

金属バナジウムの製造

北大・工 鈴木亮輔 京大・工(学生) 石川博之 太陽鋳工・赤穂研究所 吉永英雄

1. 緒言

原子番号 23 のバナジウム(V)は融点 1890 と比較的高い。しかしながら、酸化、窒化に対し弱く、純金属 V は 10 万円/kg 以上と高価であるが、その特異な性質が利用されている。例えば、V には放射性壊変系列が存在しないので核燃料被覆管に用いられる。また V_2H 、 VH_2 という二種の水素化合物の間で水素の吸蔵・放出が、特に室温近傍で可能であるという珍しい特徴があり、約 2.2mass% の水素貯蔵が可能である。超伝導転移温度 5.4K は純金属では Nb に次ぐ高さである。V を含む A15 型金属間化合物は超伝導を示すものが多い。

V は Fe の合金化元素として工具鋼、高張力鋼に多く用いられている。また、Ti、Al、Zr、Cu 合金等の有力な添加元素としても広く用いられている。航空機用高強度チタン合金 Ti-6Al-4V の他、眼鏡フレーム等に用いられる Ti-22V-4Al 合金等、近年は Ti 合金で V 含有量の高い BCC 単相合金が近年多く開発され利用されてきたため、V の使用量は増加している。純 V 表面の耐酸化性に問題があり、水素吸蔵剤として純 V が用いられることはない。かわって、V-Ti-Cr 合金に代表される V 基で BCC 構造の水素吸蔵合金が 4.2mass% と高い吸蔵量を示すことから実用化が検討されている。他のバナジウム化合物では、ダイオキシン分解や脱硝触媒等に用いられている。

このように、V の使用・用途から見て、純 V の用途が現状では限定されているので純 V の生産量は小さい。一方、鉄鋼添加用の 80V-Fe や 50V-Fe 組成のフェロバナジウムは産業上重要で工業的に大量に生産されている。また Ti や Al 合金製造のためには 50V-50Al 母合金が Ti や Al と共に溶解混合される。

V を含む鉱石は限定され、わずかに褐鉛鉱： $Pb_5(VO_4)_3Cl$ やカルノー石： $K_2(UO_2)_2(V_2O_5)3H_2O$ 等として存在する。オリノコ・サンドに代表されるオイル・サンドは V 含有量が高いこと、海洋生物ほやの血液に V が含まれること、が知られるが、未だ積極的・工業的に回収して利用する動きはない。よって、中国産鉄鉱石からのスラグには、アルミナ、シリカと共に数十%の V_2O_5 が含まれるので、これを精製して輸入されている。

国内で使用済みの脱硫触媒には、原油中のバナジウムが濃縮されているので、回収して分離精製後、有価金属と V の貴重な資源となっている。また石油化学プラントのすずに含まれる V_2O_5 も、含有量は数%と低いものの、バグフィルターで回収して資源化されている。

以上、V の資源としては、中国製の純度 96% の V_2O_5 (不純物は脈石由来の Al_2O_3 、 FeO_x 、 SiO_2)、および、触媒由来のリサイクル品、が主である。触媒リサイクル品は S、Mo、O を含むので、一旦仮焼・酸化して硫黄分を SO_2 として除去して用いる。このとき、窒素、炭素なども除去される。

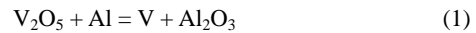
金属製錬を考える時、種々の由来を持つ V の資源から還元出発原料として V_2O_5 に統一している点が第一のポイントである。第二点は上述のように国内では純金属 V の用

途がないことであり、バナジウム合金である V-Fe が V-Al 合金としての用途が主である点である。第三点は V の多種の低級酸化物は概して難還元性であり、さらに金属 V には広い酸素固溶限があって脱酸が容易でない点である。

多種の低級酸化物の熱力学的安定性から検討すると、 V_2O_5 の水素還元では V_2O_3 までの酸化物までの還元にとどまる。すずを原料とする炭素還元も有望であるが、チタン製錬の場合と同じく、 $V(O,C)$ という固溶体を形成して金属 V を得ることは出来ない。

2. 現在の製造方法

上述のような背景の下、飲料アルミ缶スクラップを用いるアルミ・テルミット反応が用いられている。



の標準エンタルピー変化は約 -680 kJ/mol V と大きな発熱反応であり、図 1 のように Mg を点火剤として通電加熱し反応を開始させると上部より自発的に発熱反応が進行する。

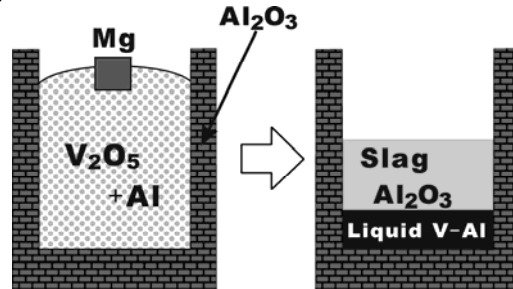


図 1 アルミ・テルミット反応前後

過剰に投入された還元剤 Al は還元された V と V-Al 合金を作り、ルツボ底部に融解し、上部には Al_2O_3 を主成分とするスラグが生じる。これは、溶融金属を大気から遮断すると共に、冷却固化後は耐火材料として再利用される。

電気の缶詰であるアルミを還元剤に用いてしまうことに抵抗感はあるが、アルミ缶スクラップはこの場合、安価な還元剤として有効に利用される。

高純度金属 V は、粗 V-Al 合金を真空中で電子ビーム溶解して AlO 、 VO の形で酸素と共に揮発除去しインゴットの形で生産される。生産性が悪く高エネルギー・消費プロセスである電子ビーム溶解精錬を行うため、必然的に高純度 V は先述のように高価なものとなっている。

3. 塩化カルシウムを用いた電解による製造方法

新しい V の製造方法に対する試みとして、チタン酸化物の直接還元法として開発している OS 法を応用した[1]。これは熔融 $CaCl_2$ に溶解した CaO を電解し陰極に Ca を発生させ、 $CaCl_2$ に溶解した Ca により酸化物を還元するもので、還元反応で副生した CaO は熔融 $CaCl_2$ に溶解し電解されて再び Ca へとリサイクルされる(図 2)。

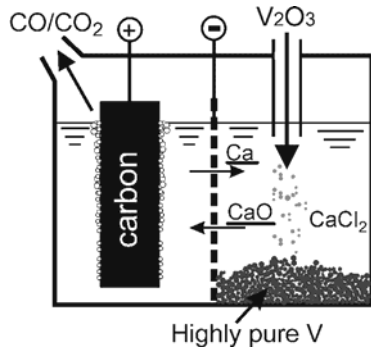


図2 Vに適用したOS methodの概念図

3.1 実験方法

V_2O_5 製坩堝に $CaCl_2$ 約 820g、 CaO 約 2g を装填し真空下 873K で 12h 乾燥させた。その後 Ar 雰囲気中 1173K 溶融 $CaCl_2$ 中で電解実験をおこなった。ステンレスパイプに固定した Ti 製ネット型電極と炭素棒を挿入し、それぞれ陰極、陽極として 3.0V の電圧を印加した。電解開始 90s にパイプ上部から V_2O_5 を 2g 投入し 10.8ks 電解した。また低級酸化物である V_2O_3 1g を装填した Ti 製またはステンレス製ネット型電極と炭素棒を挿入し、それぞれ陰極と陽極として 3V の電圧を印加し 1.8 ~ 24.6ks 電解した。同様にして酸素を約 1.5mass% 含んだ粒径 100 μm 程度の市販金属 V 粉末を陰極に装填し、初期 CaO 濃度を変えて同様の実験をおこなった。炉冷後の試料は酸、純水、アルコールで洗浄し、乾燥させ酸素分析、XRD による相同定、SEM 観察等をおこなった。

3.2 実験結果および考察

投入用ステンレスパイプの途中で V_2O_5 が溶融するため閉塞し連続投入は困難であったが、浴内に落下した V_2O_5 は V (少量の VO を含む) まで還元され、全体の酸素濃度は 4300mass ppm まで低減した。

一方、高融点の V_2O_3 を出発原料としたときの電解時間と酸素濃度の関係を図 3 に示した。3.6ks の電解で還元反応は終了し、以後は金属 V から固溶酸素を除去する脱酸過程となった。また 10.8ks の電解でほぼ定常状態となり、酸素濃度は 1900mass ppm まで低下した。

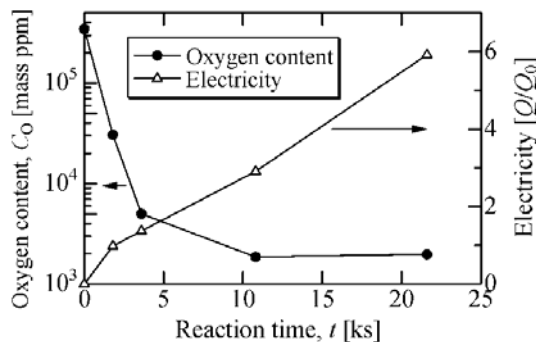


図3 V_2O_3 を原料とした場合の酸素濃度変化と通電電量 Q / 還元に必要な理論電量 Q_0

金属 V を用いて同様の脱酸実験[2]をおこない、溶融 $CaCl_2$ 中の CaO 濃度を変化させ電解した。図 4 に示したように V 中の酸素濃度は CaO 濃度が低いほど低下し、0.5mol% CaO の場合 10mass ppm まで低下し、酸素濃度に

関する限り電子ビーム溶解によって精製された V よりも高純度品が得られた。この様に溶融 $CaCl_2$ 中の CaO 濃度を低く保つことが重要であった。

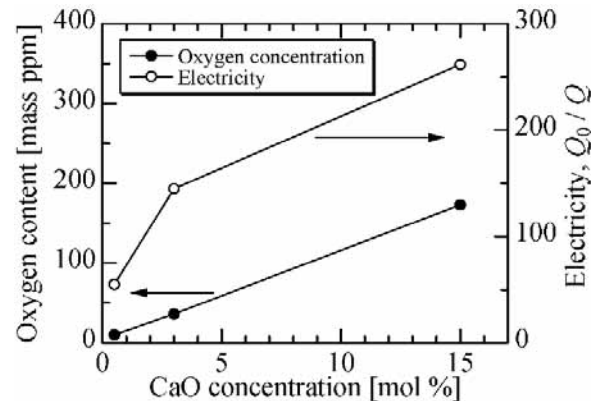


図4 1.5mass% O を含む金属粉末の脱酸実験結果

以上の結果から V_2O_3 を出発原料とした場合、還元反応の進行によって陰極近傍の CaO 濃度が高くなり、熱力学的に残留酸素濃度が高くなったと考えられる。また、還元されて生じる V は表面積の多い金属粉末であるので、残留する溶融塩の洗浄や操作の手順の際に生じる表面酸化により極低酸素濃度 V 粉末を回収することが難しかったことも一因であると考えられる。

酸化物を還元して得られる微粉末 V を、軽く焼結するなどして粒径を 100 μm 程度に粗大化させるなど粒度調整した後に再度電解脱酸すれば極低酸素濃度の V が得られると期待される。以上、本法は品質・生産性の両面で現行法に劣ることのない製造法であり、V の生産コストを大幅に下げることが可能を有している。図 5 は将来想定される連続操業モデルの一例である。

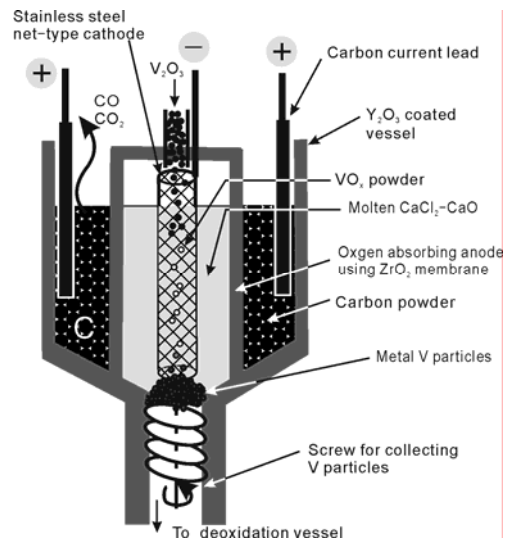


図5 将来想定される連続操業モデルの一例

参考文献

- [1] R. O. Suzuki, K. Teranuma and K. Ono, Metall. Mater. Trans. B, **34B** [6](2003) 287.
- [2] T. H. Okabe, M. Nakamura, T. Oishi and K. Ono, Metall. Trans. B, **24B** (1993) 449.