349-363).
- 56 ASTM B299-99-Standard Specification for Titanium Sponge. -American Society for Testing and Materials (ASTM)
- 57 ASTM B299-99-Standard Specification for Titanium Sponge. -American Society for Testing and Materials (ASTM)

【図面の簡単な説明】

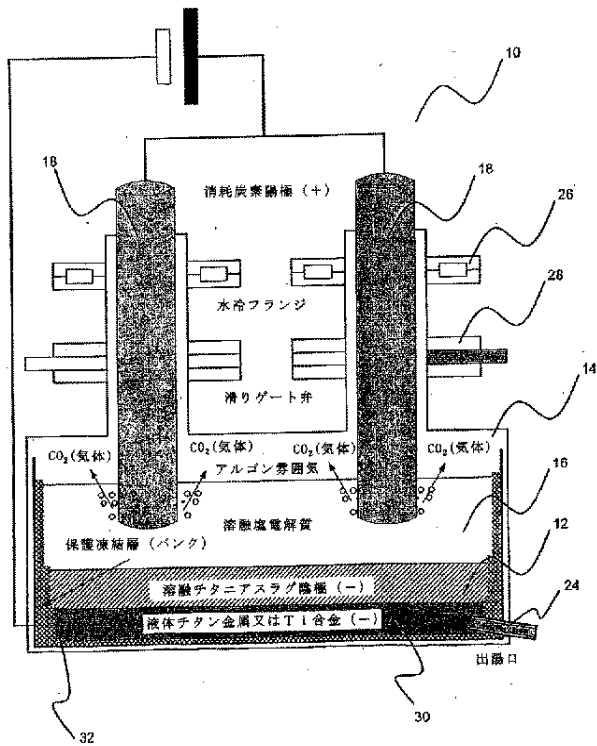
【0075】

【図1】 熔融塩電解質及び消耗炭素陽極を有する電気化学反応器の略図である。

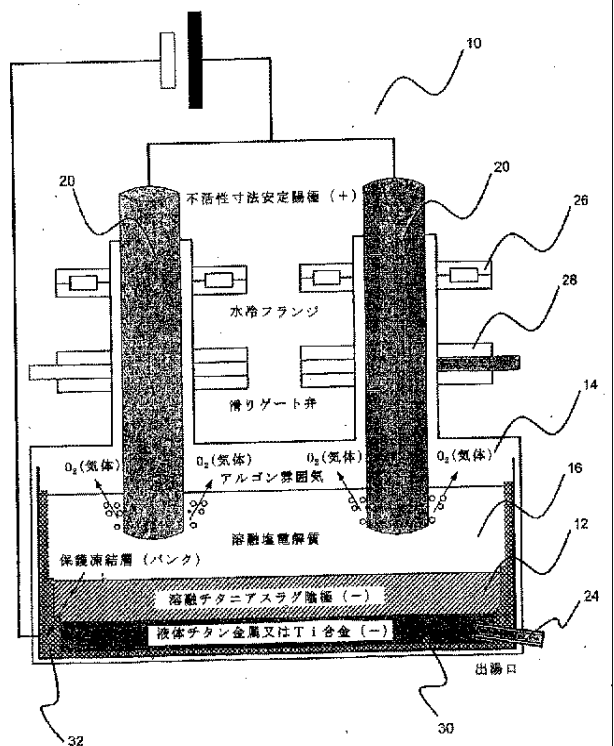
【図2】 熔融塩電解質及び不活性寸法安定性陽極を有する電気化学反応器の略図である。

【図3】 固体酸素アニオン導体電解質及びガス拡散陽極を有する電気化学反応器の略図である。

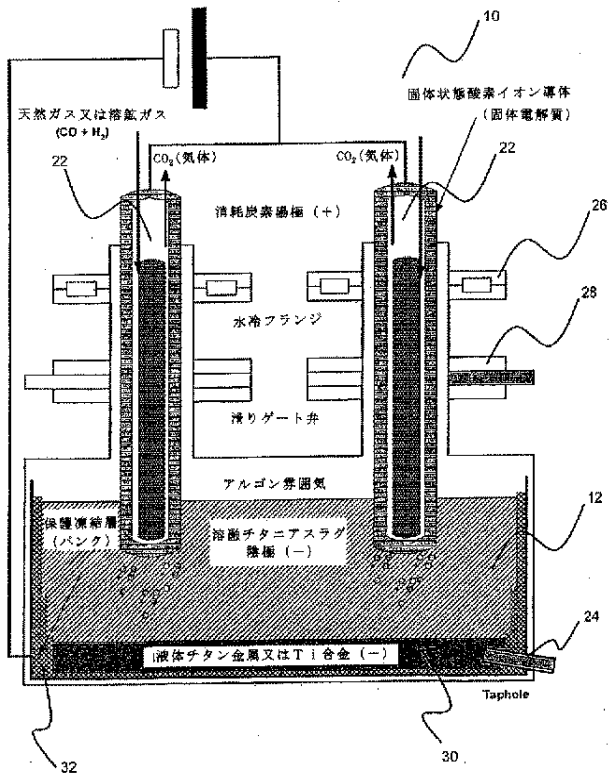
【図1】



【図2】



【図3】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Internatl Application No PCT/CA 02/01802
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C25C3/28		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C25C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 964 973 A (R. J. DONAHUE) 23 October 1990 (1990-10-23) column 3, line 31 -column 4, line 64	1, 4, 5
A	WO 99 64638 A (CAMBRIDGE UNIVERSITY TECHNICAL SERVICES LIMITED) 16 December 1999 (1999-12-16) cited in the application page 7, line 2 -page 9, line 4	1
A	WO 01 62994 A (THE SECRETARY OF STATE FOR DEFENCE) 30 August 2001 (2001-08-30) cited in the application page 11 -page 12; claims 1-9	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document 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 *I* 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. *B* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the International search 11 June 2003		Date of mailing of the International search report 20/06/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Groseiller, P

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/CA 02/01802

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4964973	A	23-10-1990	US 4875985 A	24-10-1989
			CA 1337020 A1	19-09-1995
			EP 0440711 A1	14-08-1991
			WO 9004043 A2	19-04-1990
WO 9964638	A	16-12-1999	AT 236272 T	15-04-2003
			AU 758931 B2	03-04-2003
			AU 4277099 A	30-12-1999
			BR 9910939 A	23-10-2001
			CA 2334237 A1	16-12-1999
			CN 1309724 T	22-08-2001
			CZ 20004476 A3	12-12-2001
			DE 69906524 D1	08-05-2003
			EP 1088113 A1	04-04-2001
			WO 9964638 A1	16-12-1999
			HU 0102934 A2	28-11-2001
			JP 2002517613 T	18-06-2002
			NO 20006154 A	29-01-2001
			PL 344678 A1	19-11-2001
			TR 200100307 T2	21-05-2001
WO 0162994	A	30-08-2001	GB 2359564 A	29-08-2001
			GB 2362164 A	14-11-2001
			AU 3387101 A	03-09-2001
			AU 3387601 A	03-09-2001
			AU 3389001 A	03-09-2001
			CA 2401034 A1	30-08-2001
			CN 1404530 T	19-03-2003
			EP 1257677 A1	20-11-2002
			EP 1257678 A1	20-11-2002
			EP 1257679 A1	20-11-2002
			WO 0162994 A1	30-08-2001
			WO 0162995 A1	30-08-2001
			WO 0162996 A1	30-08-2001
			GB 2376241 A	11-12-2002
US 2003057101 A1	27-03-2003			

(31)優先権主張番号 60/332,557

(32)優先日 平成13年11月26日(2001.11.26)

(33)優先権主張国 米国(US)

(81)指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, N O, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100090343

弁理士 濱田 百合子

(72)発明者 カルダレリ, フランソワ

カナダ国, エイチ1ティー 3アール7 ケバック, セントレオナルド, リュ プロサード 5  
872

Fターム(参考) 4K001 AA27 BA05 DA14

4K058 AA14 BA10 CB02 CB03 CB06 CB17 EC03 ED10 FC02