

イオン交換中のタングステンの状態解析 Chemical State Analysis of Tungsten Ion in Ion Exchange Column

飯原 順次^a, 板倉 剛^b, 上村 重明^a
Junji Iihara^a, Takeshi Itakura^b, Shigeaki Uemura^a

^a住友電気工業(株), ^b名古屋大学
^aSumitomo Electric Industries, Ltd., ^bNagoya University

廃超硬工具からのタングステンの回収プロセスでは、イオン交換を利用してタングステン酸ナトリウムをタングステン酸アンモニウムに変換する。同プロセスの高効率化のために、溶離プロセスでのタングステンの状態分析を行った。その結果、吸着量が多いポリタングステン酸イオンを吸着させる際には、ポリタングステン酸イオンとして存在しているが、溶離時にはモノタングステン酸イオンに分解されていることが明らかとなった。

キーワード： 超硬工具、リサイクル、イオン交換、XAFS、その場解析

背景と研究目的：

レアメタルは、存在量の少なさと存在地域の偏りのため、資源確保が国家的な課題となっている。その中で、中国/カナダ/ロシアなどに偏在するタングステン(W)は、資源確保が極めて重要である。当社では、超硬工具製品にタングステンカーバイド(WC)を大量に使用しており、Wのリサイクル技術の開発に取り組んでいる。リサイクルプロセスの概要は、WCが主成分の超硬工具、超硬の研削スラッジ等をNaNO₃の熔融塩で溶解し、熔融生成物を水溶化してNa₂WO₄水溶液を得た後、イオン交換樹脂を用いてタングステンイオンを(NH₄)₂WO₄水溶液として回収し、これを加熱・濃縮してAPT(パラタングステン酸アンモニウム：5(NH₄)₂O・12WO₃・5H₂O)を晶出させる。APTは精錬工程で精製されるタングステンの中間性生物であり、これを酸化焙焼してWO₃を得た後、還元してWが得られる。更に、炭化することでWCを得ている。

これまでの研究により、イオン交換樹脂に吸着したタングステンイオンを溶離する際に、条件によっては析出の発生、イオン交換樹脂から完全に脱離しない課題がある。この問題を解決するために、イオン交換樹脂への吸着、溶離時のタングステンの状態変化の解析を行い、プロセス条件へのフィードバックを目指す。

実験：

イオン交換樹脂に吸着したタングステンの状態変化をその場観察するために、専用のイオン交換カラムを用意した。カラム材質はパイレックス製であるが、測定に用いるX線はパイレックス部を透過することができないため、一部に穴を開けポリイミドフィルムを貼りつけてX線用の窓とした。図1に示すオレンジ色の部分が貼り付けたポリイミドフィルムである。また、測定部のpH変化を同時に測定するためにpHセンサも窓と同じ高さに取り付けた。溶離液中のタングステンの状態を測定する場合には、窓部にガラスウールを充填して溶離液のみを測定可能とした。溶離液にはアンモニア水を用いた。アンモニアのにおいが周辺に漏れないように溶離液の供給・回

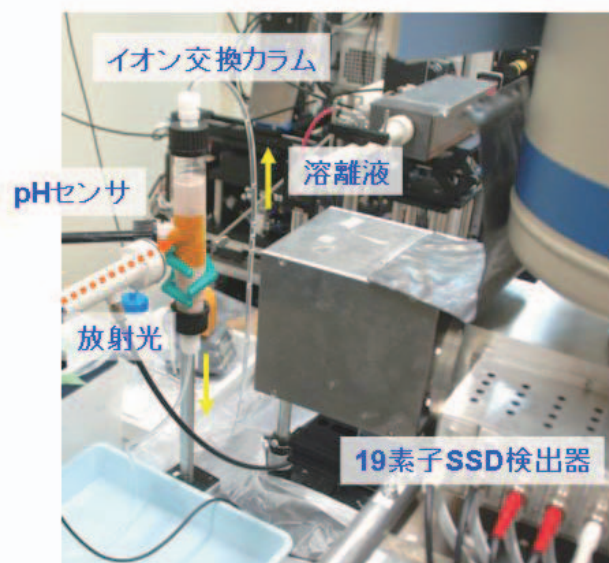


図1. その場状態分析のレイアウト

収は専用の密閉容器を用意し、供給・回収容器の先にはトラップも設けた。

試料は APT を水溶液化後、pH 6.5 に調整したタングステニオンを吸着したイオン交換樹脂を用いて溶離挙動を解析した。W 濃度は WO_3 換算 120 g/L である。イオン交換樹脂にはオルガノ製 IRA-900 を使用した。溶離液には、2 M アンモニア水を用いた。測定は SPring-8 BL14B2 にて、19 素子 SSD 検出器を用いた Quick-scan 蛍光 XAFS 法にて実施した。1 スキャンあたりの測定時間は約 30 秒に設定した。

結果および考察：

図 2 に得られた W L_1 吸収スペクトルを 3 次元イメージとして示す。溶離開始から 7 分から 8 分経過時点から急激に X 線吸収が大きくなり、溶離されたタングステンが測定窓のところに到達したことを表している。また、測定初期からも若干ではあるが、タングステンの吸収が認められており、水溶液中に微量ではあるが、溶出していることを示唆している。

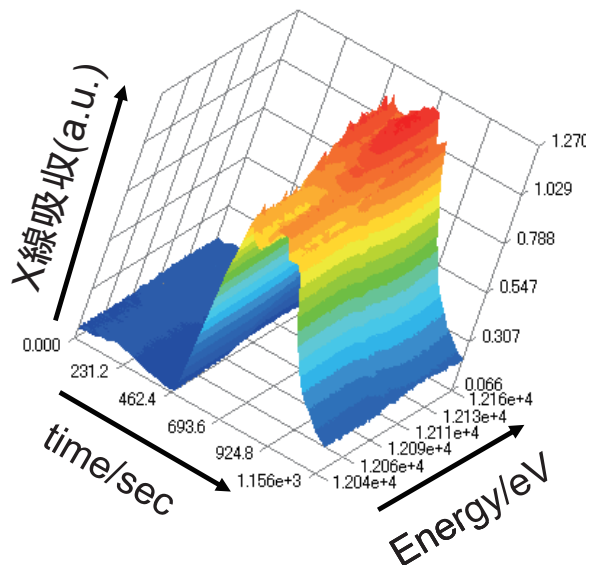


図 2. タングステニオンの溶離過程のその場 XAFS 測定結果

得られた L_1 吸収スペクトルを解析し、W 濃度、W 状態、pH の経時変化を図示したのが図 3 である[1, 2]。pH 変化に着目すると、はじめの数分は緩やかに低下し、8 分経過後あたりから急激に上昇する。その後、一旦上昇が緩やかになり(赤色破線で挟んだ領域)、その後大きく上昇するカーブを描く。pH 上昇が緩やかになっている領域は、タングステン濃度が急激に上昇している領域と一致している。これは、アンモニア水がカラム中の分析位置に到達し、吸着タングステンの溶離がおこって溶出液中のタングステン濃度が上昇したことを表している。この領域においては、アンモニアが溶離に使われているために pH 上昇が遅くなっているものと考えられる。この時のタングステンの状態を見るとすべてモノ酸となっていた。吸着時は pH 6.5 に制御しているため、ポリ酸となって吸着しているタングステン酸イオンが、モノタングステン酸に分解され溶離されていることがわかる。

謝辞：

本研究は JOGMEC (独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構) の支援を受け、実施されたものである。

参考文献：

[1] S.K. Tangri et al., trans. Indian inst. met. 51(1), 27-39 (1998).
 [2] S.Yamazoe et al., J. Phys. Chemi. C, 112, 6869-6879 (2008).

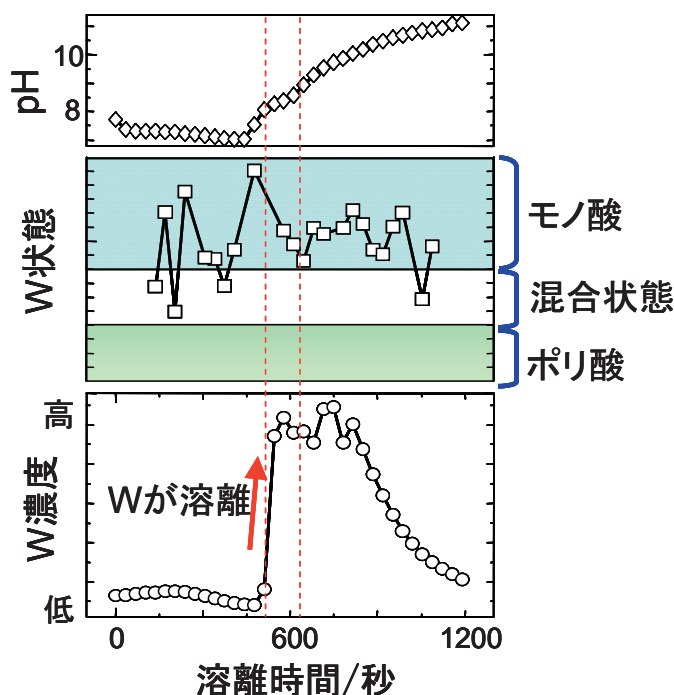


図 3. タングステニオンの溶離過程のその場状態解析結果