

バナジウム資源の諸問題とその生産法

——砂鉄中よりバナジウムの有機溶媒による捕集研究——

Some Problems on the Resource of Vanadium and its Manufacturing Method.

—A study of Solvent Extraction of Vanadium from Sand Ironore—

野 崎 弘*・藤 代 光 雄**・尾 山 権 吉***

Hiroshi NOZAKI, Mitsuo FUJISHIRO and Gonkichi OYAMA

バナジウム分は、内外とも現在不足状態にある。そこでわが国では永続安定した資源をどこに求むべきか、製造法は如何なる方法によるべきかが焦点となる。これらの問題を解決すべく、われわれはバナジウム源を日本固有の砂鉄に求め、D2 EHPA の有機溶媒を用いるバナジウムの抽出法を研究した。この方法はやや多量の硫酸を消費するが、稀薄状態のバナジウム分をよく捕集し、濃縮する。繰り返し使用する D2 EHPA の疲労損失が予想外に少ない。

ま え が き

1961年頃までは余剰きみで需要面で沈滞していたバナジウムは、現在世界的な不足状態にある。それは周知の如く 1963 年(昭 38) 米国原子力委員会の方針によるウラン生産の縮小により副産物としてのバナジウムが減産したためである。

では世界でどの位バナジウムが生産され、消費されているか。これは表 1 (生産圏を含まない) に示す如くで

表 1 世界のバナジウムの生産と消費

生産 (V_2O_5 s/t)

	1963	1964	1965	1966	(推定) 1967	(推定) 1968
米	7,000	8,000	10,500	10,000	10,000	14,000
ヨーロッパ	1,100	1,100	1,100	1,500	2,000	2,000
アフリカ	4,500	3,300	3,500	3,500	3,500	3,500
その他	1,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
合 計	13,600	14,400	17,100	17,000	17,500	21,500

消費 (V_2O_5 s/t)

	1963	1964	1965	1966	(推定) 1967	(推定) 1968
米	5,000	6,400	8,600	11,000	15,500	20,000
ヨーロッパ	4,000	5,000	5,500	6,000	6,500	6,500
その他	3,000	3,000	3,000	4,000	3,000	4,000
合 計	12,300	14,400	21,000	21,000	25,000	30,500

ある¹⁾。これによると 5 酸化バナジウム V_2O_5 としての消費は 1966 年に米国 11,000 t、ヨーロッパ 6,000 t、その他が 4,000 t でソ連圏を含めない合計が 21,000 t である。生産量はこれより低く、米国 10,000 t、ヨーロッパ 1,500 t、アフリカ 3,500 t、その他 2,000 t で合計 17,000 t となる。消費に対する生産の不足は 4,000 t であるが、この不足は米国政府の手持ちの放出でまかなわれている。この不足によって、1963 年までは需要とは無関係に豊富であったバナジウムの供給源が再検討されるに至った。価格も V_2O_5 として 1964 年には 1 t

65 万円であったものが 1966 年には 90 万円となり、今年になって 120 万円となっている。

このような需要の増大に応ずるため、各国の民間企業はこぞって資源の開発と生産の増強に乗り出したと伝えられている。かってコスト高ということで生産を中止または生産の対象外とされていたものが再検討されるに至った。

ここで当然懸念されることはウランの生産がもとにもどれば事情は異なって来はしないかということである。しかしウランの生産の本格的再開は、原子力発電が商業的に採算のとれる約 10 年先のことと言われる²⁾。ここにバナジウム V の安定継続的な資源と生産法が求められるゆえんがある。

当研究室は 1960 年頃より、国産資源である砂鉄中の V を捕集する研究を行なって来た。その方法はとくに有機溶媒による抽出法に関するものである。本稿はこれらすでに行なった有機溶媒抽出法の概要と特徴を述べることを 1 目的としている。さらに以上の如き世界的情勢から改めて、V の性質用途を検討し、V の資源には何を求むべきか、製造法は何によるべきかを見直そうとする。結局有機溶媒抽出法を確立しておくことの必要なことが示されよう。

性質と用途

19 世紀の終わり頃までは V は生産もわずかであり、高価であったのでさしたる用途というものはなかった。その後、鋼と合金を作って良好な性質を示すことから次第にこの方面に用いられるようになった。特殊鋼の成分として V が役立つのはこれを用いたとき次の如き性質が出るためである。

まず、V は Al の作用のように鋼中の酸素と窒素を除き、これと同時に鋼の結晶粒子の大きさを調整する成分として働く。この脱酸、脱窒のほかに結晶粒の調整作用は鋼に強靱性と加工性をあたえることになる。すなわちひずみに耐え、耐衝撃性、耐疲労性、耐摩耗性、耐熱性、溶接性が出る。このことから V の最大の用途は鉄鋼用成分

* 東京大学生産技術研究所第 4 部

** 千葉大学

*** 東邦工業株式会社

となっている。通常合金用として V50% 程度の品位のフェロバナジウムをあらかじめ作り、これを高級鋼材に少量添加する。鋼材に対して 0.1% から多いもので数% となるよう使用する。通常鋼には 0.1~0.12% V を含有せしめる。これによって高張力鋼、深絞り鋼をうる。1965 年の米国の使用実績はカッター、タップ、ダイス、リーマーなどの熱間工具用に 1,000 t、アクセル、ピストン、クランクシャフトなどの高張力鋼用 6,300 t、不銹鋼用 80 t、連続鋳造鉄用 63 t、アルミチタン合金用 670 t、その他化学触媒用 440 t、計 8,553 t となっている。

ついでながら、表 1 からわかるように特殊鋼用の V の使用の伸びはアメリカが最も大で、ベトナム戦争の始まった 1964 年頃から急激な増加を示している。これでも思い起こすのは戦前の 1943 年(昭 18)においては世界で V_2O_5 8,000 t が使われ、戦後は減少し約その半分の 4,000 t の状態が続いたことである。しかしこれだからといって V の需要が戦争だけによるとは思われない。V 鋼の新合金が新市場を開拓しているのであって、宇宙開発のための高速飛行とともに、一般的需要の増大と見て

表 2 おもな V 鉱

	分子式	外観	V ₂ O ₅ %	備考
カルノー石 Carnotite	$K_2O \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 8H_2O$	黄	18.3	この Vanadite は $Pb_5(VO_4)_3Cl$ とも書け apatite 磷灰石 $Ca_5(PO_4)_3F$ と $Ca \rightarrow Pb$ $P \rightarrow V$, $F \rightarrow Cl$ となったものである。
デクルワザー石 Descloizite	$4(PbO, ZnO) \cdot V_2O_5 \cdot H_2O$	黄緑	16.6~34.6	
褐鉛鉱 Vanadinite	$9PbO \cdot 3V_2O_5 \cdot PbCl_2$	赤褐色	19.3	
ロスコール石 Roscoelite	$2K_2O \cdot 2Al_2O_3 \cdot FeO \cdot 3V_2O_5 \cdot 10SiO_2 \cdot 4H_2O$	緑褐色	32.4	
鉛バナジウム鉱 Mottramite	$5(PbO, CuO) \cdot V_2O_5 \cdot 2H_2O$	褐色	13.2	
パトロン石 Patronite	V_2S_5	暗緑	92.0	
含バナ磁鉄鉱石 Magnetic Ferrovandite	$Fe_3O_4 \cdot V_2O_5$	黒	45.8	

よからう。

V のその他の用途を列挙すると永久磁石、溶接棒、原子炉用材、ガラス陶器の色付け、ペンキ、ワニスの乾燥剤、カラーテレビの発光体、無水フタル酸や無水マレイン酸製造用酸化触媒(耐用年数 0.5~1 年位)硫酸製造用酸化触媒(耐用年数 5~10 年)、写真の現像剤³⁾の用途がある。なお自動車の排気ガスを完全燃焼させるための酸化触媒に使われれば一層長期安定の需要が出てくる。

前記フェロバナジウムを作るには V_2O_5 または $FeVO_4$ に鉄屑を配合し、コークスまたは珪素鉄または Al を加え、融剤には石灰、螢石を用いてテルミット式強還元し合金としたものである。フェロバナジウム FV には製品として次のような規格(JIS G 2308-1960)がある。

規格	V	C	Si	P	S	Al
1号 FV	75~85	0.2以下	2.0以下	0.10以下	0.10以下	4.0以下
2号 FV	75~55.0	0.2以下	2.0以下	0.10以下	0.10以下	4.0以下

備考 P 含有量を 0.03% 以下に指定しうる。

V の発見と鉱石、性状

V の発見は 1801 年メキシコ市の鉱山学教授 A. M.

D. RiO が同地産の鉛鉱石(現在の名で Vanadite)を研究したことにはじまる。当時の彼はその鉛鉱石の中に赤色を示す化合物の存在を認め erythronium と名づけたのである。これが V 化合物であったのであるがその後思い直して、誤ってこれをクロム化合物と同じものとした。このように V がクロムと類似の挙動を示すのでウランウムとともに新元素としての確認はずっとこれより後となった。1830 年スウェーデンの物理化学者 N.G. Seffström が自国の鉄鉱石を研究して新元素の存在を認めた。美しい多色性化合物が得られることからスカンジナビアの美の女神 Vanadis の名をとって Vanadium と名づけた。

V は元素の周期律表では第 5 族 a の最上位で原子番号 23 原子量 51.0 22 番の Ti と 24 番の Cr との間に位置する。地殻に存在する量としては V は Zn や Ni とほぼ同程度とされている。数値的には火成岩中に V_2O_5 や NiO は 0.025% P_2O_5 は 0.3% 存在するという。集中的に存在することはまれで一般には稀薄状態で広範囲に分布している。原素動物(ホヤなど)の体液中にもある。

おもだった鉱石は 2 表のようになる。

次に V 化合物についての性状を若干述べておく。

金属 V は VCl_2 の水素還元で得られる。 V_2O_3 や V_2O_5 から出発して V をうる場合は、すでに述べたように Al と加熱していわゆるテルミット法で粗 V をうる。この V は銀白色の金属で鋼や水晶よりも硬い。比重 6.1 融点 $1740^\circ C$ で Fe, Ni, Co よりずっと高く Pt の $1774^\circ C$ に近い。Cr, Mn, Co, Ni と同じく Fe と自由に固溶体を作り、鋼の性質に少量で強靱性を与える。この強靱性とは延展性を失わないでしかも引張強度大ということでこれらの相反する性質を兼備することである。したがって V 鋼はバネに適している。化学薬品に対してもよく耐える。ただしフッ酸、硫酸、過硫酸アンモンのような強酸化剤ではおかされる。また溶融アルカリにはとける。

ただしアルカリ水溶液には耐える。

酸化物には V_2O , VO, V_2O_3 , VO_2 , V_2O_5 が存在す

るとされ、原子価は 1, 2, 3, 4, 5 価があることになる。よく VOX なる形であらわれる。塩化物では VOCl (3 価), VOCl_2 (4 価), VOCl_3 (5 価) があり、硫酸塩では VOSO_4 (4 価), $(\text{VO})_2(\text{SO}_4)_3$ (5 価), $\text{KVO}(\text{SO}_4)_2$ (5 価) がある。これで見ると VO そのものが金属のような働きをする。実際 VO は VOCl_3 を水素で還元して作られ金属光沢、金属電導をもっており、粉末は灰色である。

硫化物として VS, V_2S_3 , V_2S_5 硫酸塩 $\text{VSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (NH_4) $_2\text{SO}_4 \cdot \text{VSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ がある。窒化物 VN, VN_2 , 珪化物 V_2Si , VSi_2 がある。

酸にはオルトバナジン酸 H_3VO_4 ($\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), メタバナジン酸 HVO_3 ($\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) がある。表 2 の鉱石はこれらの酸の金属塩とみなされる。

鉱石から V 分をうるには通常鉱石を酸でとかし、浸出液をアンモニアで中性またはアルカリ性側にしてメタバナジン酸アンモン NH_4VO_3 の溶液をうる。これに NH_4Cl を加えるとバナジン酸アンモンの溶解度が小さくなって、また必要により溶液を蒸発濃縮して結晶を析出せしめる。

以上は V 抽出の常法であるが、このほか鉱石を食塩と共に $800 \sim 850^\circ\text{C}$ でバイ焼し、水溶性のバナジン酸ソーダとする。これからアンモニアと塩化アンモンで同様処理する。以上の如く述べるとバナジン酸アンモンとしての抽出は簡単のようであるが、共存溶解物質の分離のため数段階の処理を要し、段階をます度に収率を低下させ補助剤を消費し工業的には種々困難を伴うことになる。

バナジン酸アンモンに酸を加えて水溶液の pH を小にしてゆくと pH 2.5 くらいからレッドケーキ Red cake と称する赤色の沈澱 V_2O_5 をうる。しかもこの pH の変化の際、酸化物の種類と色が微妙に変化する。これは沈澱生成に際して多重酸を作るためといわれ、沈澱生成のおくれともなる。多重酸はつまり酸化物が水和して作る酸が結合して、多数の無水酸分子を含む酸のことである。多重酸は pH の変化で次の如く生ずる。

pH

- 12.5~11 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
 $(\text{H}_3\text{VO}_3)^{-3} \quad \text{H}_4^+(\text{V}_2\text{O}_7)^{-4}$
- 9.2~8 $2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
 $2(\text{V}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \quad \text{H}_5^+(\text{V}_4\text{O}_{13})^{-5}$
 $\text{H}_5^+(\text{V}_4\text{O}_{13})^{-5} \rightleftharpoons \text{H}_4^+(\text{H}_2\text{V}_4\text{O}_{13})^{-4}$
- 7.0~2.3 $2[2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] \rightleftharpoons 4\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{H}_6^+(\text{H}_4\text{V}_8\text{O}_{25})^{-6} \cdots \cdots$ 暗赤色
 $5[4\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}] + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4[5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$
 $\text{H}_4^+(\text{H}_3\text{V}_5\text{O}_{16})^{-4} \rightleftharpoons \text{H}_3^+(\text{H}_4\text{V}_5\text{O}_{16})^{-3} \cdots \cdots$ 黄色
- 2~1.0 $5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 5[\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}] + 2\text{H}_2\text{O}$
 $\text{H}^+\text{VO}_3 \cdots \cdots$ 黄色

V の 供 給 源

V の供給源を拾って見ると案外乏しいのに気がつく。通常ある製品の副産物として得られる。たとえばアメリカのウランの副産物、南アフリカの鉄鉱の副産物、南西アフリカの鉛生産の副産物といったものである。

そもそも 1930 年までは世界の V 需要の大部分を南米ペルー産の 20% V_2O_5 品位鉱によっていた。その後高品位鉱はなくなり、現在では米国コロラド州産の U 鉱石の開発により V も同時に回収され世界の 60% を供給している。

資源的に次第に不足がちになり、低品位鉱も注目されるようになり、南アフリカ産の磁鉄鉱 (V_2O_5 1.2~1.75%) 北欧フィンランド磁鉄鉱 (V_2O_5 0.4% 粗鉱) などが開発された。同様に米国西部の燐鉱石 (V_2O_5 0.1~1.0%) 資源からも燐とともに燐鉄として回収され、低品位鉱の開発となった。

以上が世界的に見た供給資源の概略である。これらについて若干補足する²⁾。

南米ペルー 有名な Minasragra 鉱山で幅 30 フィート、長さ 350 フィートにわたってアスファルトとともに表 2 に示したパトロン石 patronite を産する。 V_2O_5 50% バナジウム石灰を産したが前述の如く涸渇の状態にある。

南アフリカ 北ローデシアに含バナチタン磁鉄鉱を大量に産出する。 V_2O_5 1.2~1.8% 埋蔵量 200~500 万 t 日本に輸入された鉱石の分析例

CaO	MgO	MnO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂
0.49	1.81	0.51	3.45	11.36	2.10
Fe ₂ O ₃	FeO	T. Fe	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	Cu
68.20	10.42	55.85	1.39	0.44	0.015
P	S				
0.016	0.027				

このほか Broken Hill には Descloizite と Vanadinite を産する。 V_2O_5 品位 7% 34,000 t, 1.8% 848,000 t 存在する。

フィンランド 含バナ磁鉄鉱 V_2O_5 0.45% 埋蔵量 75,000~125,000 t

米国コロラド州とユタ州 カルノー石とロスコール石を産する。低ウラン高バナジウム鉱カルノー石 V_2O_5 1.5~2.0% のものは埋蔵量 5,000 t, 高ウラン低バナジウム鉱 V_2O_5 0.1% カルノー石は無尽蔵。

ロスコール石の V_2O_5 1.5~3.0% 品位のものは含水雲母族粘土でこの鉱石は大量にはない。

米国アイダホ州 含燐 V 鉱 V_2O_5 0.11~0.45% 品位のもの無尽蔵。

米国ニューヨーク州, モンタナ州, ワイオミング州 含バナ磁鉄鉱 V_2O_5 0.4~0.45% 無尽蔵。

米国アリゾナ州 含銀, 鉛, モリブデンの V 鉱あり。

フランス Lorraine 地区含バナジウム磁鉄鉱。

ソ連 含バナジウム磁鉄鉱埋蔵量 650 万 t

中共 含バナジウム磁鉄鉱 V_2O_5 0.3~0.5% 品位
500 万 t

日本⁴⁾ 純国産⁵⁾としては少量のカルノー石が鳥取県神の倉のウラン鉱床の中にあるといわれる。しかし少量で安定した資源とはならない。その他はすべて表3に示すように 0. x% 程度 V 含有の含バナジウム磁鉄鉱の砂鉄である。

表3 日本の含バナジウム砂鉄

砂鉄成分 産地	V_2O_5 %	TiO_2 %	Fe %
青森県八戸市	0.31~0.37	3.3~16.5	28.0~61.0
岩手県中村	0.38	2.0~16.9	22.0~57.0
福島県原町	磁性あるもの 0.36 磁性のないもの 0.28	16.0 39.5	
宮城県気仙沼	0.37~0.38	3.0~12.0	50.0
秋田県生保内	0.61	10.1	48.0
新潟県鯉波	0.48	7.6~13.0	54.0
千葉県大原	0.38~0.39	7.0	51.0
群馬県新治	0.3	6.0	45.0
山梨県富浜	0.7	6.0	48.0
島根県久村	0.46		50~60

わが国では V_2O_5 を年間 1,000 t 程度消費している。発電所の燃料重油灰から回収生産されている年間の 50 t を除いて、消費のほとんどすべてを輸入でまかなっている。ボーキサイトを処理した後の赤泥中にも V を含んでいるがこれからとることはまだできていない。結局日本では V 鉱石を輸入しないときは砂鉄中の V に目を向けざるをえない。この V は鉄鋼の製錬過程でスラグ中に濃縮することができる。

砂鉄製錬は砂鉄精鉱にコークスと石灰石を混じ電気炉で溶融還元し、いわゆる砂鉄 1 次銑とスラグをうる。V 分は大部分 1 次銑の方へ行く。この 1 次銑をもとにして低燐銑とか鋼材をうるのに再び石灰石、螢石を用いた電気炉溶融、あるいは酸素吹精を行なう。酸素吹精には平炉または転炉を用いる。これで 2 次銑鉄、電気炉鋼塊、または転炉鋼塊をうる。このとき V 分は 1 次銑からスラグの方に移動し含 V スラグをうる。この含バナスラグは V_2O_5 25% の品位のものさえ生成可能である⁶⁾。

昭和 40 年度の生産実績⁴⁾は次のようになる。

		スラグ 発生量	スラグ中の V_2O_5 含有 %	含有量
2 次銑鉄	16,000 t	600 t	6	36 t
電気炉鋼塊	36,000	5,400	5	270
転炉鋼塊	54,000	1,020	7	114
	106,000 t	7,620 t	平均 5.5%	420 t

近年酸素製鋼の発展で粗鋼中の成分がスラグ中に濃縮されることが日常の作業になりつつある。砂鉄銑中の V 分がスラグ中に回収され、これがさらに捕集できれば日本は有力な V 生産国となりうるであろう。

重油灰を V 源とするときは単なる計算上次の値とな

る。日本全体で 4,000 万 kl の原油を輸入し、そのうち 1,000 万 kl の重油を得て発電所等で燃料としている。この重油中に 40~80 ppm の V_2O_5 が含まれているとし、この V_2O_5 量は年間 400~800 t となる。この半分が回収できるとすると 200~400 t V_2O_5 /年がとれることになる。

現在のところ日本での供給はまず輸入に仰いでいる。アメリカの UCC、西ドイツの GFE 社、南アフリカ Vanadium Corporation of South Africa などからである。新興化学工業では月産 15~20 t、太陽鉱工の月産 5~10 t はそれぞれ火力発電所重油灰から回収している。そのほかチタンスラグの V 分を廃酸から回収している石原産業はメタバナジン酸アンモンとして月産 10 t 生産がある。

要するにこの数字から日本の生産は少ない。資源状況から磁鉄銑滓だけが頼りとなろう。

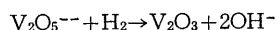
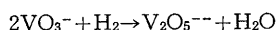
ここで簡単に世界の企業界を見ておく。米国の生産者には UCC, Vanadium Cohoration of America, Amax の 3 者が U の副産物として V を生産している。同じく米国の Vitro Corp, Kerr-McGee の 2 社はリン鉱石処理後のリン鉄スラグよりの回収をしている。南アフリカには Anglo American Corp of South Africa 社、カナダ Canadian Petrofina 社（石油処理よりの回収）がある。ソ連は自国産スラグより 1970 年までに V_2O_5 12,500~25,000 t の年間生産の目標としている。そのほか石油滓よりの回収¹¹⁾、クロム鉱処理物よりの回収、アルミナ赤泥からの回収などが各国で研究されている。

V 分の回収法

V 分の回収法については従来アルカリ溶融法、食塩バイ焼法、有機溶媒抽出法がある。当研究室では砂鉄銑中の V 分回収を目的とし、有機溶媒とくに 2 エチルヘキシル燐酸エステルを使用する方法について、研究を行なった。これについての基礎的事項を述べる。およそ回収法とは原料に何を求めるかによって変わるものであり、さらに酸処理、アルカリ処理いずれをとるかによってプロセスの筋道は限りなく多数存在する。以下若干の方法についての例を述べるが、ここにあげた例が必ずしも一般的、代表的方法とは言い難い。参考の程度である。

(1) アルカリ性液からの直接回収⁷⁾

炭酸塩の中で V は VO_3^- または $V_2O_5^{--}$ イオンとしてとけている。いずれも 5 価である。これをアルカリ性で 3 価にすると不溶性になって V_2O_3 として沈殿するという。Ni 触媒のもとで水素還元し V_2O_3 として沈殿させる。反応式は



この反応に対し、この研究では V_2O_3 の析出速度に対する V 濃度、ニッケル触媒、水素圧、溶液濃度、pH の

各項目についての影響を詳細実験している。

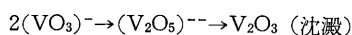
(2) V と P を含む原料から V の分離⁸⁾

CaO と結びついている V_2O_5 , P_2O_5 を処理するのに硝酸 HNO_3 で抽出し、これから V_2O_5 の沈澱をうる。

(3) 炭酸ソーダ溶融法による V_2O_5 の製造⁹⁾

溶融物を H_2SO_4 酸性処理 pH 1.6 で可溶成分を抽出, NH_4OH でアルカリ性にし pH 9.8 とする。これにて As, Si, Al 成分が沈澱としてとれる。これを破棄する。このろ液に硫酸をわずかに加え, pH 8.0~9.5 とする。これに $CaCl_2$ を加え加熱かくはんすると磷酸カルシウムの沈澱, 砒素が残っていれば砒酸カルシウムとして沈澱する。これを廃棄する。このろ液に H_2SO_4 を加え pH 2.5~4.0 とし, 30 分程度放置熟成した後加熱かくはんすると黄褐色の沈澱が出てくる。その沈澱をろ別し, ろ液はすてる。得られた沈澱は大部分 V_2O_5 であるがこれを精製するには常法による。 NH_4OH に溶解し, これに NH_4Cl を 15% 添加すると NH_4VO_3 の沈澱ができる。これを融点以下で力焼すると V_2O_5 となる。この際発生する NH_3 ガスにより V_2O_5 が還元されると低位の酸化物となるので酸化を十分ならしめるため硝酸を点滴させながら力焼する。これで純度の高い V_2O_5 をうる。工業上の原単位としては 4~6% V_2O_5 を含むスラグ 1 t に Na_2CO_3 600 kg を加える。1000°C に焼成, 反射炉で 5 時間焼成する。重油 100 l, 水 3~4 m³, H_2SO_4 120~150 kg, NH_4OH 100 kg, $CaCl_2$ 100 kg を要す。

はじめのアルカリ溶融で, スラグ中の成分は Na と結びついて $NaVO_3$, Na_2SiO_3 , $NaAlO_2$, $NaPO_3$, Na_2TiO_3 の形で溶解する。このときの浸出液の pH は 12.5 である。この場合溶液中の 5 価イオンが 4 価, 3 価と還元されないよう注意を要するという。これは V_2O_3 の沈澱ができるためである。



5 価 4 価 3 価

V の可溶性ナトリウム塩は

Na_3VO_4 sodium ortho-Vanadate
 $Na_4V_2O_7$ sodium pyro-Vanadate
 $NaVO_3$ sodium meta-Vanadate
 $Na_4V_6O_{17}$ Sodium hexa-Vanadate

(4) V 回収の石原法¹⁵⁾

この方法はチタン鉱石から硫酸でチタンを抽出し, このチタンを加水分解でとったあとの酸液を廃酸と称し, TiO_2 1 t について酸液約 7 t が出る。この酸液の中に V を 0.1~0.2% 含む V を回収する。

チタンをとったあとの酸液の一例は表 4 の如くである。

この酸液をアンモニアで中和し pH を上げながら硫酸を加えたりして, はじめにアルミ分を明ばんとして除く。次に pH 6 以前の pH 5.4~5.7 でチタン分を水酸化物

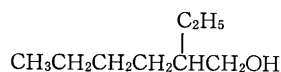
表 4 廃酸組成の一例

V_2O_5	2.17~2.40 g/l	SO_4	420 g/l
TiO_2	8.2~15.22 g/l	遊離硫酸	357~370 g/l
Fe	22~35 g/l	Cr, Pb	trace

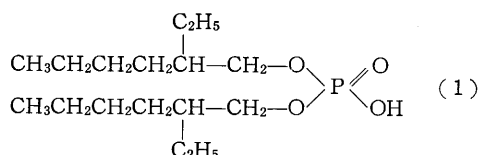
として沈澱させる。このとき Al 分も前に沈澱しなかった分が 10~20% 水酸化物となって混入してくると同時に V 分も水酸化物として沈澱してくる。さらにアンモニアで pH をあげ 8.4~8.6 で鉄の水酸化物が出てくる。ここで空気を吹きこんで, マグネタイトとして沈澱もできる。あとは, Al, Ti, V 分だけとなる。一方 pH を 6 までにしたとき得られる水酸化沈澱物の中に V_2O_5 が 30% 程度のものが得られる。これを食塩と 800°C で 3 時間焼いて水に可溶性のバナジン酸ソーダ $NaVO_4$ とし, これを温水で浸出し, 塩酸を加えて加水分解してレッドケーキとして V_2O_5 をうる。さらにこれを精製するにはアルカリに溶かし塩化アンモンを加えるとメタバナジン酸アンモン NH_4VO_3 をうる。

(5) 金属の溶媒抽出法¹⁰⁾¹²⁾¹³⁾

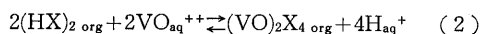
バナジウムの酸抽出液を作り, バナジル VO^{++} の形で有機溶媒に捕集させる。有機溶媒は Di-2 ethyl hexyl phosphoric acid で D2 EHPA とする。これは 2-ethyl hexyl alcohol つまり octyl alcohol



2 分子と正磷酸 H_3PO_4 とのエステルである。



上式であらわされる 4 分子を用いて次式の如くバナジル陽イオン VO^{++} 2 分子を捕捉する。

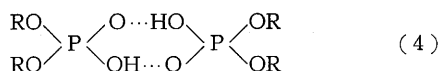


上式で org の添字は D2 EHPA の有機溶媒側にあることを示し, aq は水溶液側に存在することを示す。D2 EHPA は水よりも軽く水溶液の上に浮く。このとき有機溶媒側の V の濃度 V_{org} と水溶液側の V の濃度 V_{aq} の比は (2) の平衡関係式から容易にみちびかれ

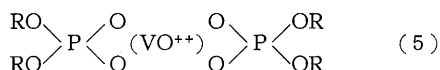
$$\frac{V_{org}}{V_{aq}} = \frac{[(VO)_2X_4]}{(VO_{aq}^{++})} = K \frac{(VO^{++})[(HX)_2]^2}{[H_{aq}^{+}]^4} \quad (3)$$

上式からもわかるように水溶液がアルカリ側によっていほど吸収はよさそうである。しかし pH が 5 までは限度でそれ以上高くなると有機溶媒の抽出能力は再び低下する。

この VO^{++} を D2 EHPA が捕集する機構の詳細¹⁰⁾はまだ完全には明らかになっていないようである。D2 EHPA は有機相では水素結合により 2 量体となっている。アルキル基を R とかけば次式となる。



これが VO^{++} と会して陽イオン交換反応を行ない



となると考えられる。しかし有機溶媒に移行した化合物を低温で真空乾燥して固形物としたものを種々の方法でしらべると、生成物は $\text{VOX}_4\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を得これは金属塩の溶媒和の現象であるともいわれている。

抽出温度は常温より高い方がよいとされている。常温 20°C で吸収率 90% のものを 50°C の温度で吸収させると吸収率は 98% となる。そのほか 60~80% のものは処理温度の上昇で 80~90% に抽出率となる。抽出温度は 60°C 前後が最もよいとされている。

D 2 EHPA は有機リン化合物であるがこのほかにアミン系溶剤¹⁴⁾がある。Tri-n-octyl amine $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$ を用い、溶液側の V は VO_3^- として抽出には陰イオン交換を行なわせる。前者の方が多く研究されている。この有機溶媒法は水溶液の V 濃度が稀薄な場合にも適用できること、イオン交換樹脂による捕集のときよりより操作が簡単で迅速であること、大容量の装置が不用で得られるイオン濃度を大きくすることができるなどの利点をもっている。

工業的抽出実験

筆者らは 1961 年より 1967 年まで千葉県産の砂鉄より砂鉄銑製造時の 2 次銑すなわち低磷銑製造時のスラグを原料として有機溶媒よりバナジウムの回収についての実験を試みた。原料砂鉄および低磷銑スラグの組成の一例は表 5 の如くである。

砂鉄中には 0.3~0.4% であるが、これを低磷銑スラグとしては 8% にも濃縮されるので資源的には非常に貴重なものである。ちなみに南アフリカ連邦バナジウム鉄鉱石は V_2O_5 として 1.4% 含有量である。

実験は工業的な一連の実験を目標とし高濃度バナジウムスラグの製造法よりバナジウムスラグの酸溶解、バナジウムの抽出(有機溶媒による)、脱離、さらに脱離液より 5 酸化バナジウムの製造までのものである。実験の要

点を大別すると、まずバナジウムの抽出操作に容易なバナジウムスラグの製造と、このバナジウムスラグよりバナジウムの抽出実験の二つとなる。

(1) 含バナジウムスラグの製造

7,500 kVA 開放式エルー電気炉で精錬した砂鉄銑 8,000kg を溶銑のままドロマイトライニングした内容 10 トンの回転炉に投入し低磷銑吹精時の造滓剤を前半投入せずに食塩 40 kg ずつを 4 回投入し 5 kg/cm^2 の圧力で $3/4"$ ランスを通して 25 分間 O_2 吹精し、酸素量が $12 \text{ Nm}^3/\text{T-pig Iron}$ となったところでバナジウムスラグを炉外に取出した。さらに炉内に造滓剤を投入して低磷銑とした。このバナジウムスラグ量は約 500kg 回収でき、このスラグを酸溶解および其の他の試料に供した。この時の原料銑成分およびバナジウムスラグの組成の一例を次に示す(バナジウムスラグについては酸化物として示した。).

表 6 の如く高濃度のバナジウムスラグを得ることができた。このスラグの性状は黒色岩石状塊であるのでこれをクラッシャで粗粉碎し、さらにフレッドミルで粉碎後 30 メシのふるいで混入した粒鉄を分離した。スラグ中には約 15% の金属鉄が含まれるが、これは粉碎の工程で除去することができた。

(2) バナジウムスラグの酸分解実験

有機溶媒を用いてバナジウムスラグよりバナジウム分を抽出するには上記のスラグを溶解し、バナジウムを溶液の状態とする必要がある。一般には硝酸を加えて加熱分解するとスラグは完全に溶解するが工業的には多くの困難がともなうので不適当であり、基礎的な実験として塩酸-蔭酸系、硫酸-重クロム酸系、硫酸-過塩素酸系、等種々試みたが、硫酸、過塩素酸は比較的良好な溶出率(最高 95%)を得た。他はあまり良好ではなかった。工業的一連の実験に過塩素酸の使用は感心しないので硫酸単独を用いる方法を行なった。

硫酸分解は木槽を用い、あらかじめスラグ容積の 1.5 倍量の水で泥状化したものに濃硫酸(s.g 1.8)をかくはんしながら添加した。その量は本実験ではスラグ量と 1:1 とした。酸の添加により希釈熱および反応熱で容器

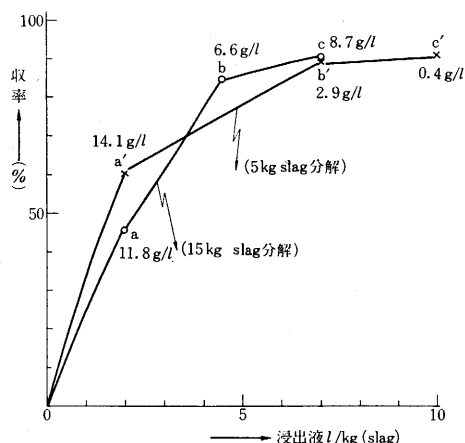
表 5 (%)

原料	組成	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	V ₂ O ₅
砂鉄		26.95	51.52	5.67	2.92	0.65	2.95	10.68	0.51	0.37~0.41
低磷銑スラグ		12.92	—	26.80	—	—	—	—	14.68	8.8

表 6 (%)

	C	Si	Mn	S	P	V	Ti	出銑温度
原料銑成分	4.35	0.44	0.57	0.04	0.08	0.40	0.17	1,320°C
スラグ取出し銑鉄成分	4.10	0.05	0.10	0.035	0.06	0.04	—	1,370°C
最終低磷銑成分	3.60	trace	0.15	0.015	0.01	0.01	—	1,420°C
	SiO ₂	CaO	FeO	MnO	Al ₂ O ₃	V ₂ O ₅	P ₂ O ₅	TiO ₂
バナジウムスラグ成分	15.72	38.84	11.50	15.74	1.57	8.55	2.70	3.50

中の温度は上昇する。その後スラグ量の3倍程度の水を加えて自然放冷で2~5日間溶出せしめた。溶出液は傾斜法および圧縮ろ過(30 kg/cm²)を行なつてろ過した。残渣はさらに2~3回にわたって水を加えて浸出を行なった。このようにして分解率は90%以上を得ることができ、好溶出であった。

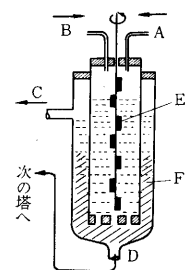


図中 a, b, c は溶出順である
図1 バナジウムスラグの硫酸分解収率と
浸出液量の関係

バナジウムの有機溶媒抽出には上記の溶出液を用いるのであるが抽出率も高い値を得ている。

(3) 有機溶媒 (D-2) による連続抽出実験および脱離実験

酸分解スラグ(バナジウム溶出液)よりバナジウムを抽出するには前述の如く種々の方法があるがわれわれは有機溶媒による抽出を試みた。特に本実験は抽出から脱離工程への連続試験を行なった。連続抽出および脱離に用いた装置は次の如く3段のミキサーセッラー型の抽出脱離装置を設計使用した。



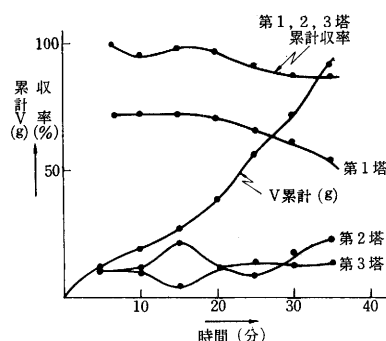
A...バナジウム溶液入口
B...有機溶媒入口
C...2段目抽出塔へ
D...かくはん棒
E...有機溶媒循環系へ
F...セッラー
図2 ミキサー・セッラー略図(ガラス容器)

有機溶媒は油状で比重は水より軽く、これをケロシンで1:2に希釈して使用する。バナジウム溶出液はAより有機溶媒はBよりおのおの同時に流入され中央部のかくはん棒により接触し内部円筒内でバナジウムは有機溶媒により抽出される(以下有機溶媒中のVをV-orgと書く)。この液は抽出塔の下部を通過後セッラー内で比重差により上部へ分離され、有機溶媒循環系へと流れる。一方未反応バナジウムを含む原液相は、下部に集まる。これをさらに第2段の抽出塔に導く。以下第3段目も同様な操作を繰り返す。有機溶媒は循環系より回収し再使用する。このような連続操作を繰り返すものである

が、本実験範囲では240時間ほとんど連続使用しても有機溶媒の疲労はほとんど見られず、ロスもほとんど見られなかった。ただし油相(有機溶媒)と水相(バナジウム溶出液)とかくはんしているのが、有機溶媒量の0.5%程度のカラム状物質が生ずるのみであった。ミキサーセッラー中のミキサー部分は、有機溶媒とバナジウム溶出液との接触を十分にするために強力な、かくはんを必要とする。

V-orgは3段目の抽出塔(本実験では最終抽出塔)を出てpHを硫酸で調節すると容易に有機溶媒よりバナジウムは分離でき、バナジウムは溶液中に、また有機溶媒は上層に浮き分離できる。

このような操作でバナジウムの回収率は90%以上の値を得ることができる。



実験条件

温度 30°C

有機溶媒: バナジウム溶出液比 1:1 10~15 cc/min

有機溶媒: ケロシン 1:2

連続運転 60分

図3 有機溶媒連続抽出実験結果

(4) バナジウム溶液よりバナジウムの酸化析出実験

有機溶媒より脱離後のバナジウムは溶液中に4価の状態で存在するものと考えられる。これよりバナジウムを得る簡単な方法は酸化し5価酸化物として沈澱として析出せしめることである。

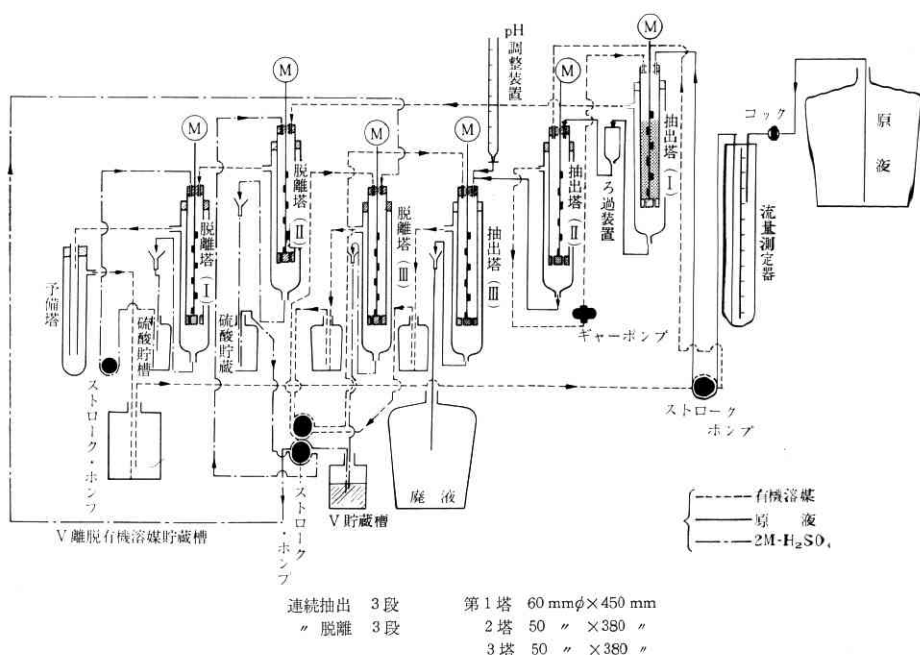
この時の酸化剤としては塩素酸ソーダー、2酸化マンガ、塩素ガス等種々考えられる。これらの酸化剤が最終製品としての5酸化バナジウムの品位に関係してくる事は当然考えられる。基礎的実験では塩素酸ソーダーが比較的よい値を示し、製品の品位も下表の如く良かったので酸化剤としては塩素酸ソーダーを用いた。

表7 酸化剤の種類と5酸化バナジウムの収率および品位

酸化剤の種類	NaClO ₃	Cl ₂	MnO ₂
V ₂ O ₅			
収率	98~95%	95~92%	95%
品位	80%以上	80%	70%

何れもフェロバナジウム用としては十分使用できる品位である。

* カラムはFeを主体とし(≒18~19%)其の他はAl, Mn, 少量のVを含んでいる。



酸分解液は原液溜より流量計を通りストロークポンプにより抽出第1塔に入る一方、有機溶媒は貯蔵槽より第1塔にストロークポンプにより送り込まれる。第1塔の内部で混合し外側のセッターより V-org は脱離塔に入る。未反応のパナジウム溶液は第2塔の抽出塔に入り、第1塔と同様の操作により第3塔に入る。脱離塔は一方より V-org 他方より 2M-H₂SO₄ が流入し、接触混合しパナジウムは溶液となり溶媒は上層に浮きこれより有機溶媒貯蔵槽に入り循環して用いる。図中実線は原液、点線は有機溶媒、鎖線は硫酸の液の系統を示す。

図4 連続抽出および脱離実験系統図

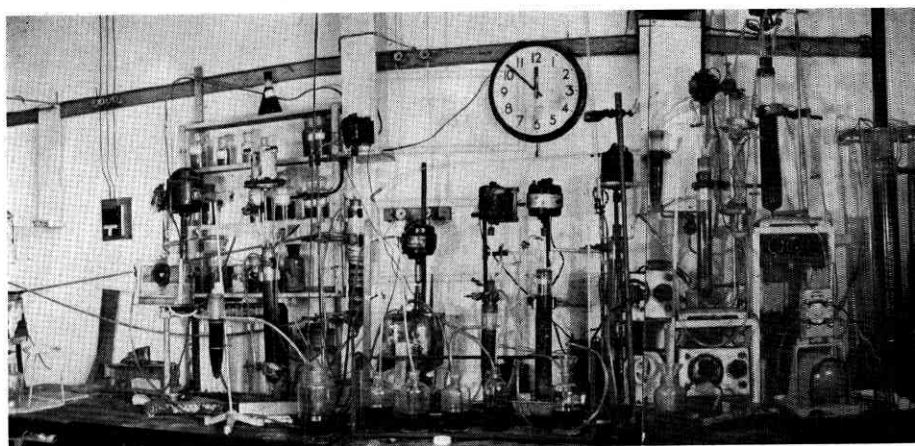


図5 有機溶媒連続抽出、脱離のミニチュア・プラント

表8

試料(バナジウム溶液)		Red cake の生成								Red cake	
容積 l	バナジウム濃度 g/l	pH	Vg/V ₂ O ₅ gr	NaClO ₃ /V ₂ O ₅	添加時の温度	加熱時間	NH ₄ OH 添加後 pH	dryg/wetg	Vg/V ₂ O ₅ (gr)	収率%	品位%
4.0	8.7	0.9	34.8/64.0	0.6	75°C	3分	2.3	165/500	32.5/628	98.3	81
8.0	7.1...5/ 9.8...3/	1.05	64.9/115.5	"	80°C	5分	1.5	147/480	61.0/109.0	94.5	85
8.0	11.8	2.4	94.4/168.5	"	80°C	2分	1.7	265/1180	92.0/164.0	97.5	83

酸化剤としての塩素酸ソーダはバナジウムに対し 0.6 を投入し 2~3 分で 90°C 位まで加熱し約 1 時間加熱を続けたのちアンモニア水で pH を 1.5 に調節し再び 1 時間位加熱し濾過分離して、沈澱は 2.5% の硫酸アンモ

ニアおよび水で洗滌して乾燥する。表8は酸化条件とバナジウム収率および品位についての一例である。

上表は容積が 10 l 近い実験でもほぼ収率品位ともに良好な結果を得た。これを要約すると酸化剤投入後の pH

は 1.5~2.2 範囲にあること、加熱時間は 2~3 分で十分である。

酸化剤投入前の温度は90℃以下にしておくことが必要である。Red cake は硫酸で洗滌したものと洗滌しないものとの比較は表9の如くである。

表9の如く硫酸洗滌によりバナジウムの品位はややよくなる。燐分については非常に減少を示している。

Red cake の洗滌は必ずしも必要とはしないが、燐分の混入をきらいような所は効果がある。以上の如く最終製品についてもフェロバナジウムの製造に十分使用できることがわかった。

(5) 要 約

上述の如く低燐鉄スラグを原料として有機溶媒を用いたバナジウムの捕集についての一連の実験を行なったものである。実験は小規模であったが一応工業化の見通しを得た。特に本実験は最初の実験であり、有機溶媒に対する捕集を容易にするために低燐鉄スラグを処理して比較的高濃度のバナジウムスラグを製造したが、その後の実験により必ずしもそれを必要としなくても、十分捕集が可能であるように考えられる。ただし高濃度のものの方がより

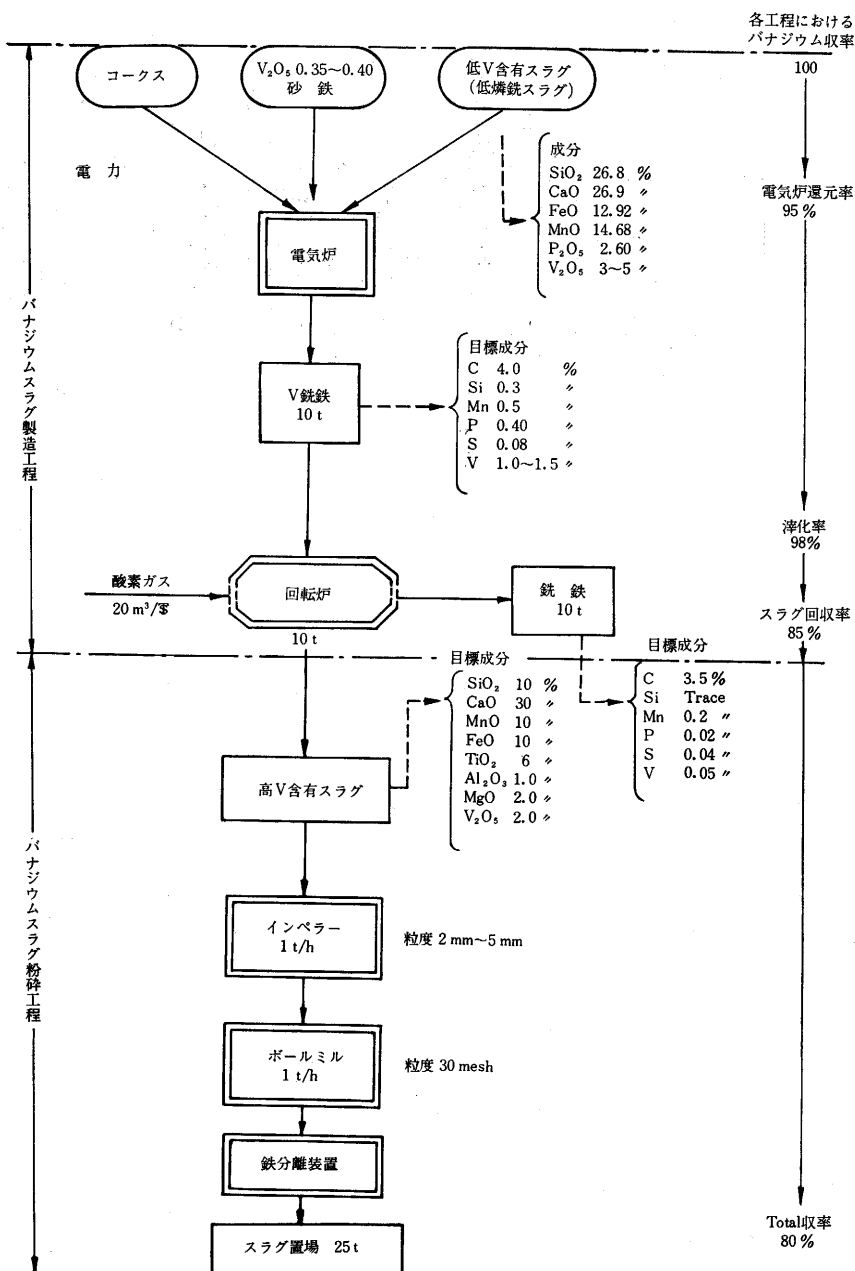


図6 中間工業試験工程図

表9 Red cake 組成 (%)

組成	V ₂ O ₅	K ₂ O Na ₂ O	P	S	SiO ₂	FeO	MnO	TiO ₂	Al
硫酸洗滌	70.70	—	0.05	—	—	7.53	1.80	2.28	—
	70.98	—	0.015	—	—	12.93	0.30	1.38	—
洗滌せず	65.5	—	0.15	—	0.3	14.51	1.42	—	—
	66.9	—	0.21	—	0.26	13.79	—	—	—

捕集は容易であることはもちろんである。

スラグの酸分解は硫酸で可能であるが、これにやや時間がかかるのでこの点改良し、時間を短縮することに留

意すべきである。連続抽出、脱離は本実験ではガラス製のミキサーセッター型を用いたが、ほかのものでより以上効率のよい抽出塔、脱離塔も考えられるが、これは化学工学的な問題とともに解決されるものである。

酸化析出については、たとえば自動化なども考慮する場合は塩素ガスを用いる方が操作が簡単になるようにも考えられる。これ等の事より実際の工業化に当たっては問題はあるが、本実験を基礎にしさらに次の段階として下記のような中間試験を予定しているものである。

本実験の計画は低燐鉄スラグ (V₂O₅ 3%) を砂鉄中に

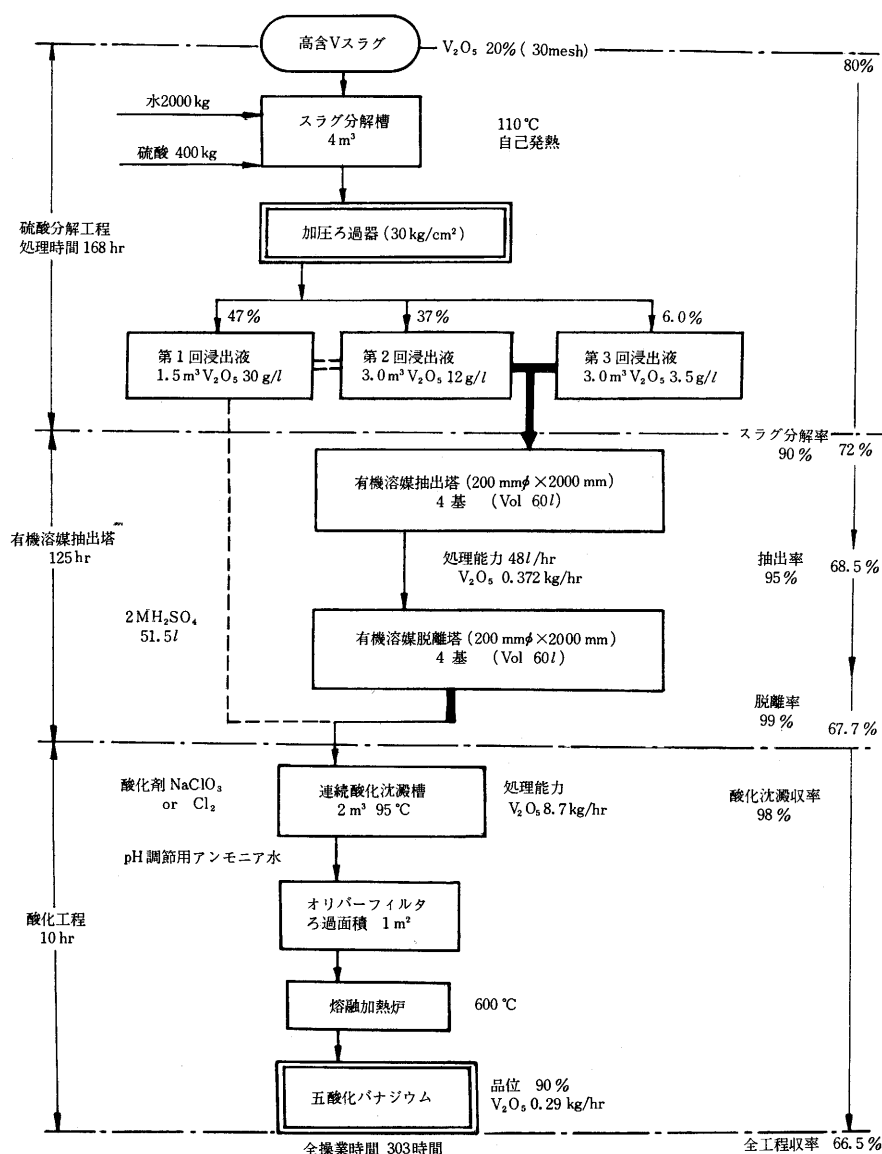


図 6 中間工業試験工程図

さらに配合し電気炉精錬を行なって高含バナジウム銑鉄を作り、これを回転炉中で酸素吹精して 20% 程度の高含バナジウムスラグを 25 t 位製造する。実験はこれらのスラグを用いて硫酸浸出実験 (スラグ処理量 1 回 500 kg), 特に有機溶媒連続抽出, 脱離装置でこれまでのミニチュアプラントで発見できなかった作業面での問題点の発見およびその対策, 酸化折出における連続的沈澱製造装置の確立と有機溶媒法によるバナジウム捕集に関する経済性を確かめ, 成果の企業化における問題点を把握

せんとするものである。

後 記

この研究は東邦工業 K K からの数年にわたる依頼研究により行なわれたものであり, 今年科学技術庁の調査試験研究にとりあげられることになったのを契機として, これまでの成果をまとめたものである。同社長野手一郎氏のご理解あるご協力によってここに詳細を公表できたことを付記して謝意を表する。

(1967 年 9 月 4 日受理)

文 献

- 1) バナジウム, Metal and Mineral Market Aug. 22, 8 (1966).
- 2) バナジウム情况: Ferro Alloy News Jun. 1, 198 (1967). 久保亮一 (三井物産製鋼原料部) 工業用レアメタル No. 34, 55 (1966).
- 3) 本多健一: V による現像薬調整, NHK 技術研究 12, 1, 22 (1960).
- 4) 科学技術庁資源局調査資料: 特殊製鉄協会 (1967).
- 5) 資源鉱物ハンドブック: 朝倉書店, p. 603 (1965).
- 6) 尾山権吉: 東邦工業株式会社研究報告第 7 号 (1961).
- 7) N. N. Obrien; Can. Min. Metal Bull. 46, 673 (1953).
- 8) H. Huber, W. Dewald; Chem. Abs. 10282 (1961). German Pat. 1066191 Oct. 1, (1959).
- 9) 浅田, 新谷, 高槻: 電気化学 31, 250~255 (1963).
- 10) 佐藤太一: 化学と工業 20, 5, 52 (1967).
- 11) W. Whigham V and Ni concentrate Can. 特許 752, 773 (Feb. 14, 1967).
- 12) V の抽出改良: U. C. C. 英特許 805025
- 13) 木村幹: 日本原子力学会誌 2, 10, 585 (1966).
- 14) 理科大学卒業研究報告, 昭和 36 年 2 月 20 日 p. 24.
- 15) V 回収の石原法, 工化誌 62, No. 3 (1959).