

■ シリーズ特集 ■ 明日を支える資源 (57)

バナジウム資源の将来—製造と利用

Future of Vanadium Resources—Production and Uses

須 藤 欽 吾*

Kingo Sudo

1. 緒 言^{1~3)}

1801年メキシコの Andre's del Rio 教授がメキシコ Zimapan 産鉛鉱中に新元素を発見し、美しい色の花を咲かせる植物に因んで“Erythronium”と名付け、その鉱物試料をフランスの Descotils とドイツの Wöhler に送った。しかしその後 Descotils の反駁を受け、再検討の結果、誤認だったと発表し、今一人の Wöhler も関心を持ちながら、HF中毒にかかっていたので確認が遅れたため、この新元素は幻と化した。

他方1822年新設のスウェーデン Falun 鉱山学校長に任命された N. G. Sefström は研究のため延性鉄を使用せんと Taberg 鉄鉱からつくった鉄を入手、Rinman の簡易試験法を試み、予期結果が出なかったので詳細に検討し、未知元素化合物を発見、友人 J. Berzelius の確認を得て、1830年学会誌に発表した。彼等はアルファベットの殆んどが他の元素に使われていたので、V に始まる名前を探し、その塩類溶液の美しい色に基づき、美女神 Freya Vanadis に倣って“Vanadium”と命名した。Berzelius はその化学的研究を続け、原子量を67とし、周期表中IV族に置き、またV₂O₅の酸素還元で金属をつくと発表し、しかし1860年代に至り、H. Roscoe がその塩を研究し、1865年 Manchester の Owen College 教授の時 Mottram 製銅所の原鉱の塩化浸出液中にVを認め、大量処理して研究を行ない、その原子量を51.37と改定し、また周期表中V族に属することを決定した。さらにV塩化物の酸素還元で金属Vをつくり、上記 Berzelius のつくったものは窒化物であったことを示した。さらに Cheshire 銅鉱中の“Mottramite”をバナジン酸銅と同定し、アメリカの金鉱山産“Roscoelite”をバナジン雲母とした。

Vの利用については、1860年のインキ、硝子の着色に始まり、70年硫酸製造用触媒としての登場があった。合金としての利用は、先づ Sheffield の Arnold 教授の炭素鋼への効果研究用に、1899年 Weimer により alumino-thermic 法でつくられた Ferro-V を使ったのに始まり、翌年の Ferro-V 商業生産が利用を促進し、Hirst が W-Cr-V (18/4/1) をつくり、今日の工具鋼や金型鋼の基礎をつくった。他方欧米で高速度鋼へのV添加が行なわれ、次いで Cr-V 鋼が自動車用に供給され始めた。また原料については、ペルー産の石炭中のVが目され、1955年迄世界の主資源となり、米国で alumino thermic 法で Ferro-V として Ford の Cr-V 鋼に向けられた。

1915年頃までに欧米で工具鋼、工業用鋼へのV添加技術が確立され、これがための Ferro-V は欧州ではスペインの褐鉛鉱、米国ではカルノー石、バナジン雲母より、ドイツではトーマス・スラグより生産された。1950年代末米国コロラドにおける製錬法を南阿の含Ti磁鉄鉱に適用す可く、Witbank に工場建設、Bushveld 鉱より鋼と高Vスラグ、一部は直接焙焼浸出法によるV₂O₅の生産が Highveld 社で開始された。70年に南阿、米国アルカンサス、ソ連等のV生産が軌道に乗り、価格も安定となり、利用も拡大されるようになった。

2. 製 造

2.1 原料^{3~6)}

地殻中230ppm存在し、Cu, Zn, Pb, Mo より多いが、希少価値金属として数えられる特異元素である。これは岩石中に広く分布し、鉱床をつくる傾向が無く、副産物あるいは連結産物として採取される場合が多いからである。

含V鉱物は表1に示す通りであるが、単独鉱石段階まで濃縮されたものは殆んど無い。V生産資源の歴史的展開は、上記本元素の広く存在することより興味が

* 元東北大学教授

〒651-22 神戸市西区桜ヶ丘西町2-4-3 (自宅)

表1 重要バナジウム鉱物

鉱物名	組成	V含量 (%)	生産地
モントレサイト (Montroselite)	(Fe, V) ₂ O ₃ H	~45	
パトロン鉱 (Patronite)	VS ₄	28	ペルー
フェルバナイト (Fervanite)	Fe ₃ (VO ₄) ₂	~24	
バナジン雲母 (Roscoelite)	K(V, Al)(OH) ₂ Si ₃ AlO ₁₀	10~12	アメリカ, メキシコ トルコ
カルノー石 (Carnotite)	K ₂ O·2UO ₃ ·V ₂ O ₅ ·2H ₂ O	10~11	
褐鉛鉱 (Vanadinite)	Pb ₃ (VO ₄) ₂ Cl	10.9	南アフリカ, スペイン, メキシコ, アメリカ, アルゼンチン
バナジン鉛鉱 (Descloizite)	(Pb, Zn)PbOH·VO ₄	12.7	南アメリカ, メキシコ, アメリカ, 北ロ ーデシア
ヒュウェット石 (Hewetit)	CaO·2V ₂ O ₅ ·9H ₂ O	30~40	ペルー, アメリカ
チュヤムン石 (Tyuyamunite)	CaO·2UO ₃ ·V ₂ O ₅ ·4H ₂ O	11~11.5	アメリカ, ソ連
ダヴィッド石 (Davidite)	Fe, U, V, Crの チタン酸塩		オーストラリア
クールソナイト (Coulsonite)	FeO·TiO ₂ + FeO(Fe, V)O ₂	~46	ソ連, 中国, フィン ランド, アメリカ

持たれる。先づ1960年迄はペルーのパトロン鉱及び南阿の Namibia, Sambia のバナジン鉛鉱が主役を演じ、第2次大戦直前原爆用ウラン開発に伴う米国 Colorado Plateau のカルノー石が重要となった。しかし1960年含V, Ti磁鉄鉱が開発されるや急成長し、今やVの世界生産の80%以上を占めるに至っている。このVを利用する会社への供給は、V単独工程を経る単品生産社 (monoproducers) と副産物としてつくる副産生産社 (byproducers) とに2大別される生産社より受けている。前者では、鉱石を粉砕してアルカリ焙焼を行なった後浸出してVを採取するが、残渣はTiを含むので一般製鋼法には不適當である。後者では、含V鉱 (約1.5%V₂O₅) を電気炉あるいは高炉で還元製錬して、そのVの60~80%を銑鉄に残し、これを酸素吹精錬でV₂O₅14~25%を含むスラグをつくる。この製鋼自体は通常の製鋼法に比し高くつくが、Vに関

しては低コスト生産法と考えられる。即ちかかるV生産社の価格融通性は単味生産社よりずっと高い。しかし一貫製鋼工場の建設費がかさむので、操業開始には困難が伴う。かかる両生産法採用のV原料供給社とその生産目標を表2に示す。これから比較的小さい単品生産社は多いが、大規模の副産生産社の数は少ないことが知られる。またこれらの数値から、世界のV量の大半は副産生産社より供給され、西側世界最大のV供給社は Highveld で、世界の市場を牛耳っていることが知られる。

尚1985年における西側世界のV生産量は約20,000 tで、その内訳は含V, Ti磁鉄鉱11,000 t, 石油燃焼灰5,000 t, リサイクリング2,000 t, 副産物3,000 t であり、他にソ連、中国から約12,000 t があり、世界V生産総量は約32,000 t と推定された。

(1) 価格^{6,7)}

Ferro-V価格の推移をみると、1970~88年間は約10 \$/kgVを中心に大きな上下は認められなかったが、89年に至り次の三因により大巾に値上りし、24 \$/kgVの高値を示した：(a) 不透明な価格変動のため、フィンランドの Rautaruukki が事業を停止、工場閉鎖を行なった。(b) 中国の製鋼業の急成長に伴ないV国内需要が増したため輸出を減じたのみならず、輸入さえ行なった。(c) 消費製鋼業の世界的回復が起った。

一時は40 \$の声もあったが、その後16, 12, 11 \$と年毎に下り、93年には8 \$/kgVになった。

(2) 需給バランス⁸⁾

西側世界のV消費と供給力を年度別に示したものが表3で、1985~6年は生産過剰だが、87年にはフィンランドの工場閉鎖による生産減にも拘わらず消費増により、在庫をくった。しかし翌88年には米国及び日本の需要増大による消費再増のため、生産量増大でも消費者の需要を充たせなくなり、89年に至り漸く両者がバランスするようになった。

次に西側世界のV消費のパターンを地域別にみると、

表2 副産物及び単品産物としてのV原料供給社とその生産目標 (1988)

単品産物としてのV生産社	生産目標 (t)	副産物としてのV生産社	生産目標 (t)
Vantra, S. A. (Highveld)	3,300	Highveld, S. A.	8,500
Vansa, S. A.	250		
(89/90より)	1,000-1,300)	ソ連	10,000-13,000
Transvaal Alloys, S. A.	1,000	中国	9,000 (?)
Rautaruukki, Finland			
(1985)	1,500)	Svenski Stal	900
Stratcor (VCC) S. A.	1,800	(1990開始)	
Garrick Agnew, Australia	未定	New Zealand Steel	600-800

表3 西側世界におけるVの需給関係の推移

年次	消費 (t)	供給力 (t)	±
1985	19237	22500	3263
86	18000	21700	3850
87	21845	20800	-545
88	26030	23803	-2227
89	26000	26520	520

欧州は東西とも殆んど変わらず、米国は1986年より急増し、日本も87~87年は増大した。日本ではパイプ、チューブの製造用V消費が他品種のそれに比して1982~4年では大きかったが、その後89年までは次第に逆転するに至った⁵⁾。

2.2 製造^{3~7)}

(1) V₂O₅

(a) 酸浸出法

カルノー石に適用され、精鉱を粉碎後硫酸でU及びVを抽出して、溶媒抽出で分離精製する。

(b) アルカリ浸出法

Ti 磁鉄鉱に適用される。原鉱中のV₂O₅含量は精々1.5%位で、平均0.3~1%である。V₂O₅含量が1%以上の場合、精鉱をソーダ焙焼してVを抽出するのが普通である。しかし典型の大規模生産社 Highveld では、原鉱 (V₂O₅ 1.4~1.9%) を回転炉中予備還元を行なった後密閉式弧光炉で溶銑 (V1.25%) をつくり、これを攪拌取鍋に受けて酸素吹きで溶銑中のVをスラグに移し、高品位V₂O₅スラグ (V₂O₅ 23~27%) として輸出している。V含量が低い場合もこれに準ずる方法でV₂O₅約20%を含むスラグをつくる。このVはスピネル FeO・V₂O₅として存在する。これを粉碎、磁選による脱鉄を行なってアルカリ焙焼後、不溶性バナジウム酸生成を避けて急冷し、水浸出して不純分P, Cr, Si, Feを除き、H₂SO₄によるpH調節後 (NH₄)₂SO₄添加によりポリバナジウム酸アンモニウム結晶を晶出分離し、回転炉中熱分解してV₂O₅粉末を得る。次いで溶解炉で溶かし鑄造してフレックとし、一部は還元炉でV₂O₅とする。

さらに小規模ながら、環境保全上処理せざるを得なくなった水素化脱硫触媒の使用済みのものについて略記する。図-1に示すように、精油所から排出される原料のスペーサーを先づ除き、ソーダ焙焼後温水浸出して不溶性の残渣を濾別除去し、Ni精鉱とする。濾液にMgCl₂を加えて脱Pを行なった後NH₄Clを加えてメタバナジウム酸アンモニウム結晶として塩析分離する。これを焙焼脱アンモニア処理を行なってV₂O₅とする⁸⁾。

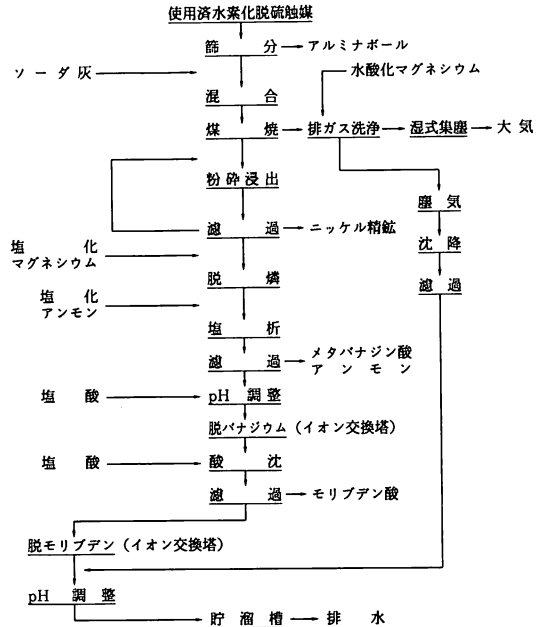


図-1 使用済水素化脱硫触媒処理工程図

(2) V合金

(a) Ferro-V^{7,9)}

V酸化物の alumino-thermic 還元法による。この際熱力学的計算から、V₂O₅のAl還元では過剰反応熱が発生し、工程特有のスラグの蒸発が起る。V₂O₅を使用するとこの発熱が工程自発進行に充分であることより、これを採用する工場がある。またV₂O₅では発熱量が不充分である。しかし現場操業上V₂O₅製造は困難であるから、製造がより簡易なV₂O₃まで還元し、これとV₂O₅とを混合することにより、総計がV₂O₅に相当する酸化物混合体をつくる。

Ferro-V 製造には、上記V酸化物とAl粒、鉄屑を混合し、過酸化BaとAl粒より成る発火剤により反応が開始される。この反応は極めて速く、ほんの数分で2 t以上のFerro-V塊がつくられる。反応終了後液体金属とスラグが二相分離するので、両者の分離は容易である。この alumino-thermic 法は簡易操作に似合わず、製品精度は高く、製品純度目標値設定に従ってV/Al比を調整し、最大許容不純分をppmオーダーにすることが出来る。

(b) V-Al⁷⁾

この製造にはドイツのGfE 2段法が採用される。先づ高純度V酸化物から alumino-thermic 還元でV-A185/15合金をつくり、これを洗浄、破碎した後、再

びAlを添加して真空溶解炉でV-Al 50/50をつくる。これは一段法に比し、均一性良く、O, N含量低く、介在物が少なく、分離が良く、両元素含有量の精密設定が可能ならぬ、高融点相の生成を防止出来るといった利点を有する。

3. 用途³⁻⁷⁾

Vは典型的な遷移元素で、周期表中V族Nb, Taと並び、Ti, Hf, Zr (IV族), Cr, Mo, W (VI族)に囲まれている。これらの元素はいずれも高融点で、炭化物、窒化物をつくり易い。Vの消費分野は、鉄鋼84%、非鉄9%、化学工業5%、その他2%と大別される。

次に各個別用途例につき略述する。

3.1 工具鋼及び金型鋼

高速度鋼及び高温耐摩耗性金型鋼にVが使用されているのは相変らずだが、現在汎用高速度鋼では基本組成改良が行なわれ、V含量も2%に増大されている。この場合Nbのような代替合金が試みられたが、殆んど成功しなかった。さらに耐摩耗性を要求される特殊金型鋼中には5%に及ぶVが含まれる場合もある。自動車部品用鍛造鋼は粒度微細化のためのVの大半はAlで代用されるようになったとはいえ、V利用の新型の開発が行なわれた。高出力、高効率、燃費への自動車メーカー技術者の要求は、より強度の高い鋼へと向けられた。これらは先づ炭素鋼あるいは合金鋼の熱処理でつくられたが、燃料、労働力のコスト増から、熱処理不要のV鋼に代り、さらにその低温靱性改良研究が行なわれ、極く低温にさらされるアクセルのような外装部品に使われるようになった。

3.2 HSLA鋼^{8,10)}

これの別名微小合金鋼 (microalloyed steel) の定義は、少量 (単独あるいは組合わせて0.15%以下) のNb, VあるいはTiを含むC-Mn鋼で、所望の顕微鏡組織と特性を持たせるために高温熱間圧延または低温制御圧延が行なわれる。合金量は少ないが、275MPa以上の降伏強度を有するのでHSLA (high strength low alloy steel) の語が生れた。

これに関するこれまでの技術開発の多くは、低温で制御圧延される低炭素ストリップ、プレートに集中されたが、最近では微小合金化が、再結晶制御圧延の考えの下高温処理されるストリップ、プレート、バー製品、並びに中、高炭素鋼のバー、ロッドに応用されて成功した。HSLA鋼利用の動機はコスト削減である。即ち薄断面で目的荷重に耐えるので軽量化が出来、またNi,

Cr, Moのような高価合金元素を含む鋼に代り得るので、コスト減となる。しかし最大のコスト減は高くつく熱処理工程の省略にある。圧延状態のHSLAが、焼ならし、焼入れ、焼戻しを行なった鋼に匹敵する性能を示すので、熱処理用コスト-投資、ハンドリング、エネルギー、脱炭、スケール損失-が微小合金化で避けられる。

微小合金元素の効果は粒度微細化及び析出強化で、いずれも少量の微小合金炭化物 (NbC, VC, TiC)、窒化物 (NbN, VN, TiN) あるいは複炭窒化物 (Nb (C, N), V (C, N), Ti (C, N)) の析出による。従ってこれら析出物の溶解、析出反応に及ぼす化学組成及び加工熱処理を理解することがHSLA鋼の生産並びに利用には肝要である。微小合金中炭素鍛造鋼は自動車エンジン、サスペンション部品に広く使われ、全パーライト高炭素ロッドはワイヤ、スプリングの特性強化のため微量合金化されている。

3.3 鑄鉄

鑄鉄でもVは重要な合金元素で、耐摩耗性、靱性を向上するので、白鑄鉄ロール等に利用される。ダクタイル鉄へのV添加は強度を上げるので、鑄造クランクシャフトを小型化し、自動車の軽量化に役立つ。またねずみ鑄鉄へのV添加は高温強度を増大するので、高速度トラックのブレークドラムに利用される。

3.4 耐熱鋼

炭化V析出物は高温で安定で、約500℃の温度で長期運転を行なう火力発電所のスチームパイプ、スーパーヒーター管用Cr鋼, Mo鋼にVが添加されて来た。一時Vを添加しない代替鋼が出たが、変形抵抗最大の点でVに並ぶものが無く、最近では専らV鋼が使用されている。同じくガスタービン用にも使われている。

3.5 Ti合金-Ti-Al-V合金

非鉄合金の雄で、V-Al50/50合金を母合金としてTi-Al-V合金がつくられる。これは空中及び宇宙空間輸送機工業における重要材料で、最も重要なものはTiAl₃V₂合金で、宇宙空間温度で強度が高く、殊にクリープ強度が高い。

3.6 金属V^{3, 5, 7)}

中性子捕獲断面積が小さく、融点が高く、液体Naに対する耐食性が高いので、原子炉材料として注目を浴びている。V基合金は増殖炉中オーステナイト系Cr-Ni鋼に代って使われたが、純度、特に侵入元素C, N, Oの除去が困難で、未だ研究の余地が残されている。

3.7 その他

V酸化物の原子価変換能を利用する化学工業方面の選択酸化工程の触媒として使われ、古来硫酸製造用への利用は有名である。また無水フタル酸合成用オルソキシロールの酸化に使われる。バナジン酸ソーダは工場排ガスの脱硫法に使用される (Stretford法)。さらに印刷や陶器の着色剤に使われ、最近では鉛丹やクロム酸亜鉛と言った防食塗料の代用品として使われる。Euドープ・バナジン酸イットリウムはカラーテレビ受像管の赤色成分、水銀高圧蒸気ランプの発光体として使われ、Li-V電池の陰極は V_2O_5 より成り、また赤外や紫外線吸収ガラス用添加剤としてV化合物が利用されている。

4. 結 言

従来Vは戦略物資と見做され、東西対立時代にはこれの主産地南阿をめぐっての鉱物資源戦争の主役を演じたことは有名である¹²⁾。だがソ連の崩壊とともにこの問題は解決されたかに見えたが、特異な用途のため世界の関心は相変わらずで、ソ連の市場介入がちらつく様子が見られる¹³⁾。Vの世界生産能力は需要を上回っていることは前記の通りであるが、価格変動が大きいため生産社の浮沈が見られる。適正な価格として単品生産社が操業出来る丈のものとの声もあるが、その偏在性のため、この要請を充たすことは困難と思われる。この最大の原因は、用途が鉄鋼一辺倒であるからではあるまいか。従って新しいV鋼の出現が望まれるが、この方面の新用途開拓については世界のV関連社が集まって創立したVANITECに期待したい。

世界の環境問題への関心の深さは種々の工業生産社の存続をも脅かしかねない形勢にある。にも拘わらず、世界はあらゆる面で石油依存度が高くなっている現在、石油の脱硫は無視出来ない。かかる観点からのV回収問題は局所的且つ小規模で解決せざるを得ないと思われる。これには前述採算ベースがリスクとなる。かかる小規模生産社はこれまでの鉄鋼依存一辺倒の態度を改めてV自体の別の用途を考える可きではあるまいか。殊にこの場合、精製技術に著しいものがあるので、高純度品が得易い長所を有することに注目す可きである。

ここに製品-中間品も含めての物性について詳細な検討を行えば新局面の展開がありはしまいか。例えば、 VO_2 については約70°Cに変態点があり、半導体

から導体に変化することに着目して防火装置がつけられている。さらにこの転移点における光学的変化を利用すれば、最近流行のインテリジェントビルの窓ガラスへの応用が考えられ、省エネルギーにも貢献しよう。この点については別の機会に述べる積りである。

他方、古来Vは毒物と見做され、現在でも市販 V_2O_5 には毒物のマークが付けられている。にも拘わらず、吾々はV含有量の多いとされるホヤ、ウニ、ナマコの類を美味しい食物として賞味している。この矛盾はV化合物のうち有毒なのは5価のVを含むものであるとの事実より解消される。この点を考慮すれば、付加価値が最も高いと考えられている医薬剤への応用も有望視でき、今後の発展が期待される¹⁴⁾。

このように多方面の用途開拓が考えられるだけに、小規模V生産社も、生産技術の改良に止まらず、さらに新用途に向って発想の転換を行なって進んで行かれることが望まれる。

参 考 文 献

- 1) 川口寅之輔：新金属ハンドブック (1969) 化学工業社。
- 2) A.M. Sage : Discovery and History of Vanadium and its Contribution to Life in the Modern World, Vanadium Sesquicentennial Lecture (1981)。
- 3) 須藤欽吾：バナジウム—製造と用途, エネルギー・資源, 6巻, 5号 (1985), 78-83。
- 4) 須藤欽吾：金属資源シリーズ—バナジウム, 鉄と鋼, 67巻 (1981) 1917-1924。
- 5) O. E. Kraus : Vanadium—Verbrauch und Verfügbarkeit, Stahl u. Eisen, Bd. 109, N 7. 11. (1989) 547-552。
- 6) O. Kraus : A Review of World Production and Availability of Vanadium, VANITEC, (1989), 6-12。
- 7) R. Hähn : Vanadium—Gewinnung und Verwendung, Erzmetall. Bd 40, Nr. 6 (1987) 298-303。
- 8) 須藤欽吾：使用済水素化脱硫触媒よりの金属リサイクリング, 燃料協会誌, 69巻11号 (1990) 1042-1044。
- 9) 須藤欽吾：太陽鉱工業におけるフェロバナジウム製錬, 日鉱, 97巻, 8号 (1981) 232-235。
- 10) H. Stuart : The Properties and Processing of Microalloyed HSLA Steels, JOM. Vol. 43, No. 11 (1991) 35-40。
- 11) J. R. Pauls : Developments in HSLA Steel Products, ibid., 41-44。
- 12) 加藤英明他：鉱物資源戦争 (1983) 学陽書房。
- 13) M. C. Hunson : Events and Trends in Metal and Mineral Commodities, JOM. Vol. 47, No. 4 (1955) 54-58。
- 14) D. Rehder : The Bioinorganic Chemistry of Vanadium, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Vol. 30 (1991) 148-167。