

タングステンリサイクルにおけるモリブデン除去技術開発 Study of taking out the molybdenum from tungstenum aqueous solution in the tungsten recycle process

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

^a住友電気工業 (株) , ^b(株) アライドマテリアル
^aSumitomo Electric Industries, Ltd., ^bA.L.M.T.Corp.

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。この際に交換順位差を利用した、モリブデンとタングステンの分離を行うプロセスの開発をすすめている。イオン交換では、ポリタングステン酸イオンの吸着帯先端にモリブデンが濃縮するが、一部のポリタングステン酸イオンが分解し、モノタングステン酸イオンとして吸着し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、モリブデン分離

背景と研究目的：

レアメタルはその存在量の少なさ、存在地域の偏りのため、国家的に資源確保への取り組みが進められている。タングステンは、中国、カナダ、ロシアなどに偏在しており、資源確保が必須の元素である。当社では超硬工具に用いられている WC のリサイクル技術の開発を実施している。その概要は、WC が主成分の超硬工具、超硬の研削スラッジ等を NaNO_3 の熔融塩で溶解し、熔融生成物を水溶化して Na_2WO_4 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 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 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： $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 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生成物であり、これを酸化焙焼して WO_3 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。リサイクル原料となる WC-Co 合金にはモリブデンはほとんど含まれないが、サーメットにはモリブデンが含まれ、サーメットの選別分離が不十分であるとモリブデンが混入するので、モリブデンの分離技術の開発が必要である。先の課題では硫化によるモリブデン分離技術につき検討を行った。本課題では、イオン交換における交換順位差を利用した分離技術を検討した。これは、ポリタングステン酸イオンとモリブデンイオンの交換の順位差を利用し、イオン交換帯の先端にモリブデンを濃縮し、分離する技術である。しかしながら、交換帯先端部にモリブデンが濃縮されることは確認したが、タングステンも多く混在するので、分離能を高める必要がある。このために交換帯先端部のタングステンの状態を調査した。

実験：

交換帯先端のタングステンの状態を確認するために、イオン交換樹脂を充填したカラムに試料溶液を流し、漏出液を分取し、測定試料とした。試料溶液は、 Na_2WO_4 を所定量蒸留水に溶解し pH を 6.5 に調整した。W 濃度は WO_3 換算で 120 g/L である。pH 調整によりタングステン酸をポリ酸イオンとした。

XAFS 測定は SPring-8 BL14B2 にて実施した。漏出液中のタングステン濃度は 0.5 g/L から 5 g/L とフラクションごとに異なっている。測定はタングステンの L_1 および L_3 吸収の測定を行った。測定方法は高濃度の試料については透過法で、低濃度試料については透過法と 19 素子 SSD 検出器を用いた蛍光 XAFS 法の両方にて実施した。

結果および考察：

図 1 に漏出初期のタングステン低濃度領域の漏出液および標準試料の W L_1 吸収スペクトルを示す。実測値は蛍光法により測定した結果を用いた。標準試料として示したのは、イオン交換に

供するものと同じ水溶液を pH9 に調整した溶液であり、モノタングステン酸イオンとなっていることが知られている[1]。今回得られた漏出液中のタングステンイオンの $W L_1$ 吸収スペクトルと標準試料を比較すると両者はよく一致している。従って、W 濃度が低い初期の漏出液については、モノタングステン酸イオンとなっていることがわかる。つまり、ポリタングステン酸イオンとしてイオン交換樹脂に通液したが、漏出初期の領域では何らかの原因でモノタングステン酸に分解したことを示している。一方、タングステン濃度が高くなった漏出液の測定結果を図 2 に示す。この測定結果は、モノタングステン酸イオン、ポリタングステン酸イオンの標準試料とは一致しなかった。そこで、吸着に供したものと同一 pH6.5 のポリタングステン酸イオンとモノタングステン酸イオンの $W L_1$ 吸収スペクトルを用いてプロファイルフィッティングを実施した。その結果、図 2 に示す通りに実測値を再現可能であった。この際のモノタングステン酸イオンとポリタングステン酸イオンの割合は 6 : 4 であった。

以上より、漏出初期では分解能の影響でモノタングステン酸イオンの割合が高いが、次第にポリタングステン酸イオンとして吸着している割合が高くなっていくことを示している。モノタングステン酸イオンとモリブデン酸イオンでは交換順位差が小さくなるために、モリブデンとタングステンの分離能が悪くなっていると考えることが出来る。今後は交換帯先端でのポリタングステン酸イオンの分解原因を解明して、モリブデン分離能の向上を図っていく。

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).

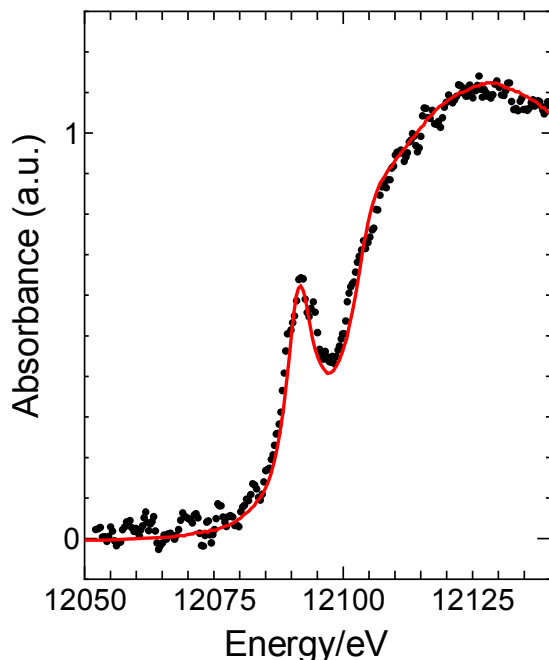


図 1. 漏出液中の $W L_1$ -XANES。W 低濃度領域 (WO_3 換算 0.5 g/L)。黒丸：実測値、赤線：モノタングステン酸の実測値。

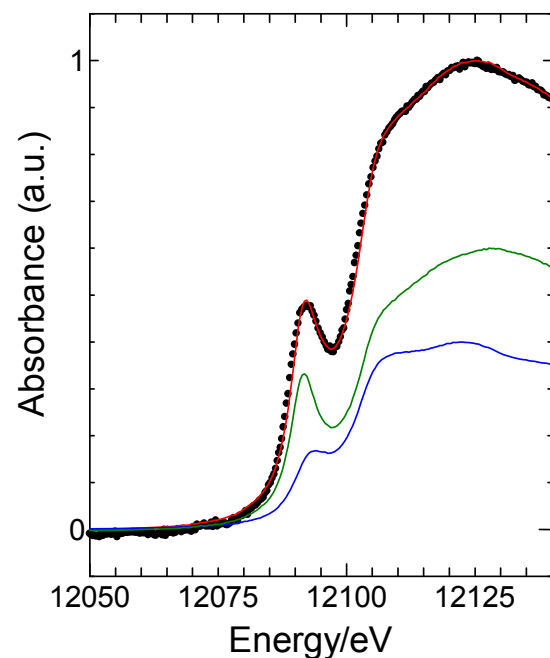


図 2. 漏出液中の $W L_1$ -XANES。W 高濃度領域 (WO_3 換算 5 g/L)。黒丸：実測値、緑線：モノタングステン酸の実測値、青線：ポリタングステン酸の実測値、赤線：モノタングステン酸とポリタングステン酸でのフィッティング結果。