

研 究

UDC 669.2954 [621.9289]

四塩化チタンの精製に関する研究 電気集塵器を使用する脱鉄

井	沢	正	一
藤	井		一
河	口	真	臣
兼	石	義	夫

Purification of Titanium Tetrachloride

Separation of Ferric Chloride Particles in Titanium
Tetrachloride Vapour by Cottrell

Shoichi Izawa
Hajime Fujii
Masaomi Kawaguchi
Yoshio Kaneishi

We made experiments to separate $FeCl_3$ in $TiCl_4$ by Cottrell precipitator, and calculated experimental conditions for separation of 0.1μ particles.

From the experimental results, the thermal condition was most effective, and discharge voltage and pass time through the cottrell had the effect to nearly the same extent.

When the thermal condition was at $180^\circ C$ with discharge voltage of 50kV, and pass time 60 sec, Fe content in $TiCl_4$ was 0.0019%.

1. 緒 論

酸化チタン（チタンスラッグ）と炭素（木炭）の混合物を加熱して塩素を吹込む塩化炉より生成する気体は、四塩化チタンと CO および CO_2 であるが、その中に不純物として塩化第二鉄の固体および気体が共存する。この塩化第二鉄は四塩化チタンが凝縮する場合と同時に包含されるため四塩化チタン液中の夾雑物となる。そこで四塩化チタンを含む気体中の不純物としての塩化第二鉄を除くために電気集塵器（Cottrell, electric precipitator）に導いて気体を清純にして後凝縮させるようにする。それは冷却器に塩化第二鉄が附着するのを防ぎ、四塩化チタン液中の固体の分離の際の附着損失の防止に塩化第二鉄を乾いた状態で分離することである。

四塩化チタン精製のための電気集塵については実験室規模の実験がすでにあり、塩化第二鉄の除去の有効なことが示されている。これはコットレル内の気体の流速が、 0.0214 cm/sec と小さいので自由沈降の影響

検討と、コットレル出口温度が凝縮点より低い場合であるので、この点を解決することにした。

この実験ではコットレルを工業的規模に近い容量として塩化第二鉄の捕集がいかになるか、すなわち四塩化チタンの脱鉄が有効であるかを実験する。コットレルの電氣的諸元は全く工業的規模と同じで、気体の滞留時間も同じとすれば、コットレルの管長が、工業的規模の約3分の1のため気体流速はやや遅くなるが、この範囲内ではコットレル捕集の対象となる微粒子の自由沈降はほとんど問題にならない。この大きさのコットレルに合致した塩化炉を作り、これによって気体の滞留時間、温度および放電電圧の適切な値を得るように実験した。

2. 実験条件の決定

コットレルの実験の場合、充分と思われる条件を種々な面より検討して決定することとする。条件の決定には、コットレルの一般的条件を示す式、および物理化学的な資料を用いた。実験条件として考えられるの

は次の三つである。

- コットレル内の気体温度
- 放電々圧
- コットレル内の気体滞留時間

〔1〕 コットレル内の気体温度

(1) 温度と塩化第二鉄蒸気圧の関係

塩化第二鉄を除くためには、コットレル内で固体粒子の状態になっていなければならない。塩化第二鉄の蒸気圧は200°C以下の場合、

$$\log P = 12.442 - 7250/T \quad (1)$$

の関係がある。ここで塩化第二鉄の蒸気圧 P [atm], 絶対温度 T [K°] である。すなわち温度は低い程よく、温度が下って生成した塩化第二鉄粒子をコットレルで除こうというのである。四塩化チタンの凝縮点が136.4°Cであるから、余裕をおいてコットレル入口温度は180°C附近と考えた。図1に塩化第二鉄の蒸気圧を示す。

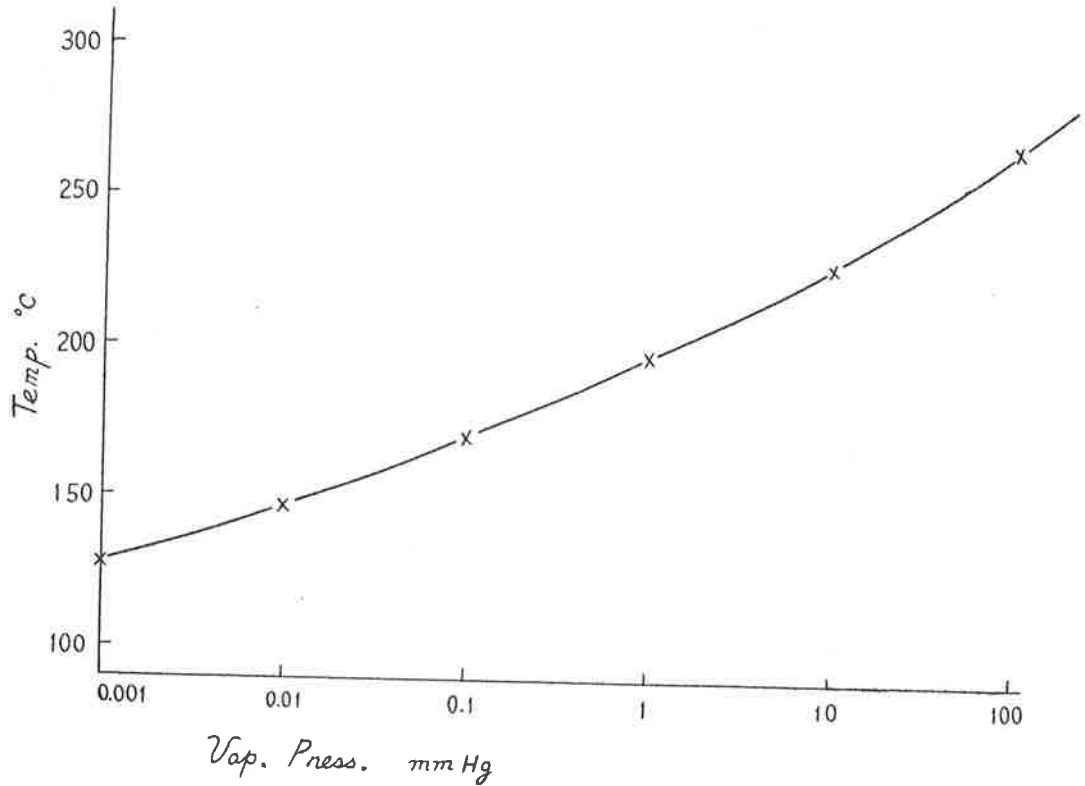


Fig. 1 Relation of Temp. and Vap. Press for FeCl₃

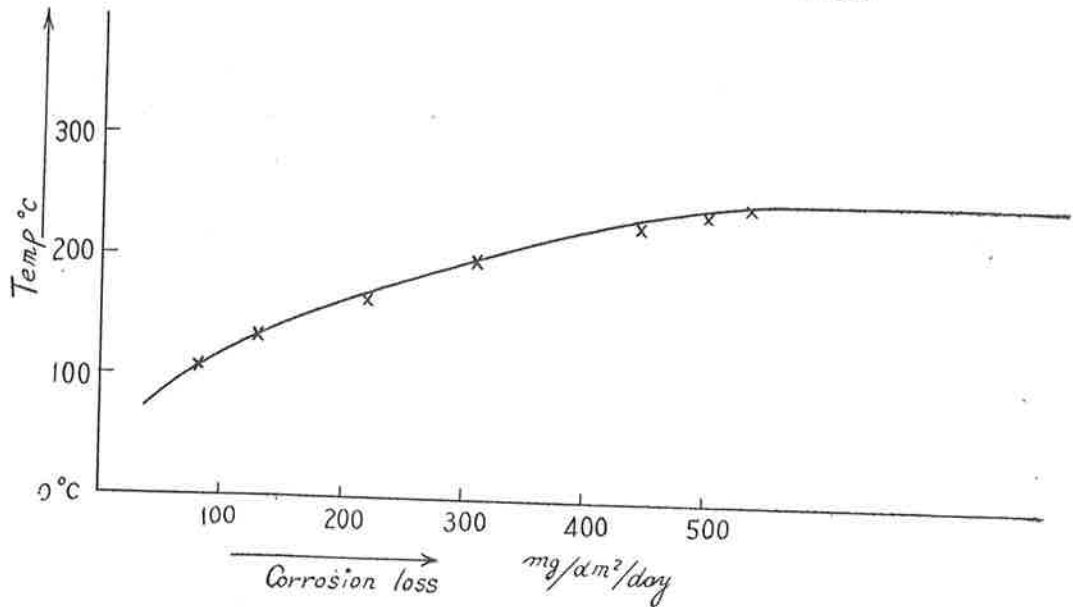


Fig. 2 Corrosion of mild steel sheet (0.08~0.15% c) by dry Cl₂

(2) 塩素の腐食性

250°C以上になると、乾燥塩素の鉄に対する腐食性は急激に増加している。すなわち装置の腐食を考慮すれば、250°Cまで気体の温度は絶対に上げてはならない。図2は乾燥塩素の鉄の腐食率を示す。

〔2〕放電々圧

一般に放電々圧は高い程粒子は荷電しやすくよい結果が得られるが、実験電圧は実験使用設備の当社セメント工場コットレル電源に左右されるので暫定的に決めることにする。

(1) コロナ開始電圧

高電圧をコットレルに導いた場合、放電極の径の小さな程、コロナは出やすくなる。コロナが発生すれば気体中の粒子は荷電しやすくなる。このコロナ開始の電圧を計算してみると、管式コットレルの場合、

$$E = Mg_0 r \delta \left(1 + \frac{0.31}{\sqrt{r \delta}} \right) \ln \frac{S}{r} \quad (2)$$

$$\approx 30 \text{ kV}$$

ここにコロナ開始電圧 E [kV], トラウトン常数 g_0 気体比重 δ , 放電極の半径 r [cm], 極間距離 S [cm], である。コロナは約 30kV 以上になれば発生する。

(2) 文献によると¹⁾

吾妻、後藤両氏の結果では、24.2 e.s.u. になると四塩化チタン中の塩化第二鉄は 0.0036% Fe になるように示されている。これによれば 72.7 kV/10cm に相当する。このときの滞留時間は 51 sec である。

以上のことも考慮に入れ、使用した実験設備の能力は、50 kV が連続して使用される安全な最高電圧であつたので、それで一応実験は 50kV, 40kV, 30kV と行って判断することにする。

〔3〕コットレル内気体滞留時間

コットレル内に気体が滞留している間に固体粒子は捕集されねばならない。そのための充分な時間を考えることとする。

まず荷電粒子は電気的な力で引ばられる。その時の粒子の運動速度 V_a は粒子径 0.1μ の場合、³⁾

$$V_a = \frac{QE}{3\pi\mu d} \text{ cm/sec} \quad (3)$$

を用いて計算すると、50kVの場合0.34cm/sec, 40kVの場合0.27cm/sec, 30kVの場合0.20cm/secとなる。ここに粒子径 $d < 0.5\mu$ の場合 $Q = 4.8 \times 10^4 d$ [e.s.u.]... (4)電場の強さ E [e.s.u.], 気体粘度 μ [poise], 粒子径 d [cm.] である。

コットレル管長 L [cm], コットレル両極間隔 S [cm], 気体上昇速度 V_g [cm/sec] とすると図3のように固体粒子は、二つの速度の合成された方向に運動する。

コットレル通過中に集塵が完全に行われるための条件は $(S/V_a) (V_g/L) \leq 1$ (5)

の関係を満足することであろう。⁵⁾

Sは 10cm, V_a は 0.34cm/sec とすれば、

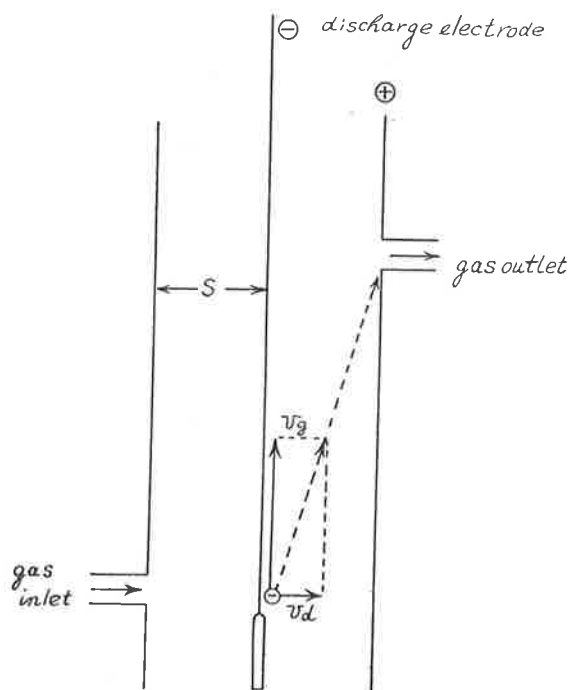


Fig. 3 Motion of Charged Particles

滞留時間 $H = L/V_g$ [sec] となるから、

$$(10/0.34) (1/H) \leq 1 \quad (5')$$

すなわち

$$H \geq 29.4 \text{ sec} \quad (5'')$$

となる。よって 30 sec 以上の滞留時間を必要とする。上記の(5)式は入口にて荷電した粒子が出口に至るまでに集塵極に捕集されることを意味し、コットレルの条件として必要である。その値が ≈ 1 であれば、入口でその温度の蒸気圧で析出してしまっていた塩化第二鉄のみが、コットレルで捕集される対象となっている。ゆえにコットレル内で析出した塩化第二鉄の 0.1μ 以下の粒子は滞留時間が 30 sec 以上にならなければ捕集されない。この実験の場合はコットレル内で結晶の成長が考えられるので多少は捕集されるはずである。

充分な捕集を行うには 30 sec よりはるかに滞留時間を長くしなければならないだろう。

3. 実験条件による結果の予想

前節によって求めた実験条件を基にして実験の結果の予想を行ってみる。

集塵率を求めてみたり、最短滞留時間は決められたが最適時間は不明であり、放電々圧も実験設備の関係

上 50kV 以上は測定できない。しかしそれ以上必要なのかも知れない。それをこの節で考えてみよう。

〔1〕集塵率

一般のコットレルの集塵率の式⁷⁾を用いて計算する。

$$\eta = 1 - \exp\left(-\frac{2V_d L}{SV_g}\right) \\ = 1 - \exp\left(-\frac{2V_d}{S} \times H\right) \quad (6)$$

ここで、集塵率 η 、粒子の運動速度 V_d [cm/sec] 気体のコットレル内上昇速度 V_g [cm/sec] 極間隔 S [cm] コットレル管長 L [cm]、気体滞留時間 H [sec] とすると、滞留時間と放電圧とにより、集塵率はそれぞれ 30sec, 50kV では 0.870, 40sec, 50kV では 0.934 となり、60sec, 50kV では、50sec, 60kV と同じく 0.983 となる。この最後の 2 例を比較して分るように、50kV 以下にて実験を行っても、60kV の結果も予想することができる。これは(3)式において V_d は E に比例するので(6)式の指数は、 E にも H にも比例し、この二者は同じ程度の影響を集塵率に与えるのである。ゆえに表 1 の左記の条件より求められた実験結果から、右記の条件の実験を予想することができる。

Table 1. Experimental condition and estimated condition

experimental condition		estimated condition	
gas pass time	discharged voltage	gas pass time	discharged voltage
30 sec	50 kV	50 sec	30 kV
40 "	"	"	40 "
60 "	"	"	60 "

すなわち 50kV 以上の実験は行うことができなくとも滞留時間を長くした実験を行えばその結果を予想することができる。

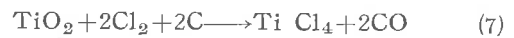
〔2〕塩化第二鉄の予想含有量

塩化炉から発生した気体中の塩化第二鉄をコットレルにより捕集して四塩化チタン中に含有する塩化第二鉄の量が、各種の実験条件でいかになるかを算出する。このためにまず仮説を置く、すなわち

コットレルに流れ込む気体中の塩化第二鉄は気体の温度に相当する蒸気圧により、気相中に含有する量だけが流れ込む、したがって気体のみがコットレルに流入し、固体粒子はないとして計算する。出口の気相中の量は入口の量に比べて無視できる程少い。

実際には固体粒子の塩化第二鉄がコットレル内に流

入するが、捕集粒子径を 0.1μ に目標をおいて考えるので、比較的大きい粒子は集塵率がよいので、コットレル内で結晶の成長が相当に進んで粒子径が大きくなり荷電量も増加するので、出口に至った気体に含有している塩化第二鉄へは流入固体粒子の影響は、ほとんど無いとみなすのである。また計算の便宜上、塩化炉内の反応は



であるとして計算式を作る。

(1) 四塩化チタン中塩化第二鉄濃度

上記の反応式のように進んだとした場合、四塩化チタンと共に発生した塩化第二鉄が同時に凝縮した時の四塩化チタン中の塩化第二鉄濃度を示す式は、

$$N = \frac{\text{Feの量}}{\text{TiCl}_4\text{の量}} \times 100 \\ = \frac{55.9/22.4 \times T_0/T \times P}{189.7/22.4 \times T_0/T \times \frac{1}{3}} \times 100 \\ N = 88.5P \quad (8)$$

ここで、四塩化チタン中塩化第二鉄濃度 N [Fe%], 塩化第二鉄の蒸気圧 P [atm], とする。

(2) コットレルによる塩化第二鉄集塵率

$$\eta = 1 - \frac{N_2}{N_1} \quad (9)$$

ここにコットレル集塵率 η 、コットレル入口四塩化チタン中 Fe 濃度 N_1 [%], (または N [%]), コットレル出口四塩化チタン中 Fe 濃度 N_2 [%], とする。

(8)(9)および(1)(6)の四式を用いて計算式を求めると、

$$\log N_2 = K - 7250/T \quad (10)$$

が得られる。ここに K はそれぞれの条件で決まる係数である。この値に補正值を加えて計算値とする。

(3) 補正值

コットレルの出口の気体中に気体の塩化第二鉄がコットレルの捕集の対象にならないでそのまま出て来ている。これを求めると、

気体温度 150°C の場合 0.0018% (Fe として) これを(10)式の値に加えて計算値として表 2 にする。コットレル入口温度は 180°C , 200°C の場合として、コットレル内の気体の滞留時間、放電圧の種々な場合の計算値を示した。

Table 2. Calculated Value of Fe Cl₃ content in Ti Cl₄ (as Fe%)

Cottrell voltage gas temp. pass time	Vapour press.	30kV	40kV	50kV	60kV
		180 °C	0.0245	0.0130	0.0101
200 °C	0.1520	0.0568	0.0435	0.0326	

30 sec	180 °C	0.0245	0.0090	0.0068	0.0051	0.0039
	200 °C	0.1520	0.0391	0.0266	0.0177	0.0123
40 sec	180 °C	0.0245	0.0068	0.0046	0.0034	0.0027
	200 °C	0.1520	0.0266	0.0159	0.0100	0.0065
50 sec	180 °C	0.0245	0.0050	0.0034	0.0026	0.0022
	200 °C	0.1520	0.0178	0.0100	0.0059	0.0040
60 sec	180 °C	0.0245	0.0039	0.0027	0.0022	0.0020
	200 °C	0.1520	0.0123	0.0065	0.0040	0.0027

4. 実験方法および装置

塩化炉は、直径 20cm、高さ 120cm 石英管を用い、原料はチタンスラッグ、木炭、ピッチを 270 : 50 : 50 に混合して焼結した団鉱で 10 kg (水分 2.5%含有) を塩化炉に仕込み加熱した後、塩素を約 0.8~3.5 m³/Hr で吹込み四塩化チタンを生成させた。この気体をコットレルに導いて塩化第二鉄を捕集した。

コットレルは放電極を負の高圧として直径 2mm のニクロム線に重錘を下げて、集塵極は正として接地した。コットレルの壁温は内部で気体が凝縮しないよ

うに外壁にニクロム線を巻いて加熱し、アスベスト布にて保温して 137°C と 150°C の間に保った。コットレルの内壁は鋼管の表面に水硝子の内張りをして腐食を防いだ。

コットレルの条件は気体入口温度 180°C、200°C とし、気体の滞留時間は 20, 30, 40, 60 sec、放電々圧は 30, 40, 50 kV としてコットレルより流出した四塩化チタン気体を冷却器にて凝縮し、同時に凝縮した塩化第二鉄の含有量を分析した。この試料採取には実験の工程で、コットレル出口より側流せしめて硝子製冷却器により試料を採取して分析試料とした。硝子製冷却器は試料採取ごとにとり換えた。

滞留時間は、気体の流速で変化するので吹込み塩素の流量により決めた。放電々圧は電源は交流を高圧とし、セレン整流器使用の全波整流であり二次電圧は、一次電圧と、二次電流を測定して決めた。気体温度は 360°C 棒状温度計にて測定した。

実験の前後には装置内の空気、その他の気体を炭酸ガスで置換し、爆発の防止、または装置内の四塩化チタンの完全取出しを行った。図 4 に装置の大要を示す。

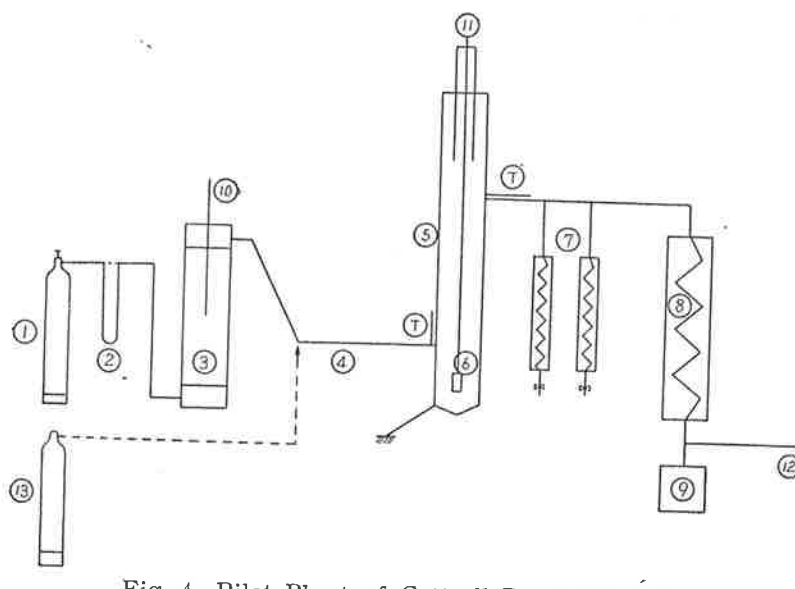


Fig. 4 Pilot Plant of Cottrell Precipitator for TiCl₄ Purification

- ① Cl₂ bomb
- ② Cl₂ flow-meter
- ③ reactor (200φ×1200h)
- ④ cooler
- ⑤ electric precipitator (200φ×3700h)
- ⑥ weight (Pb)
- ⑦ condenser for sampling
- ⑧ main condenser
- ⑨ TiCl₄ tank
- ⑩ thermo couple
- ⑪ discharge electrode
- ⑫ ejector
- Ⓧ thermometer
- ⑬ CO₂ bomb for purge

5. 実験結果

コットレルの放電々圧、気体滞留時間、気体温度を変化して、塩化炉よりの気体を通過させて塩化第二鉄の粒子を捕集し、この気体を凝縮した時の四塩化チタン含有の鉄量を求めた。その結果は表 3 のごとくになった。

この実験値でも分るように温度の影響が最も大きい、その次にコットレル電圧と気体滞留時間が同じ程度の影響を与えるはずであるが、どちらかといえば、滞留時間の方がより影響を与えているのは、コットレル内の結晶の析出および成長があることによるのだろう。放電々圧が零の場合をみても滞留時間が長くなると塩化第二鉄含有量が減少している。

Table 3. Experimental data of Fe Cl₃ content in Ti Cl₄ (as Fe%)

pass time	Cottrell Voltage		0	kV 30	kV 40	kV 50
	gas temp.					
sec 20	180°C		0.0440	0.0430	0.0290	0.0200
	200°C		0.0608	0.0572	0.0363	0.0130
sec 30	180°C		0.0577	0.0142	0.0144	0.0086
	200°C		0.0372	0.0388	0.0369	0.0204
sec 40	180°C		0.0218	0.0062	0.0057	0.0054
	200°C		—	0.0064	0.0070	0.0070
sec 60	180°C		0.0094	0.0026	0.0023	0.0019
	200°C		0.0070	0.0039	0.0033	0.0029

6. 結 論

コットレルを用いて四塩化チタン中の塩化第二鉄を除去するのは気体温度180°C, 滞留時間 60 sec, 放電々圧 50kV で四塩化チタン中の鉄量は0.0019%となり液相約 70°C の時の溶解度となった。放電極に固体粒

子が附着して太くなると集塵率が悪くなって含有鉄量が増加する。

コットレルによる四塩化チタンの脱鉄精製は工業的に有効である。放電々圧は 50kV 以上は行わなかったが, 高い程がよい。しかし, なるべく装置は大きくして滞留時間は長い程がよいようである。

〔付 記〕

本研究にあたり御尽力していただいた井本利一郎, 松岡崇雄両氏, 分析室員井本博, 高橋良和両氏ならびにセメント工場現場員の諸氏に深謝します。

参考文献

- 1) 吾妻, 後藤: 日鉱誌, 71, 687 (昭30).
- 2) 佐藤: 化学工業, 2, 313 (昭26).
- 3) 井伊谷: “粉体と収塵” 32 (昭29).
- 4) 佐野: 化学と工業10, 276 (昭32).
- 5) 橋本: 化学工業3, 530 (昭27).
- 6) J. M. Dalla Valle: “Micromeritics.”
- 7) Perry: “Chem. Eng. Hand Book” 1041.