

高純度金属バナジウムの

新製造法の開発

¹宮内 彰彦 ²岡部 徹

¹東京大学大学院 工学系研究科 マテリアル工学専攻 修士2年

²東京大学 生産技術研究所 准教授

バナジウムとは・・・

The periodic table of elements

1 Hydrogen 1 H	2 Helium 2 He	3 Lithium 3 Li	4 Beryllium 4 Be	5 Boron 5 B	6 Carbon 6 C	7 Nitrogen 7 N	8 Oxygen 8 O	9 Fluorine 9 F	10 Neon 10 Ne	11 Sodium 11 Na	12 Magnesium 12 Mg	13 Aluminium 13 Al	14 Silicon 14 Si	15 Phosphorus 15 P	16 Sulfur 16 S	17 Chlorine 17 Cl	18 Argon 18 Ar
19 Potassium 19 K	20 Calcium 20 Ca	21 Scandium 21 Sc	22 Titanium 22 Ti	23 Vanadium 23 V	24 Chromium 24 Cr	25 Manganese 25 Mn	26 Iron 26 Fe	27 Cobalt 27 Co	28 Nickel 28 Ni	29 Copper 29 Cu	30 Zinc 30 Zn	31 Gallium 31 Ga	32 Germanium 32 Ge	33 Arsenic 33 As	34 Selenium 34 Se	35 Bromine 35 Br	36 Krypton 36 Kr
37 Rubidium 37 Rb	38 Strontium 38 Sr	39 Yttrium 39 Y	40 Zirconium 40 Zr	41 Niobium 41 Nb	42 Molybdenum 42 Mo	43 Technetium 43 Tc	44 Ruthenium 44 Ru	45 Rhodium 45 Rh	46 Palladium 46 Pd	47 Silver 47 Ag	48 Cadmium 48 Cd	49 Indium 49 In	50 Tin 50 Sn	51 Antimony 51 Sb	52 Tellurium 52 Te	53 Iodine 53 I	54 Xenon 54 Xe
55 Caesium 55 Cs	56 Barium 56 Ba	71 Lutetium 71 Lu	72 Hafnium 72 Hf	73 Tantalum 73 Ta	74 Tungsten 74 W	75 Rhenium 75 Re	76 Osmium 76 Os	77 Iridium 77 Ir	78 Platinum 78 Pt	79 Gold 79 Au	80 Mercury 80 Hg	81 Thallium 81 Tl	82 Lead 82 Pb	83 Bismuth 83 Bi	84 Polonium 84 Po	85 Astatine 85 At	86 Radon 86 Rn
87 Francium 87 Fr	88 Radium 88 Ra	103 Lawrencium 103 Lr	104 Rutherfordium 104 Rf	105 Dubnium 105 Db	106 Seaborgium 106 Sg	107 Bohrium 107 Bh	108 Hassium 108 Hs	109 Meitnerium 109 Mt									

バナジウムの特徴

- ① 低比重(6.11 g/cm³)かつ高融点(1915 °C)
- ② 鉄鋼添加剤・触媒(硫酸製造)への利用
- ③ 常温常圧下での高い水素吸蔵能

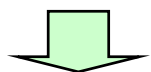


V metal

バナジウムの用途

特殊鋼

鉄鋼にバナジウム添加



抗張力と耐熱性を高める
→バナジウムの約90%は
製鋼用に利用



Ti-V合金

民生用品



(Ref. Bridgestone Corporation)



(Ref. PARIS MIKI Inc.)

Ti-V系水素吸蔵合金

- ・ ニッケル-水素二次電池
の負極への利用
→ 電気自動車の電極材料



(Ref. Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.)

バナジウムの資源

主要鉱物

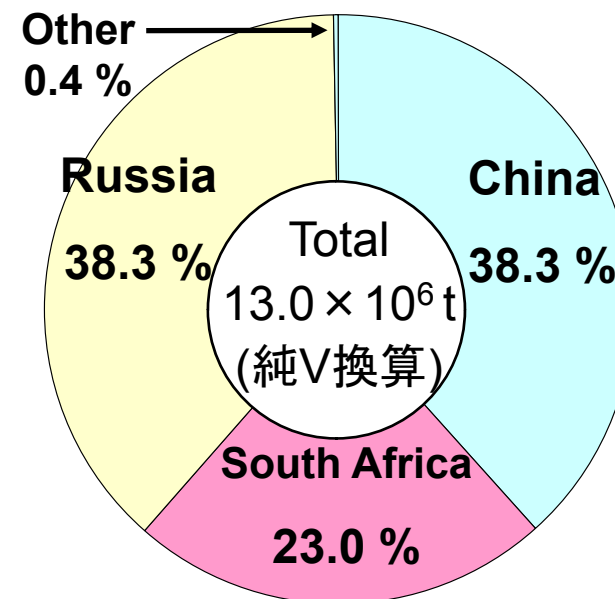
Titanomagnetite Ores (1.4 – 1.6 mass% V_2O_5)

Table 元素の地殻存在度

Crustal abundance (ppm)	Element
$> 10^5$	O, Si
$10^5 \sim 10^4$	Al, Fe, Ca, Na, K, Mg
$10^4 \sim 10^3$	Ti, H, P
$10^3 \sim 10^2$	V , Mn, S, C, Cl, ...
$10^2 \sim 10^1$	Cu, Ni, Zn, Nb, Co, Pb, ...
⋮	⋮
$10^{-1} \sim 10^{-2}$	Hg, Ag, Pd, Se
$10^{-2} \sim 10^{-3}$	Pt, Au, Rh, ...

(Ref. Tadashi Watanabe, Element Cyclopedia (2007).)

確認埋蔵量



(Ref. USGS Mineral Commodity Summaries (2006).)

資源的には豊富でも、鉱床の品位が低く
資源の偏在性が大きいレアメタル

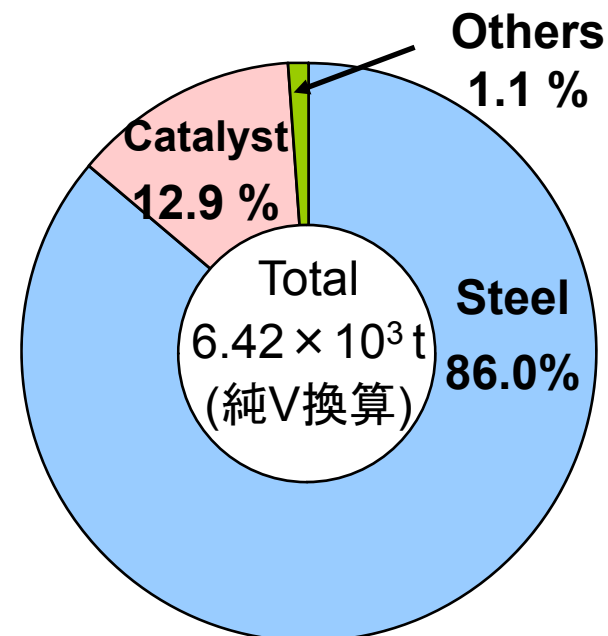
バナジウムの生産状況

Table 各金属元素の生産量と価格 (2007年)

Element	Amount of production (10 ³ ton / year)	Price (\$ · kg ⁻¹)
V (in Fe-V)	58	30
Fe	1,100,000	0.06
Al	30,000	3
Cu	15,000	7
Ni	1,600	40
Zn	11,000	3

(Ref. JOGMEC 2008.5 金属資源レポート pp.110-112 ベースメタル国際動向.
工業レアメタルNo.123 アルム出版社 pp.77-79.)

日本のV製品の割合

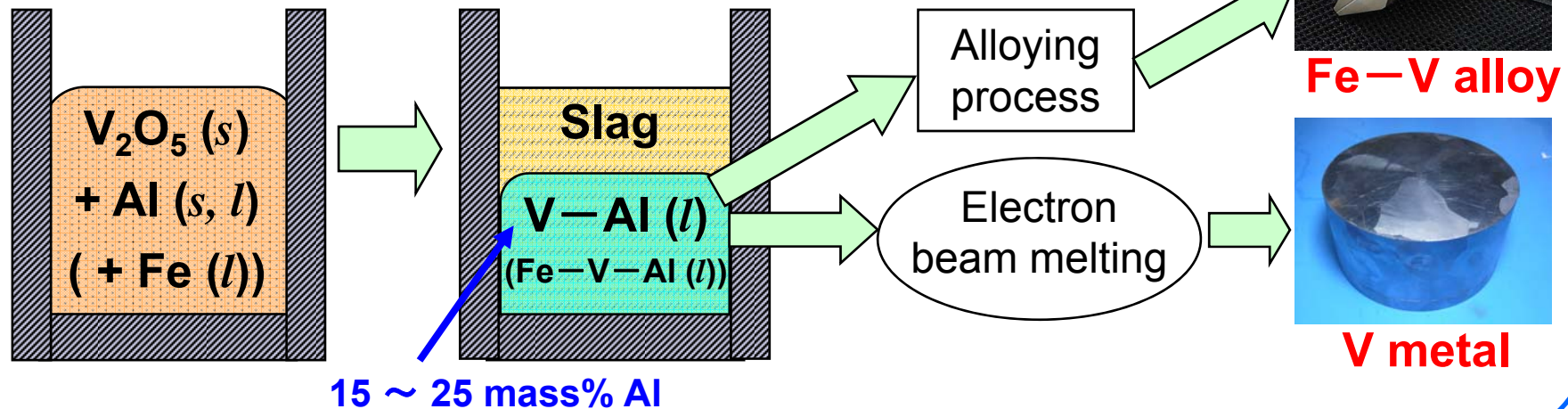
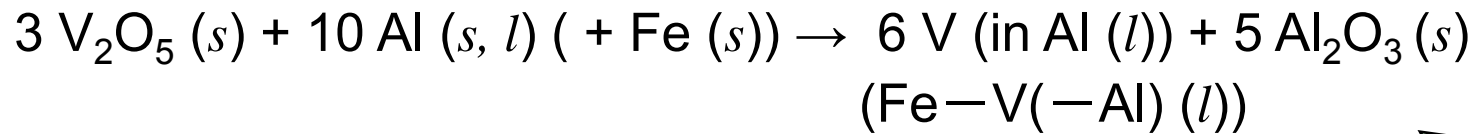


(Ref. 南博志, 2007.3 JOGMEC 金属資源レポート
バナジウムの需要・供給・価格動向等)

高純度金属バナジウムやTi-V合金が
大量生産できれば新たな需要が期待できる

従来の主な製法

アルミ・テルミット法(ATR)



- 特徴**
- ◎ 単純かつ経済的なプロセスである
 - プロセスの拡張性が高い
 - × 直接高純度Vが得られない (Al、Feが主な不純物)
 - × 高純度Vを得るためには、繰り返し電子ビーム溶解を行い精製する必要がある

本研究の目的

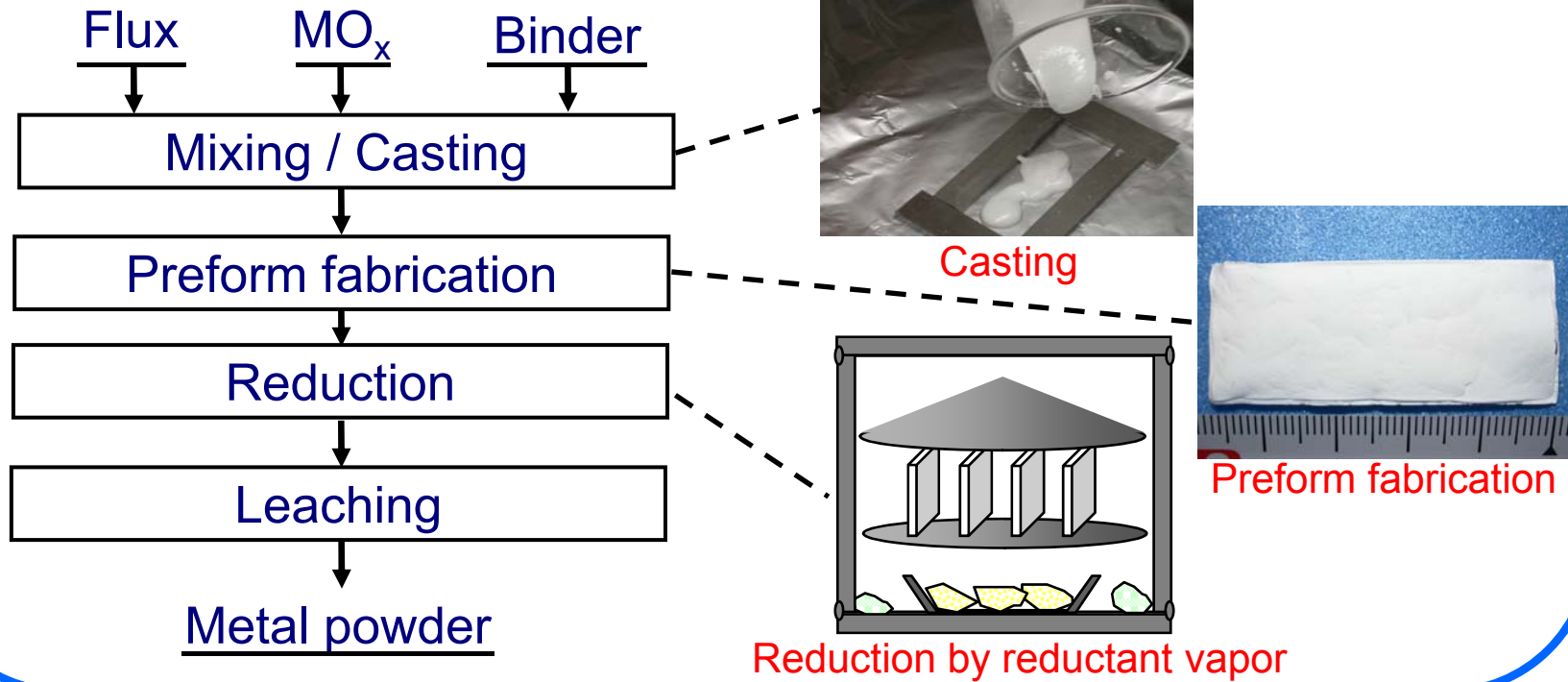
高純度金属バナジウムおよびTi-V合金の現状

- ◆ 水素吸蔵合金などの需要が期待できる
→製造には高純度金属バナジウムが必要
- ◆ 効率の良い高純度金属バナジウムおよびTi-V合金の製造法はまだ確立されていない

高純度金属バナジウムおよびTi-V合金を
酸化物から効率良く直接製造するプロセスの開発

研究内容

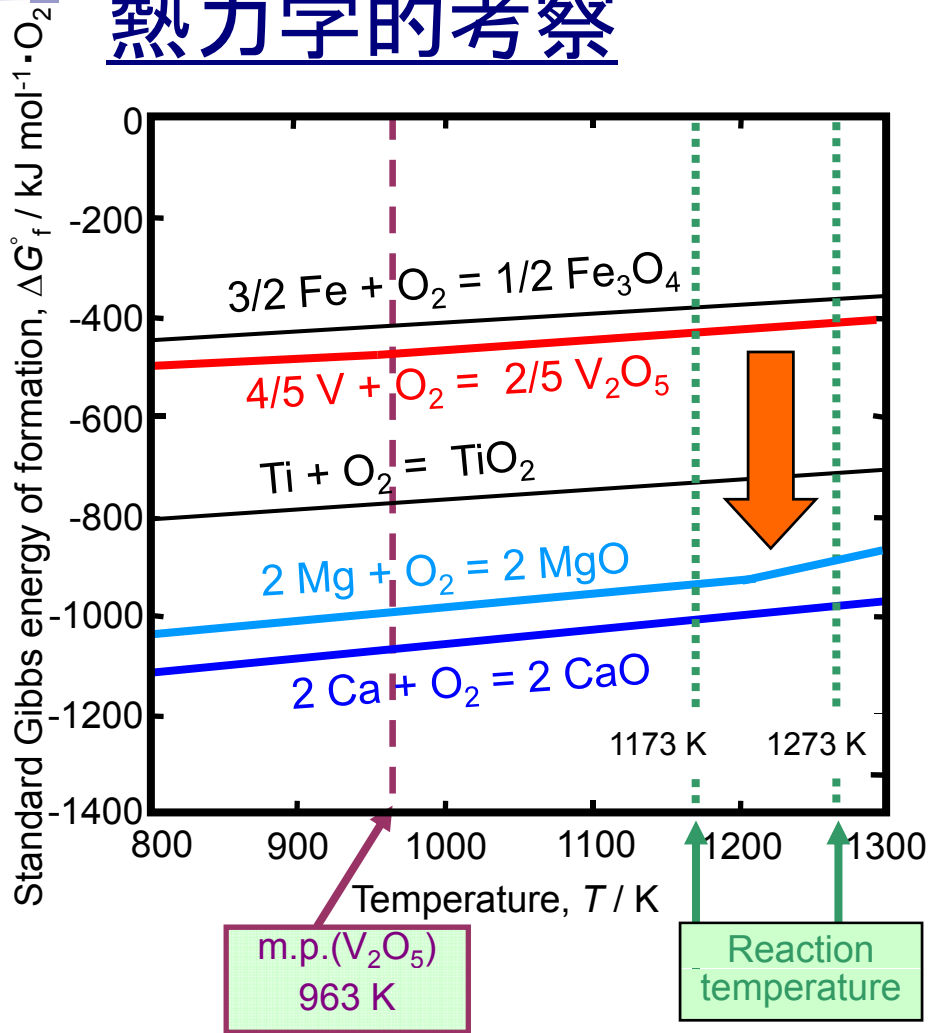
プリフォーム還元法(PRP)



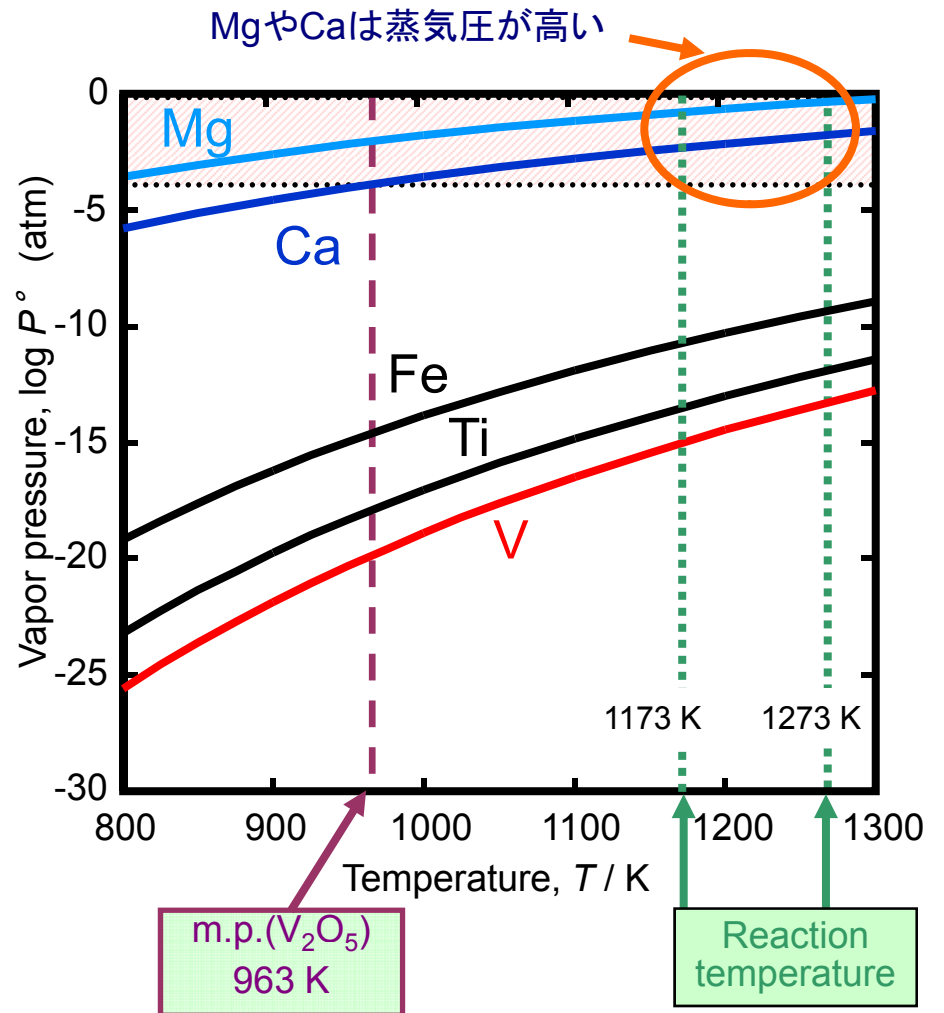
特徴

- ◎ 効率よく均一かつ高純度な金属“粉末”の製造が可能である
- ◎ プロセスの連続化、大型化が可能である
- ◎ 溶融塩の使用量が少なく、排出される廃液の量が少ない

熱力学的考察

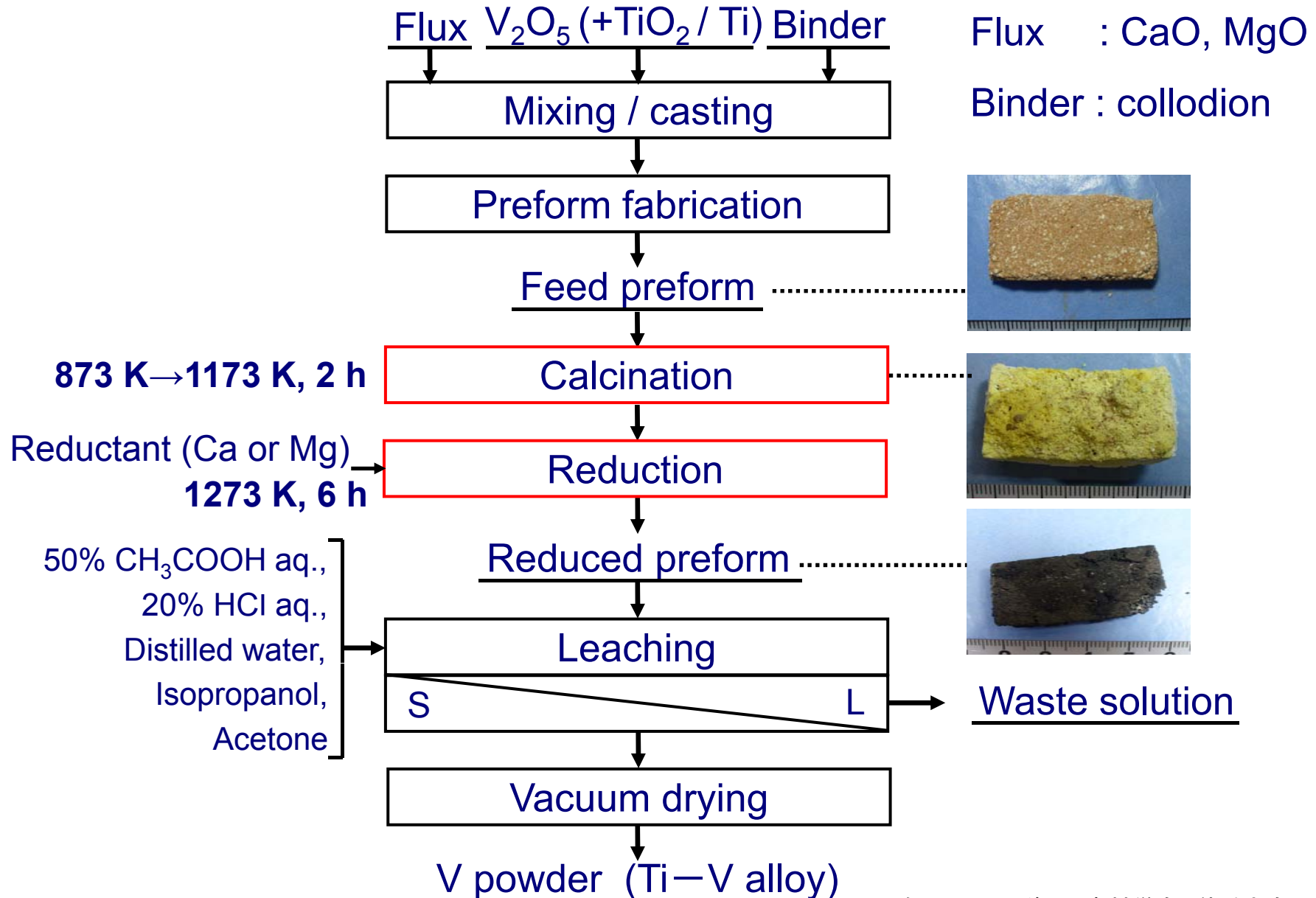


CaもしくはMg蒸気での還元は1173 K以上



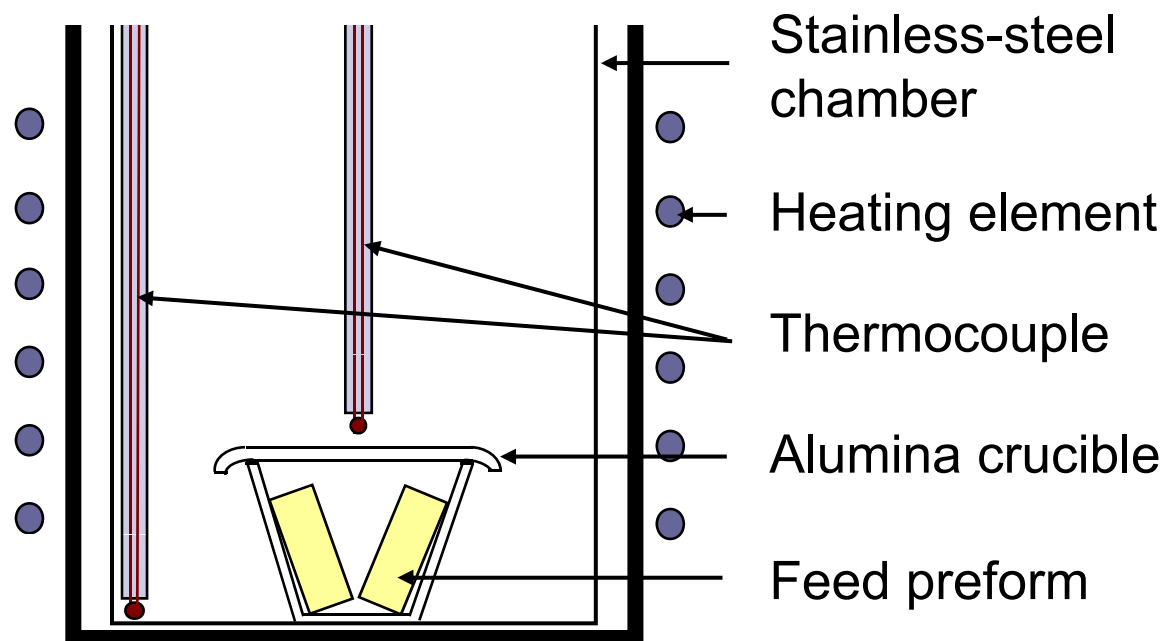
高温プロセス下でも機械的強度があるプリフォームを用いた還元プロセスの開発

実験フローチャート



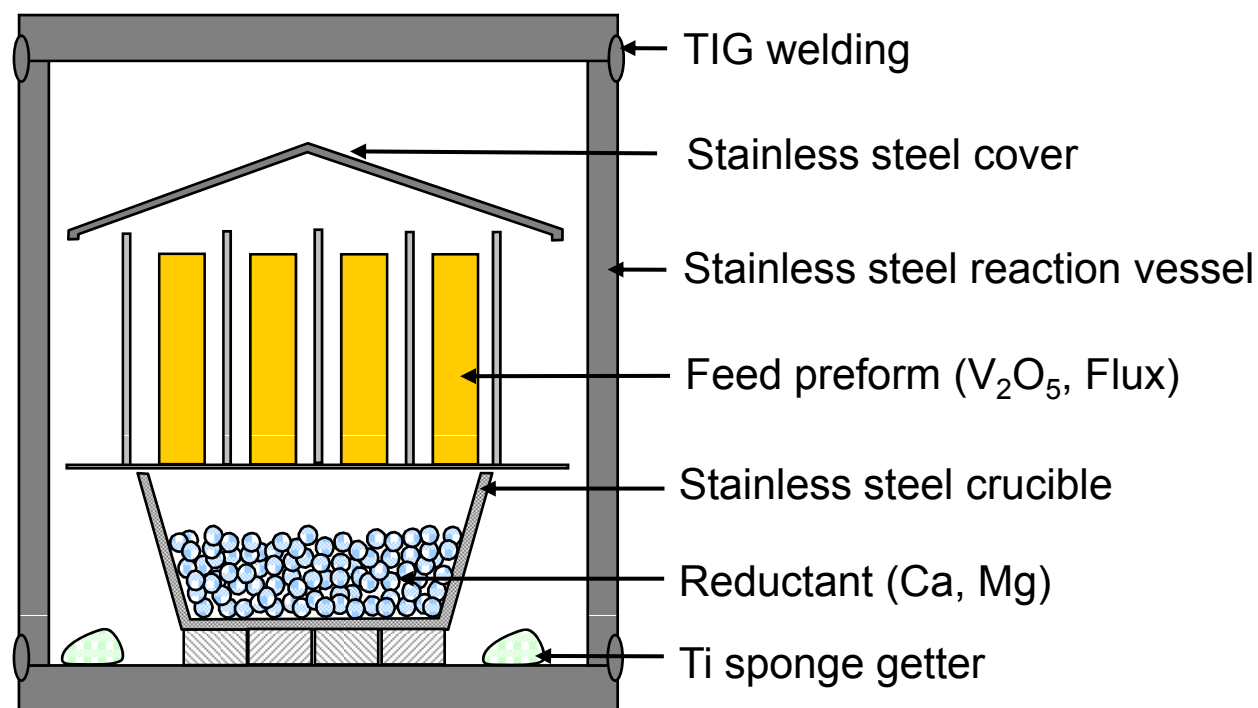
条件及び実験装置図 【焼成】

- ◆ $V_2O_5 + CaO / MgO \rightarrow Ca_xV_yO_z / Mg_xV_yO_z$
⇒ Vの複合酸化物は融点が高い
(e.g. $Ca_2V_2O_7$ のm.p.1300 K以上)
- ◆ 実験温度：大気中 873 K → 1173 K
焼成時間：2 h



条件及び実験装置図 【還元】

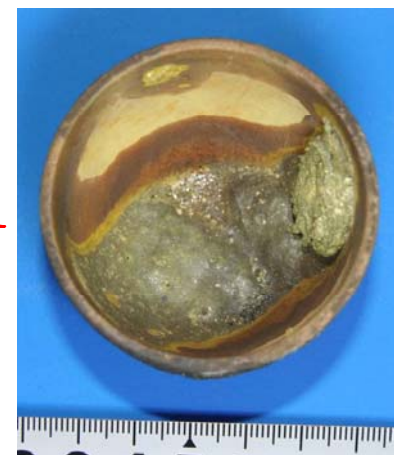
- ◆ プリフォームをCaもしくはMg蒸気で還元
- ◆ 実験温度: 1273 K 反応時間: 6 h



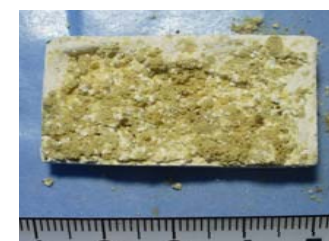
実験結果【焼成】

Table 焼成条件及びプリフォームの機械的強度

	Flux	Cationic molar ratio $R_{\text{Cat.}/V}^*$	Calcined temperature (K)
A	MgO	2	1173
B	CaO	2	1173
C	MgO	3	1173
D	CaO	3	1173
E	MgO	2	873 → 1173
F	CaO	2	873 → 1173
G	MgO	3	873 → 1173
H	CaO	3	873 → 1173



溶融する！

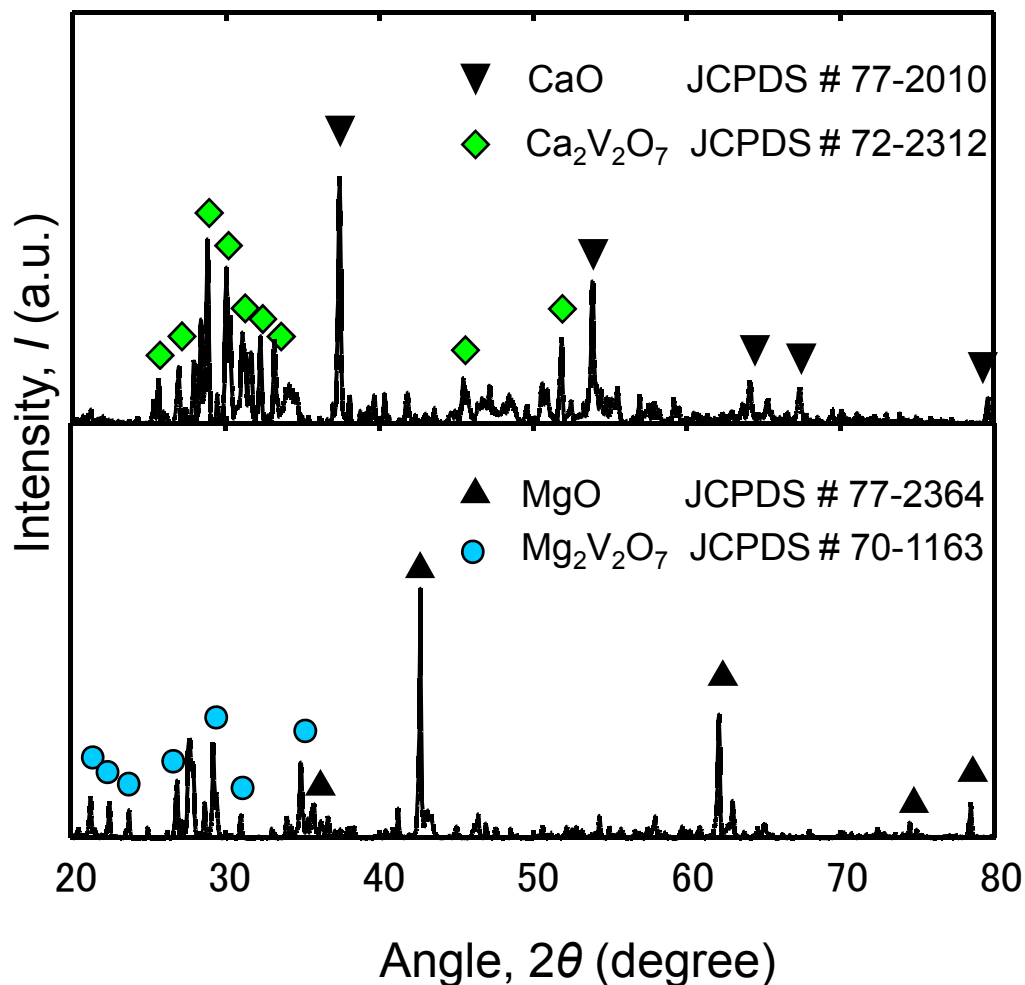


回収可能！

* $R_{\text{Cat.}/V} = N_{\text{Cat.}}/N_V$, $N_{\text{Cat.}}$: mole amounts of cations in flux,
 N_V : mole amounts of vanadium.

実験結果【焼成】

V₂O₅とフラックスの焼結

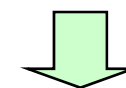


焼成条件

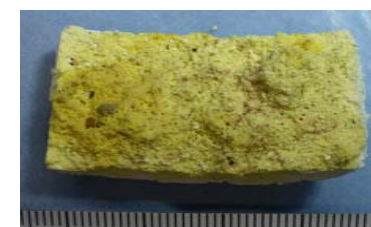
温度: 873 K → 1173 K

時間: 2 h

V₂O₅ m.p. 963 K



Ca₂V₂O₇
Mg₂V₂O₇ m.p. 1273 K以上



高温プロセス下でも
機械的強度を有するプリフォーム

実験結果【還元】

Table 反応条件及び実験前後の試料質量

Ex. #	Reductant	Flux	Mass of preform,	Mass of reductant,	Mass of sample after calcination, w_1 / g	Mass of sample after reduction, w_2 / g	Mass of sample after leaching, w_3 / g
			$\frac{w_{\text{pre}} / \text{g}}{\text{V}_2\text{O}_5 + 3\text{CaO}}$ $\text{V}_2\text{O}_5 + 3\text{MgO}$	$\frac{w_{\text{R}} / \text{g}}{\text{Ca}}$ Mg			
ex.1	Ca	CaO	4.537	3.976	3.474	3.642	1.805
ex.2	Ca	MgO	4.226	4.906	3.670	3.955	0.981
ex.3	Mg	CaO	4.478	2.573	3.604	4.435	1.071
ex.4	Mg	MgO	4.158	3.345	3.937	5.086	0.729

◆反応温度: 1273 K

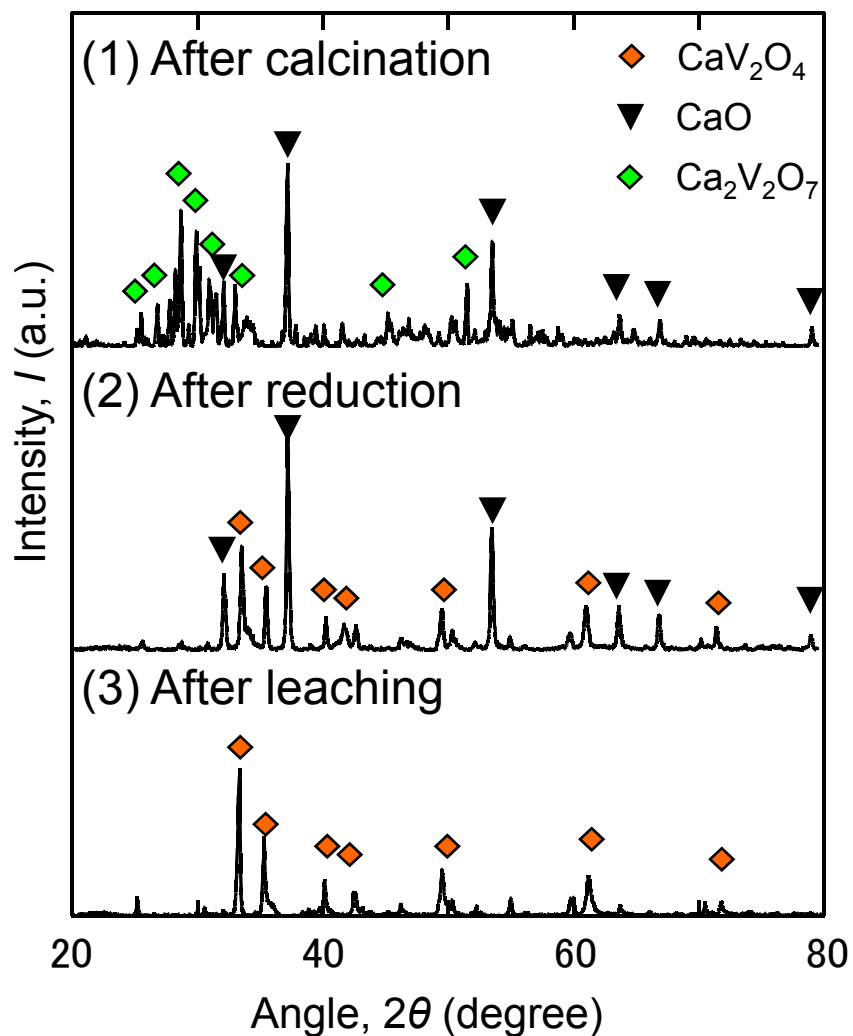
◆反応時間: 6 h

◆還元剤の質量: 当量の2倍

◆フラックスの質量: V_2O_5 のモル比3倍

実験結果【還元】

ex.1 Flux : CaO, Reductant : Ca



ex.4 Flux : MgO, Reductant : Mg

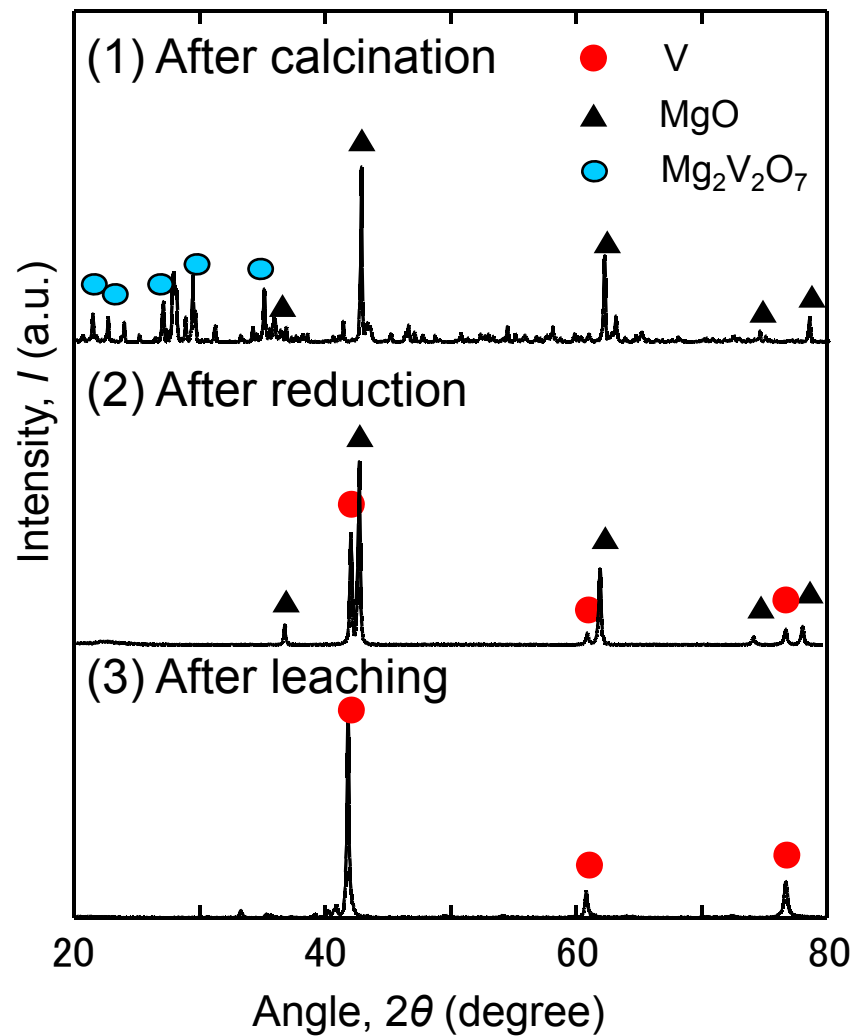
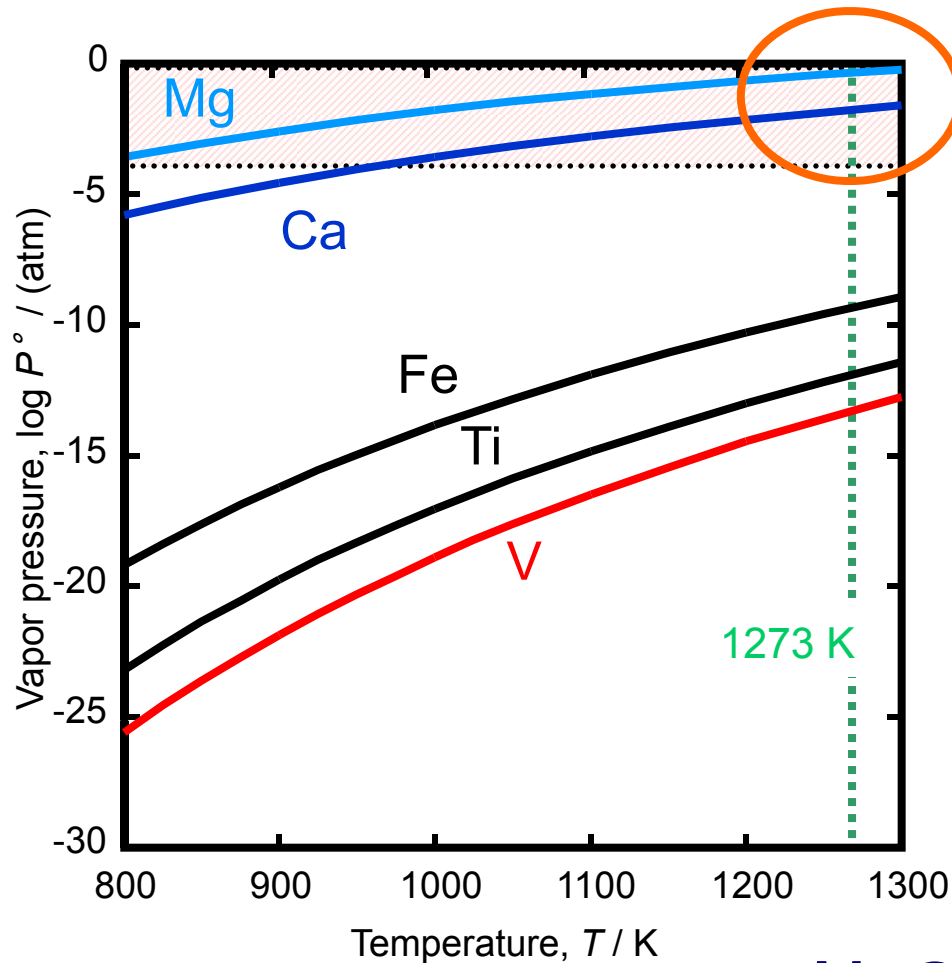


Fig. 実験前後の試料のXRDによる相の同定結果

還元速度の考察



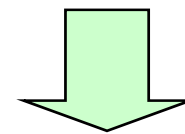
還元剤CaとMgの蒸気圧

1273 Kにおいて

$$p_{\text{Mg}} = 0.457 \text{ atm}$$

$$p_{\text{Ca}} = 0.018 \text{ atm}$$

26倍



Mgの蒸気圧の方が26倍大きいので

還元速度に影響を与えた可能性がある

実験結果【還元】

Table XRFによる組成分析

Ex. #	Reductant	Flux	Composition of sample (mass%)				
			V	Ca	Mg	Fe	Cr
ex.1	Ca	CaO	79.0	20.4	—	0.1	0.4
ex.2	Ca	MgO	85.4	13.0	—	0.3	0.5
ex.3	Mg	CaO	86.0	2.4	10.6	0.2	0.5
ex.4	Mg	MgO	99.7	—	0.2	0.01	0.03

◆反応温度: 1273K 反応時間: 6 h

還元剤にMg、フラックスにMgOを用いた実験

→ 高純度金属Vの生成を確認

実験結果 【CaCl₂添加効果】

Table 実験前後の試料質量および収率比較

Ex. #	Reductant	Flux	Mass of preform, w_{pre} / g	Mass of CaCl ₂ in preform, w_c / g	Mass of sample after leaching, w_3 / g	Concentration of V element, $C_V^a / \text{mass}\%$	Yield of V element, $Y_V^b / \text{mass}\%$
ex.4	Mg	MgO	4.158	—	0.729	99.7	48.5
ex.5	Mg	MgO	4.593	0.302	0.894	98.6	59.6

^aXRF analysis

$$^b\text{Yield of vanadium element, } Y_V = \frac{W_{V, \text{ powder}}}{W_{V^O, \text{ preform}}} \times 100 (\%)$$

$W_{V^O, \text{ preform}}$ = initial mass of vanadium element in preform

$W_{V, \text{ powder}}$ = mass of vanadium element in powder after exp.

焼成により、CaCl₂が溶融してプリフォーム中の粒同士の結合を促す

⇒ プリフォームの物理的強度が上がり、収率が上がる

まとめ

高純度金属バナジウムの製造を目的とした基礎的な実験を行った。

プリフォーム還元法による実験結果について

- ◆ Mgを用いた場合、約99.7%の金属バナジウムを製造することができた。
- ◆ Caを用いた場合、金属バナジウムまでは還元は進行しなかったと考えられる。

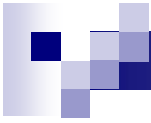
プリフォーム還元法により、
高純度金属バナジウムを製造できることを実証した。



今後の方針

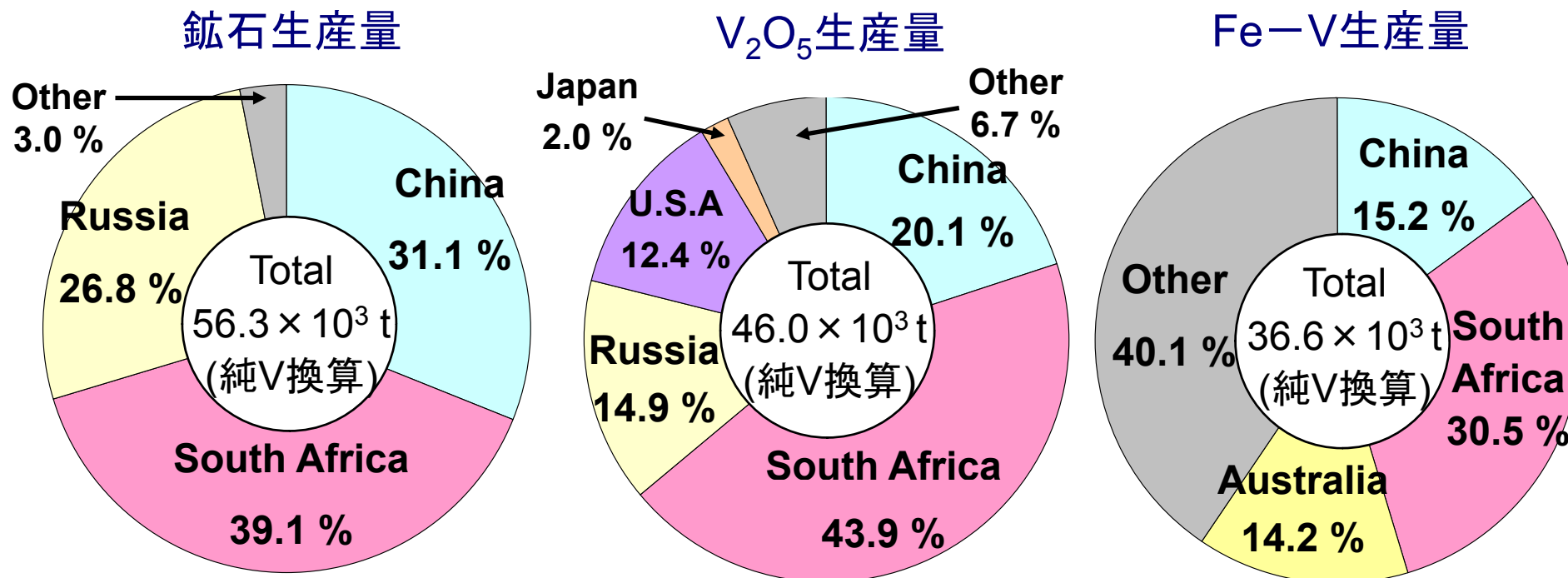
- ◆ Ti-V合金の製造の検討
 - 金属チタン(Ti)や酸化チタン(TiO_2)をプリフォームに混合し、直接合金を製造する新しいプロセスの提案
- ◆ 熔融塩電解法を用いた新しいプロセスの検討
 - 塩の選択や回収方法の新規開発





質疑用スライド

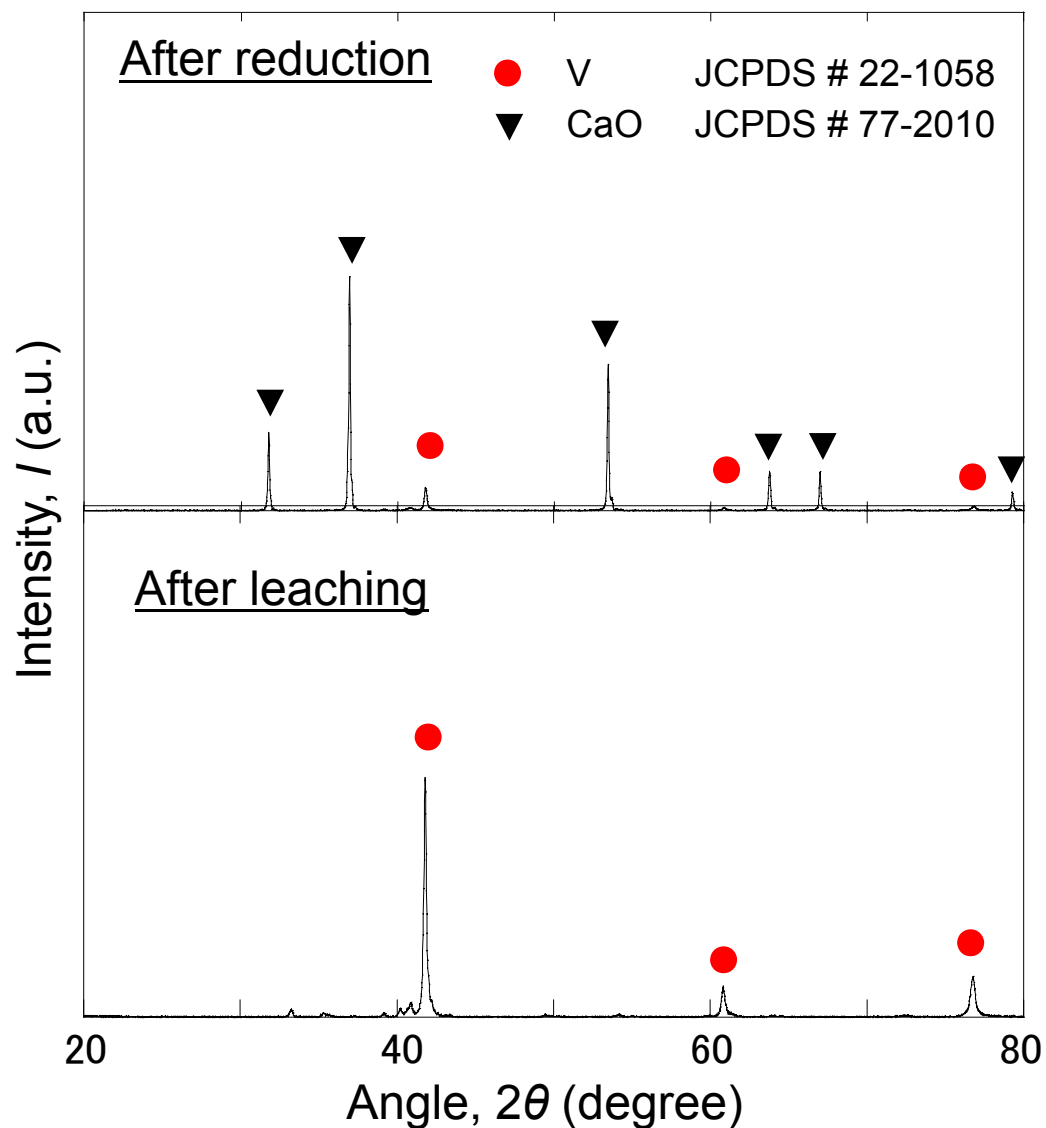
バナジウムの生産状況



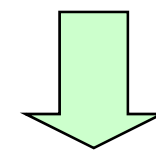
(Ref. 鉍物資源データブック第2版, pp.714~723 資源・素材学会・東京大学生産技術研究所共編.)

V_2O_5 、Fe-Vともにほぼ海外で生産されている

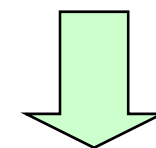
実験結果 Ca還元



プリフォームを
すりつぶした粉末と
金属Ca粉末を混合



1273 K, 6 h で還元



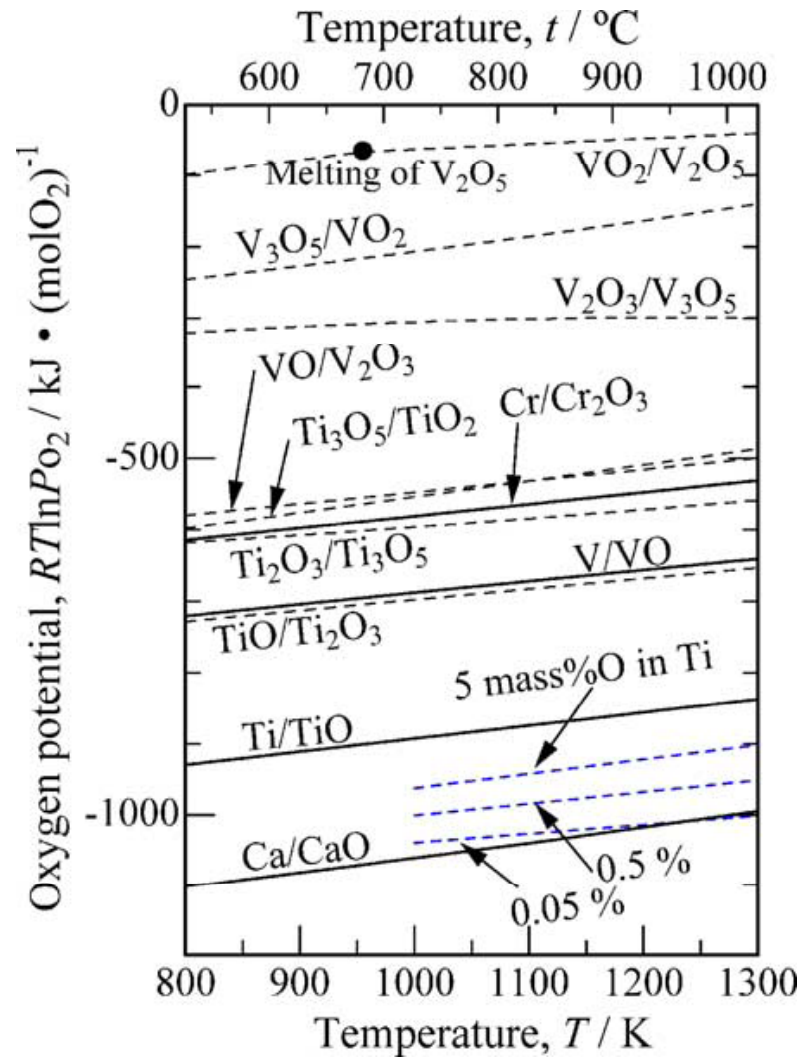
金属Vが生成
気相反応 ×
液相反応 ○

Ca系塩化物・酸化物

	CaCl ₂	MgCl ₂	CaO	MgO
式量 (g / mol)	111.00	95.21	56.08	40.30
融点(K)	1045	987	2845	3073
沸点(K)	2208	1685	3123	3873
密度 (g / cm ³)	2.16	2.33	3.35	3.65
水溶性	可溶	可溶	可溶	難溶

(Ref. *Physical and chemistry dictionary fourth edition*, Iwanami Shoten. (1987).)

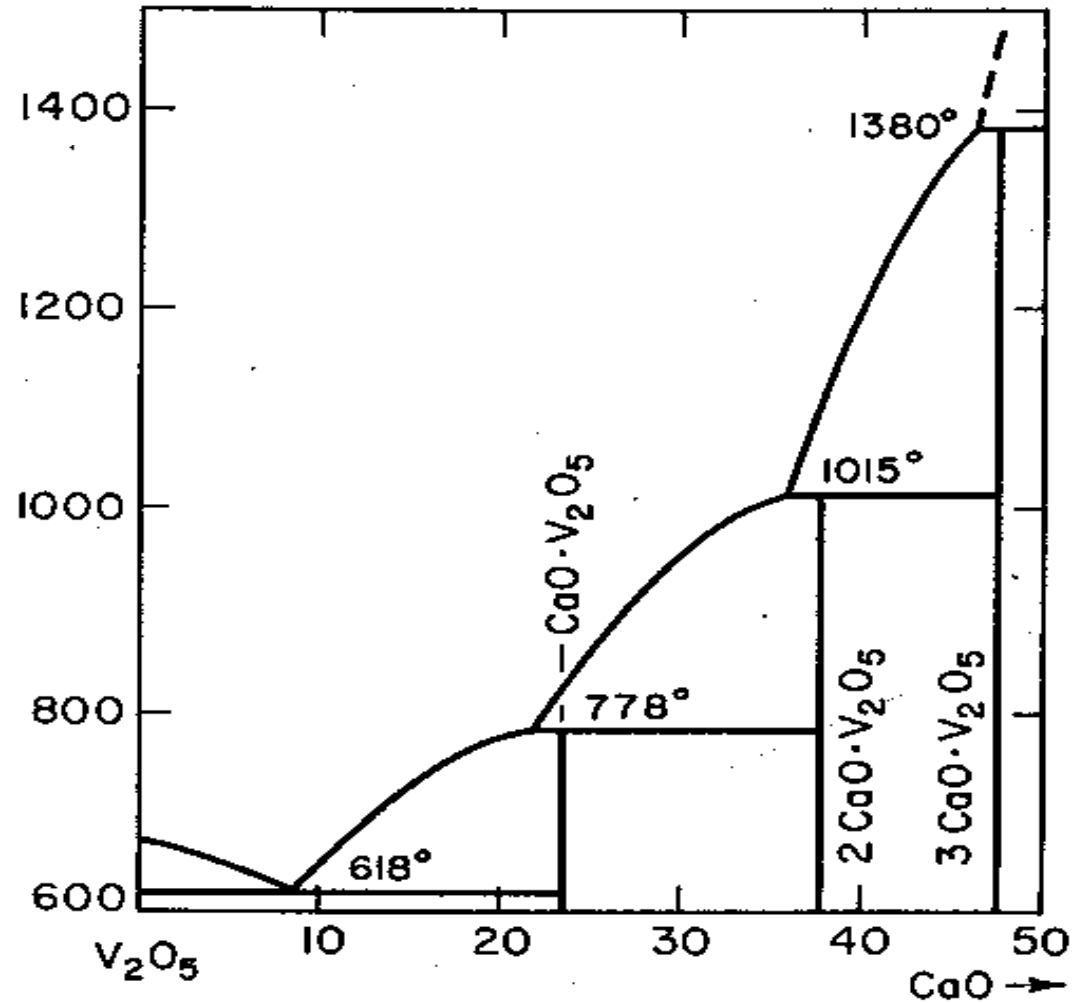
Chart of O₂ potential for oxides



(Ref. A. Roine, "HSC Chemistry", Ver.5.1, Outokumpu Research Oy, Pori, Finland, (2002).

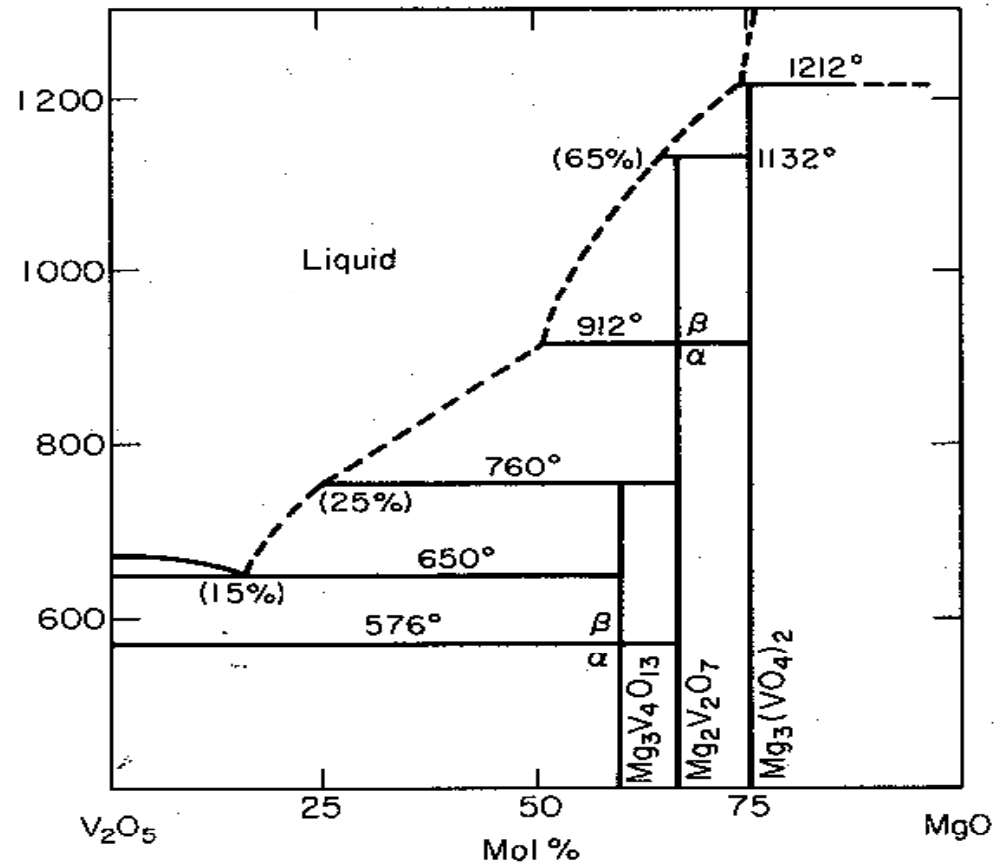
T.H. Okabe, R.O. Suzuki, T. Oishi, K. Ono, Mater. Trans. JIM. **32** (5)(1991) 485–488.)

CaO—V₂O₅ system



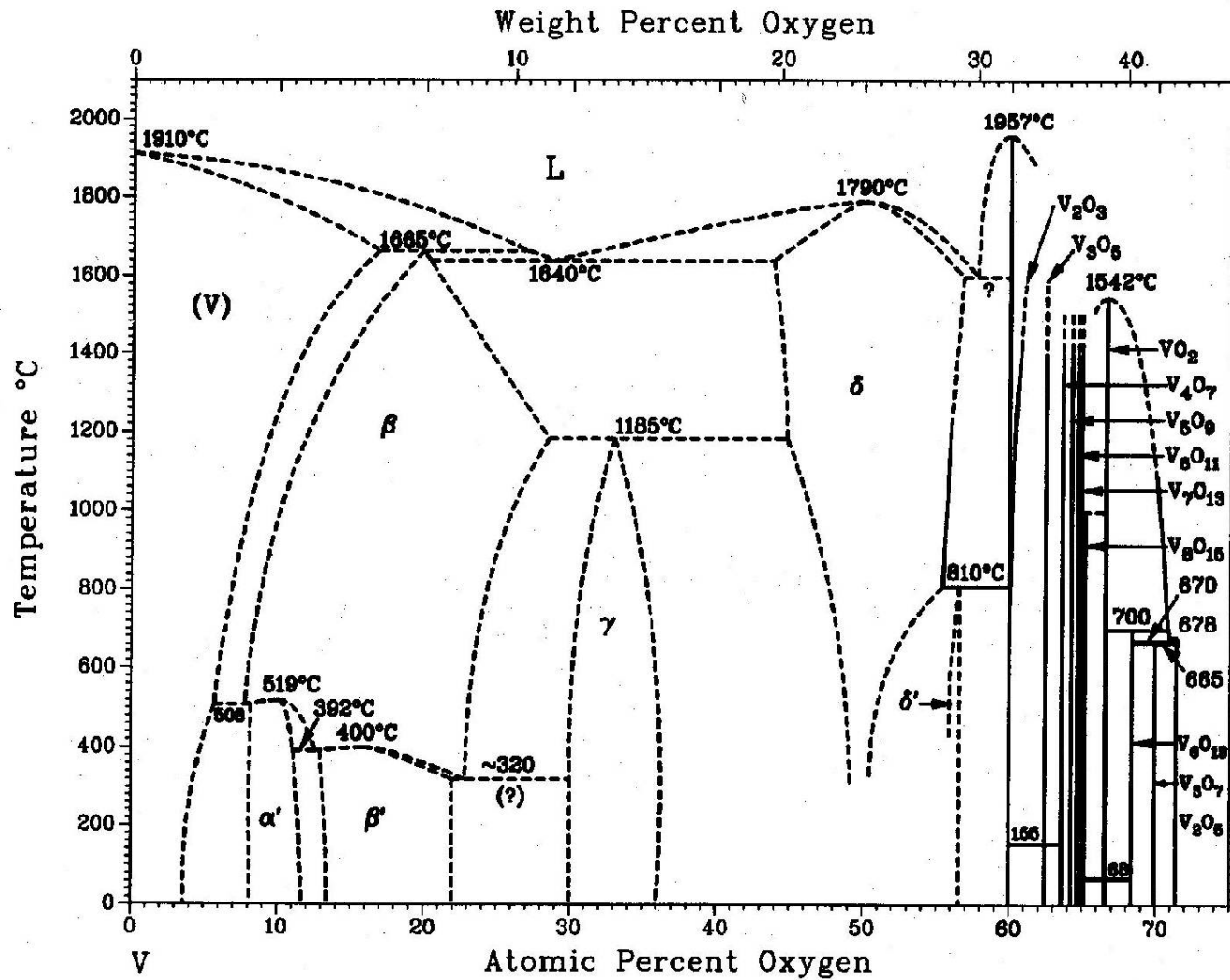
(Ref. A.N. Morozov, *Metallurg*, 32 (5) 24 (1938))

MgO—V₂O₅ system



E. I. Speranskaya, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 7 [10] 1804 (1971); *Inorg. Mater. (Engl. Transl.)*, 7 [10] 1611 (1971).

V-O binary system



V₂O₅ 製造のフローチャート

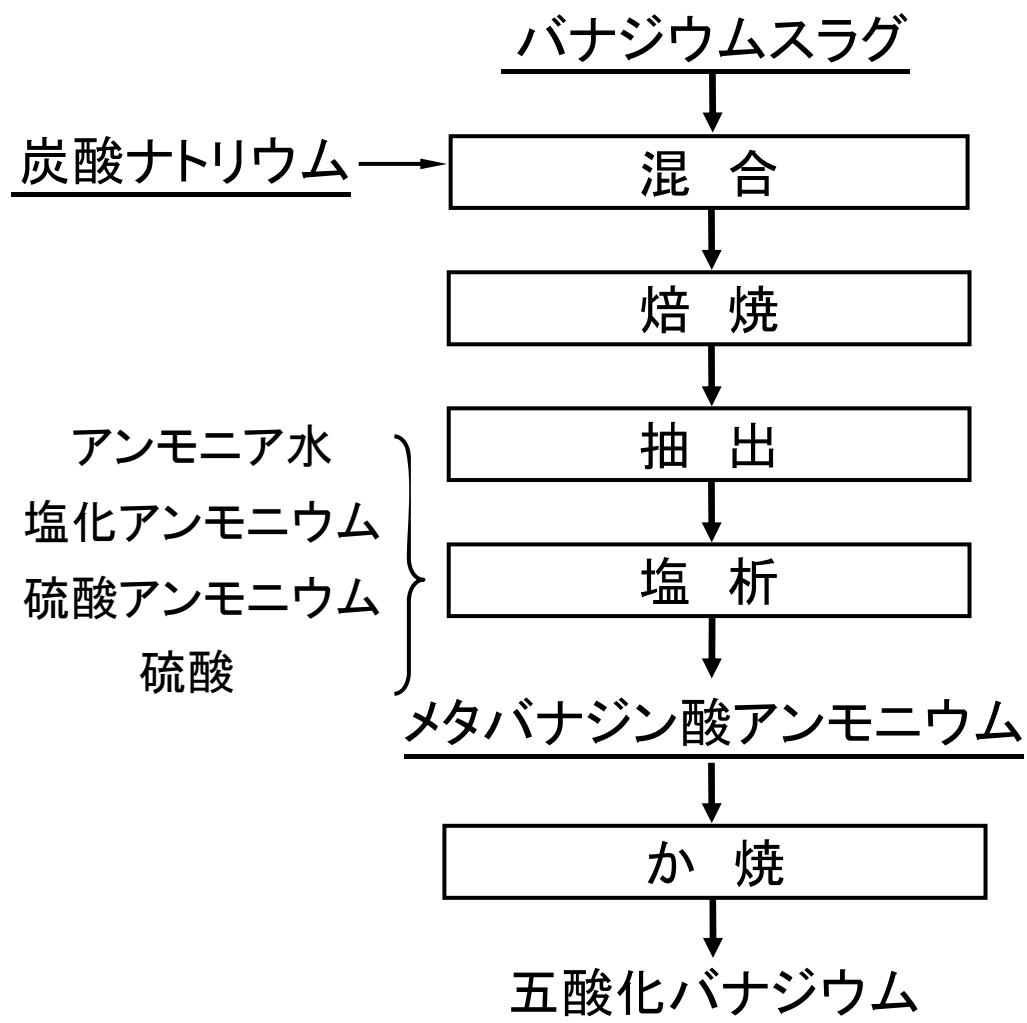


Fig. 1 Production of vanadium pentoxide from vanadium slags.

(Ref. 日本キャタリストサイクル(株), Youichi Watanabe, Journal of MMIJ Vol.123 p768 – 771(2007))

バナジウムの主要鉱物

Table Vanadium main ores

Mineral	Producing countries	mass% V
Magnetite	South Africa, Russia	< 0.5 – 1.5
Patronite	Peru	16.8
Carnotite	Madagascar	10.3
Vanadinite	Namibia	10.2

(Ref. Fathi Habashi, Handbook of Extractive Metallurgy (1997))

Titanomagnetite Ores

- ・南アフリカ共和国の約65,000km²に磁鉄鉱層が存在する
 - ・化学組成: V_2O_5 1.4 - 1.6% Fe 55.8 - 57.5%
 TiO_2 12.2 - 13.9%
- ⇒ 鉄鋼精錬の副産物としてバナジウムスラグを得る。
スラグからバナジウム酸化物を精製する。

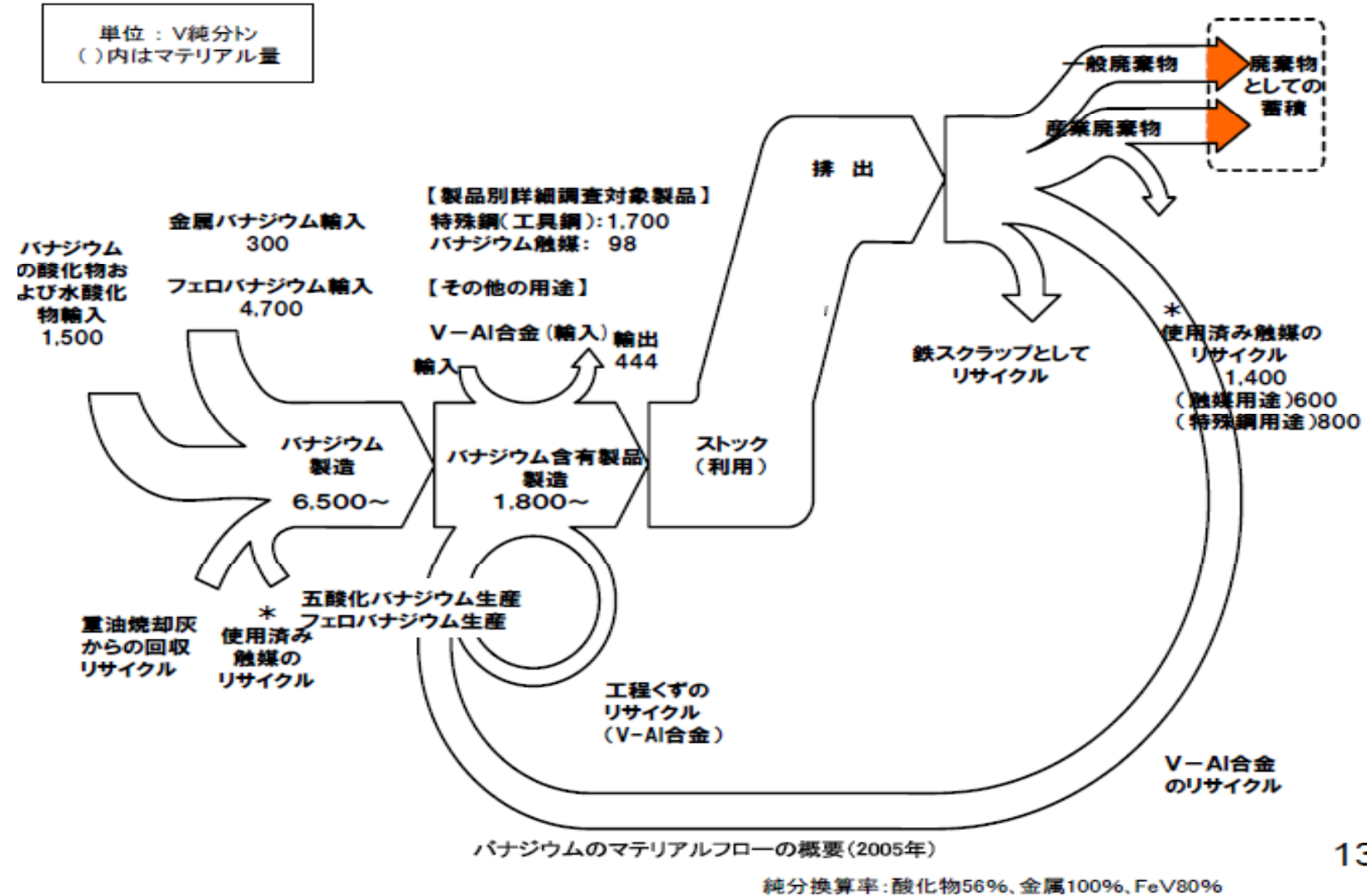
その他のV系鉍物資源とその品位

Table Vを含む鉍物資源とその品位

Mineral and chemical formula		%V	%V ₂ O ₅
Roscoelite	[KV ₂ (OH) ₂ /AlSi ₃ O ₁₀]	11.2 - 14.0	20 - 25
Montroseite	(V,Fe)OOH	45.4	81.0
Carnosite	K ₂ [(UO ₂) ₂ /V ₂ O ₈]3H ₂ O	10.3	18.3
Tyuyamunite	Ca[(UO ₂) ₂ /V ₂ O ₈]5H ₂ O	11.1	19.8
Francevillite	(Ba,Pb)[(UO ₂) ₂ /V ₂ O ₈]5H ₂ O	9.9	17.7
Corvusite	V ₂ ⁴⁺ ·V ₁₂ ⁵⁺ O ₃₄ ·nH ₂ O	40.8	72.8
Vanadinite	Pb ₂ [Cl/(VO ₄) ₃]	10.2	18.2
Descloizite	Pb(Zn,Cu)[OH/VO ₄]	12.7	22.7
Patronite	VS ₄ or V ₂ O ₅	16.8	ca.30

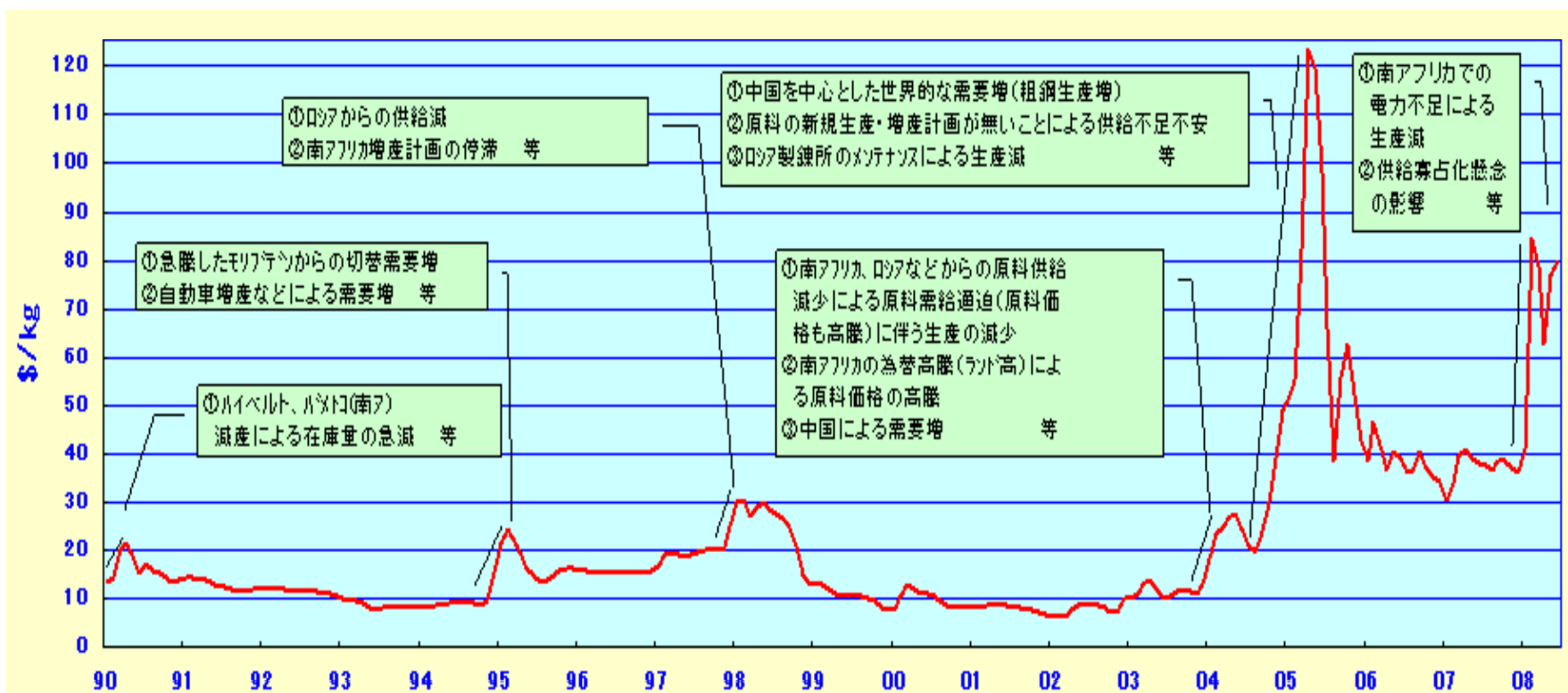
(Ref. Fathi Habashi, Handbook of Extractive Metallurgy (1997))

マテリアルフロー(日本, 2005年)



13

フェロバナジウム価格推移



(ref : http://www.jogmec.go.jp/mric_web/organization/japan/g3/data/price.html)

水素吸蔵合金

型	合金	水素化物	水素吸蔵量 wt %	水素放出圧 MPa (温度 °C)
AB ₅	LaNi ₅	LaNi ₅ H _{6.0}	1.4	0.4 (50)
	LaNi _{4.6} Al _{0.4}	LaNi _{4.6} Al _{0.4} H _{5.5}	1.3	0.2 (80)
	MmNi ₅	MmNi ₅ H _{6.3}	1.4	3.4 (50)
	MmNi _{4.5} Mn _{0.5}	MmNi _{4.5} Mn _{0.5} H _{6.6}	1.5	0.4 (50)
	MmNi _{4.5} Al _{0.5}	MmNi _{4.5} Al _{0.5} H _{4.9}	1.2	0.5 (50)
	MmNi _{2.5} Co _{2.5}	MmNi _{2.5} Co _{2.5} H _{5.2}	1.2	0.6 (50)
	MmNi _{4.5} Cr _{0.5}	MmNi _{4.5} Cr _{0.5} H _{6.3}	1.4	1.4 (50)
	Mm _{0.5} Ca _{0.5} Ni ₅	Mm _{0.5} Ca _{0.5} Ni ₅ H _{5.0}	1.3	1.9 (50)
AB ₂	CaNi ₅	CaNi ₅ H _{4.0}	1.2	0.04 (30)
	TiMn _{1.5}	TiMn _{1.5} H _{2.47}	1.8	0.7 (20)
	TiCr _{1.8}	TiCr _{1.8} H _{3.6}	2.4	0.2 ~ 5 (-78)
	ZrMn ₂	ZrMn ₂ H _{3.46}	1.7	0.1 (210)
	ZrV ₂	ZrV ₂ H _{4.8}	2.0	10 ⁻⁹ (50)
AB	TiFe	TiFeH _{1.95}	1.8	1.0 (50)
	TiFe _{0.8} Mn _{0.2}	TiFe _{0.8} Mn _{0.2} H _{1.95}	1.9	0.9 (80)
A ₂ B	Mg ₂ Ni	Mg ₂ NiH _{4.0}	3.6	0.1 (253)

軽量なV系合金は3 ~ 4 wt%という水素吸蔵量の報告があり、有望！

(Ref. H. Tamura, *Hydrogen Storage Alloys*, NTS. Inc. (1998).)

V系水素吸蔵合金

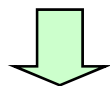
バナジウムは常温常圧で水素の吸蔵、放出が可能

⇒ 体積当たりで液体水素の約 2 倍、

重量当たりLaNi₅の約 3 倍の水素を吸蔵

特徴

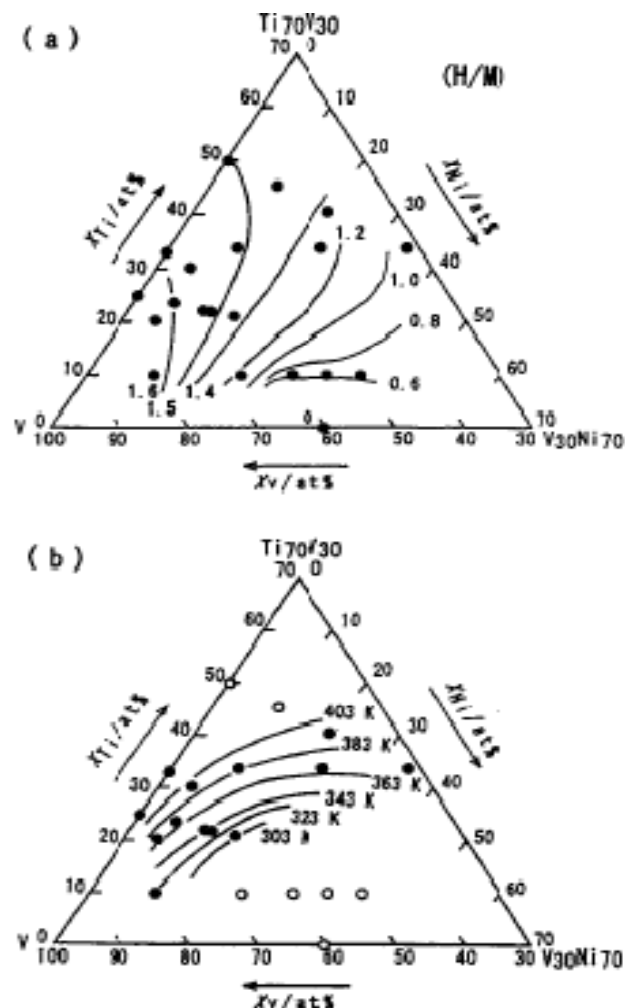
- ◎ 水素吸蔵時 (VH₂) の体積膨張率がLaNi₅H₆よりも 1.5倍も大きい、微粉化しにくい
- ◎ 希土類系水素吸蔵合金よりも軽量であり、電気自動車に利用可能
- × V固溶体系合金自体には電極活性がほとんどなし
- × アルカリ腐食しやすい



V-Ti合金は耐食性改善、電極活性で期待！

(Ref. H. Tamura, *Hydrogen Storage Alloys*, NTS. Inc. (1998).)

例 V-Ti-Ni合金の水素



V-Ti-Ni系相図における水素吸蔵量(a)と水素解離温度(b)

Ti-V alloy production

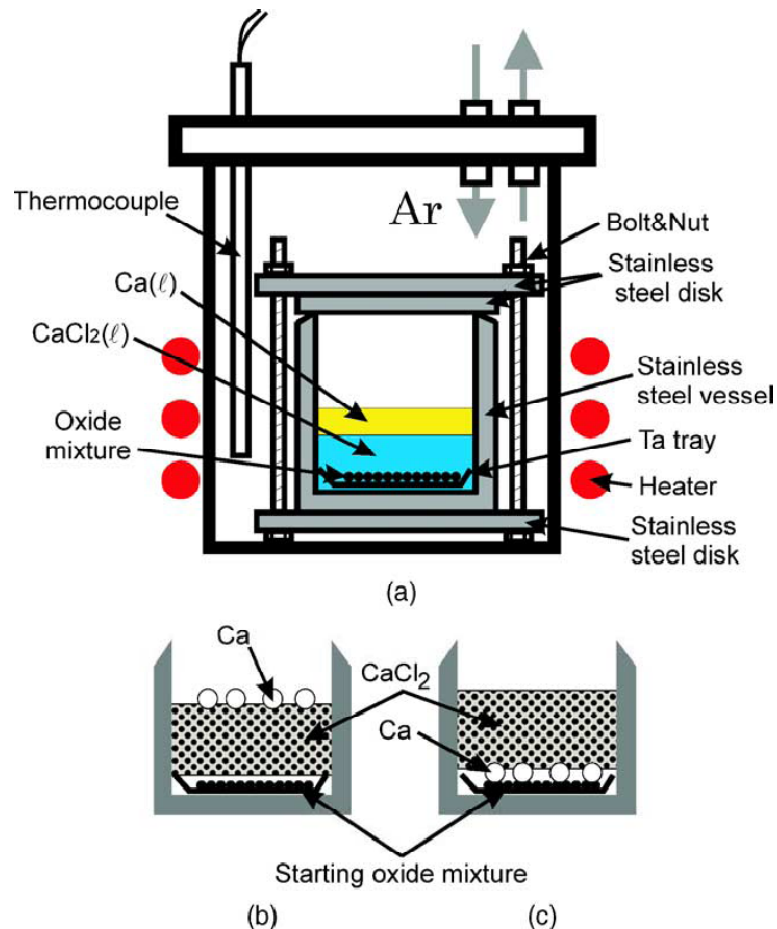


Fig. (a) illustrates the apparatus for the co-reduction. The oxide mixture, Ca and CaCl₂ (about 300 g) was filled in the vessel by two methods, as shown in Fig. (b) and (c). It was set in the furnace, evacuated and heated in a purified Ar gas atmosphere upto 1173 K.

Fig. Schematic illustration of the experimental apparatus (a) and two filling methods, (b) and (c).

(Ref. R.O. Suzuki et al. *Journal of Alloys and Compounds* **385** (2004) 173–180)

使用済脱硫触媒

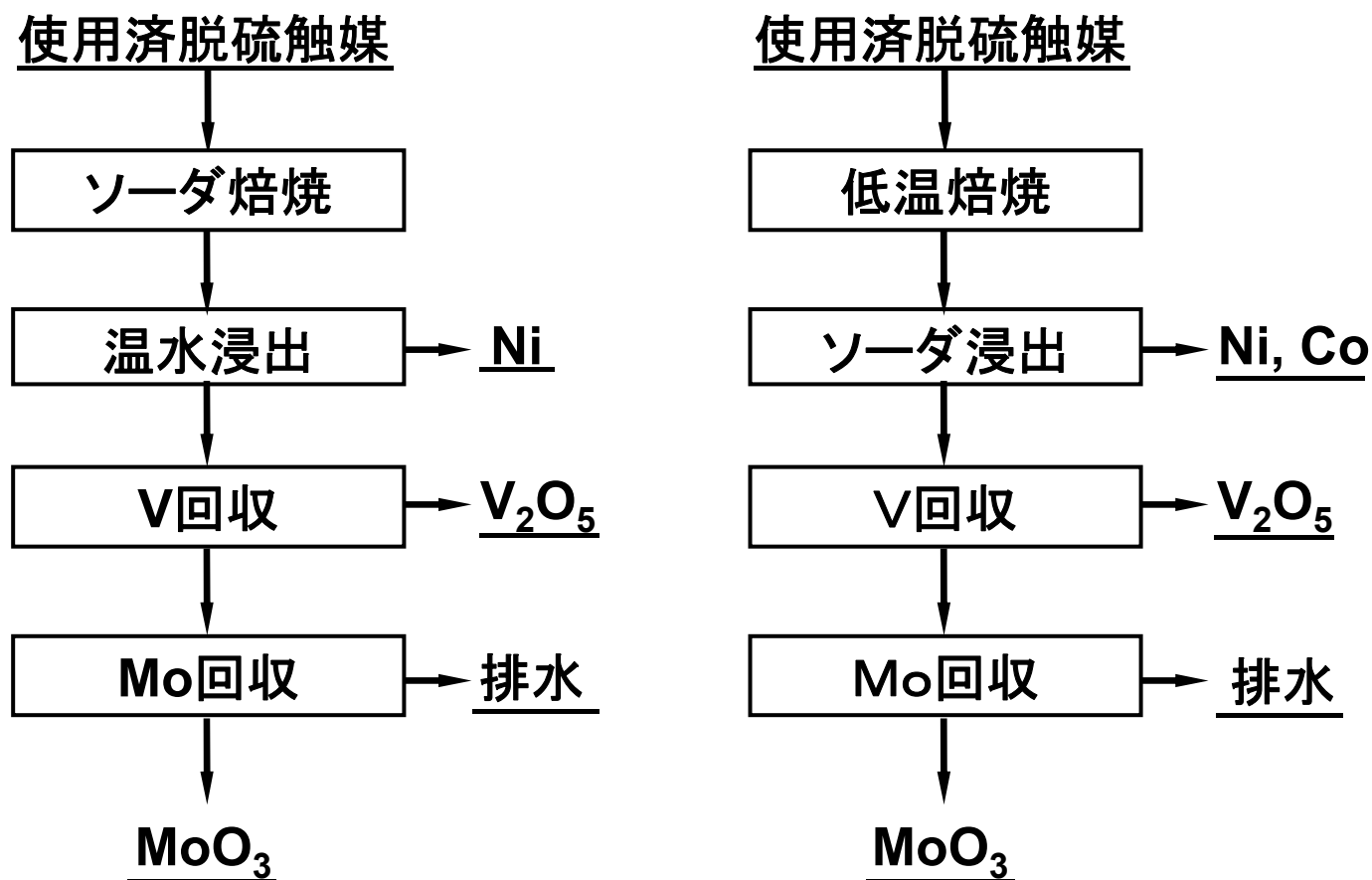
重油脱硫プロセスには、直接脱硫法と間接脱硫法がある。
使用済直接脱硫触媒と間接脱硫触媒には、
モリブデンがアルミナに担持されていて、脱硫過程で
バナジウムが触媒に付着する。これらからバナジウムが回収されている。

Table The composition of recovered catalyst from oil-desulfurization process

成分	直接脱硫触媒 (mass %)	間接脱硫触媒 (mass %)
Mo	3 ~ 6	6 ~ 9
V	0.5 ~ 12	< 0.5
Ni	2 ~ 3	0.5 ~ 1
Co	0.5 ~ 1	1.5 ~ 3
Fe	0.5 ~ 1	1 ~ 2
P	< 1.5	0.5 ~ 3
S	8 ~ 12	3 ~ 8

(Ref. 日本キャタリストサイクル(株), Youichi Watanabe, Journal of MMIJ Vol.123 p768 – 771(2007))

使用済触媒からの回収プロセス



(a) ソーダ焙焼法

(b) 低温焙焼法

Fig. 2 The general recycling processes of the spent catalyst.

(Ref. 日本キャタリストサイクル(株), Youichi Watanabe, Journal of MMIJ Vol.123 p768 – 771(2007))

触媒処理法のフローチャート (太陽鉬工)

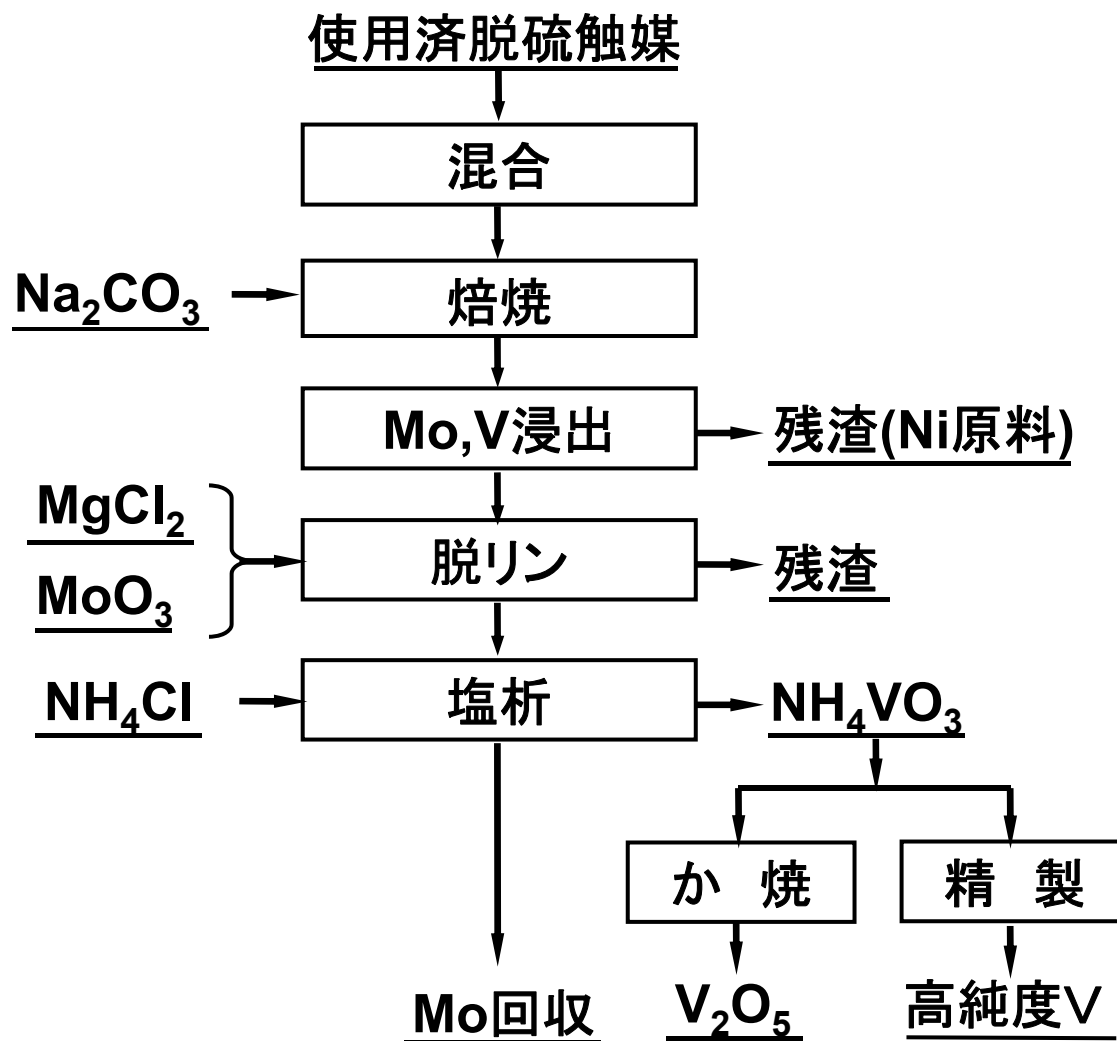


Fig. 3 The recycling process of the spent catalyst at Taiyo Kogyo Co., Ltd.

(Ref. 日本キャタリストサイクル(株), Youichi Watanabe, Journal of MMIJ Vol.123 p768 – 771(2007))

