

イオン交換中のタングステン水溶液に共存する 微量モリブデンの状態解析

Chemical State Analysis of Trace Molybdenum Ion in Tungsten Aqueous Solution during the Ion Exchange Reactions

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等の回収プロセスにおいて、モリブデンをタングステンから分離除去する技術開発をすすめている。そのひとつとして、硫化を用いた分離プロセスを検討している。硫化後の水溶液の色が硫化直後から経時的に変化し、分離効率も変化していることから、タングステンおよびモリブデンの状態変化を調査した。その結果、タングステンにおいては系統的な変化は認められなかったが、モリブデンについては状態変化が認められた。

キーワード： タングステンリサイクル、XAFS、硫化

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、国家的に資源確保に取り組んでいる。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 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。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。本課題では、硫化によるモリブデン分離技術開発に際し、硫化後の溶液の色の変化(図 1)、モリブデン分離能の変化の原因を解明することを目的として行った。

実験：

基本となる水溶液は、WO₃ 120 g/L、Mo 30 mg/L の水溶液 40 mL である。これに、NaHS を 25 mg 添加した後、80 °C 2 時間の硫化処理を実施した。硫化処理終了後、pH を 6.5 もしくは 3.0 に調整後、XAFS 測定を実施した。pH 調整後の測定までの経過時間として、W は、0 h、2 h、3 h、6 h、12 h、24 h、Mo は 0 h、24 h とした。硫化処理終了直後と 24 時間経過後の試料の写真を図 1 に示す。硫化直後は濃青色であるのに対して、24 時間経過後では薄黄緑色に変化している。

XAFS 測定は、BL14B2 にて実施した。W は透過法で、L₁-XANES、L₃-XAFS を測定した。Mo は 19 素子 SSD 検出器を用いた蛍光法で測定を実施した。

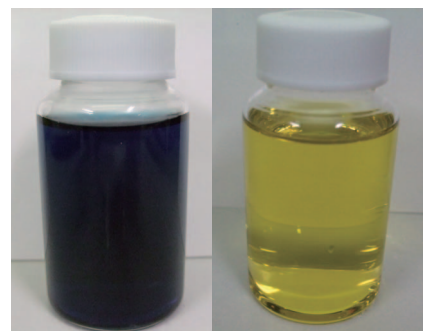


図 1. 硫化後の水溶液の色変化
左：硫化直後
右：24 時間経過後

結果および考察：

図 2 に得られた W L_1 -XANES の結果の一例を示す。硫化後 pH 6.5 に調整した直後から 24 時間経過までの全スペクトルを重ね書きしているが、全スペクトルがきれいに重なっている。また、図 3 に W L_3 -EXAFS より算出した動径分布関数を示す。24 h (6) と示しているのは 6 h 測定用の試料を 24 h 経過後に測定した結果である。全ての動径分布関数は非常に良く似た形状をしているが、ピーク強度が試料間で若干異なっている。ピーク強度の経時変化依存性を調査したが、系統的な経時変化は認められなかった。このため、この微妙な違いは、測定試料の作成ロット間の差が出ているものと考えている。

図 4 には Mo の硫化後の試料と標準試料の MoO_3 と MoS_2 の XANES を示す。標準試料については透過法で測定した。硫化試料の Mo については測定に約 4 時間必要であるため、作成直後の試料と 24 時間経過後の 2 試料のみの測定となった。その結果、両者では明瞭な違いが認められた。しかしながら、標準試料の様な細かい形状は現れておらず、これらとは異なる構造をしていると思われる。EXAFS 解析に関しては実施中である。

以上の結果より推定すると、変色およびモリブデンの分離能の差はタングステンよりもモリブデンの状態変化に起因しているものと考えられる。

今後の課題：

タングステンに関しては微妙な違いが経時変化によるものか、ロット間の違いによるものかを判断する必要がある。そのためには同一試料を用いた経時変化を測定する必要がある。

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。

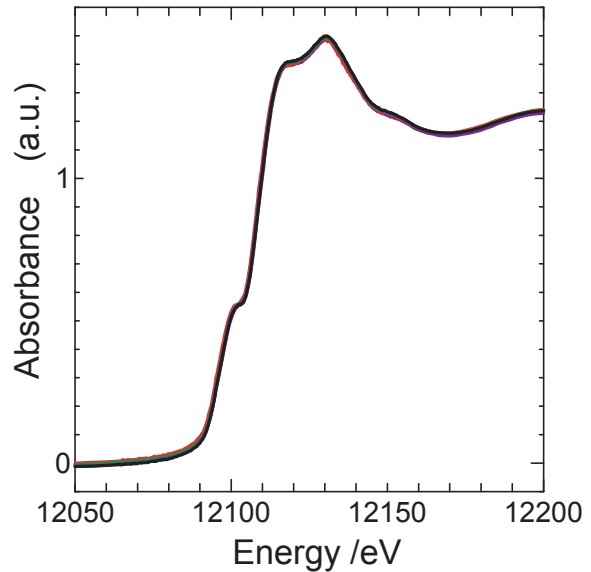


図 2. 硫化後の W L_1 -XANES の経時変化

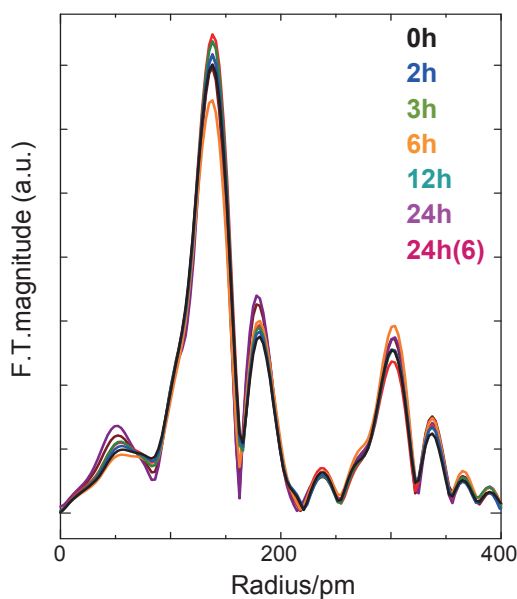


図 3. タングステン動径分布関数の硫化後の経時変化

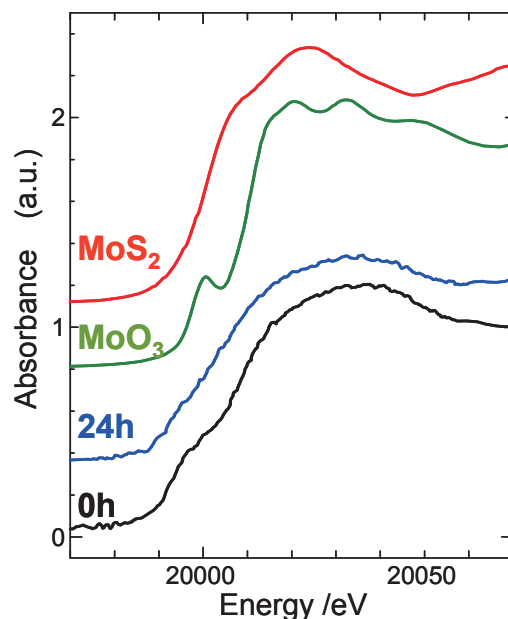


図 4. モリブデン K-XANES の経時変化