熔融水酸化ナトリウム中における タングステンの酸化溶解*

大石 哲雄¹ 矢口 未季² 田中 幹也³

Anodic Dissolution of Tungsten in a Molten Sodium Hydroxide

by Tetsuo OISHI^{a*}, Miki YAGUCHI^a and Mikiya TANAKA^a

a. Metals Recycling Group, Research Institute for Environmental Management Technology,
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 16-1 Onogawa, Tsukuba,
Ibaraki 305-8569, Japan (*Corresponding author, E-mail: tetsuo.oishi@aist.go.jp)

Anodic dissolution of tungsten or tungsten carbide in a molten sodium hydroxide bath was investigated at 723K in order to simplify a tungsten dissolution step during tungsten recycling process from secondary resources like used cemented carbide (super hard material) tools. Cyclic voltammetry using tungsten and other metal wire electrodes suggested that tungsten is easily oxidized and dissolves into the melt, while nickel, iron and copper are hardly dissolved because of stable film formation on them as a result of oxidation. Cobalt was also oxidized, but the resultant oxide or hydroxide film seemed unstable. Anodic dissolution was carried out at constant voltage using throw-away tips and rotators of vibration motors. When the rotator was anodically oxidized at constant voltage of 1.0 V using a nickel plate as the cathode, tungsten was selectively dissolved at a high current efficiency of 97% and binder metals (nickel and copper) remained as residue. The amount of tungsten remained in the residue was less than 1% of initial value after the electrolysis for 9 hours. In the case of throw-away tips, both the tungsten carbide and binder metal of cobalt were anodically dissolved at constant voltage of 1.0 V, and whole the tips were dissolved by a long-term electrolysis of 20 hours. Although the dissolved tungsten remained in the melt, the greater part of dissolved cobalt deposited as metal powder on the cathode. The current efficiencies of tungsten carbide dissolution were calculated to be 86% and 96% in the cases of ceramic coated and uncoated tips, respectively. These results suggest that the proposed electrolysis is effective to dissolve tungsten from secondary resources, and indicate the possibility of selective recovery of both the tungsten and cobalt in the case of cemented carbide tools.

KEY WORDS: Tungsten, Tungsten Carbide, Recycling, Molten Sodium Hydroxide, Anodic Oxidation, Cemented Carbide

1. 緒 言

タングステンは硬度、融点、密度が非常に高く、これらの特長を活かして様々な産業分野で利用されている。一方で、資源としては比較的希少なうえ偏在性も高く、リサイクルの必要性が高い金属の一つである。JOGMECの調査報告によると、タングステンの主要な用途は超硬工具であり、タングステンカーバイド（以下WC）粉を、5wt%前後のコバルト等のバインダー金属にて固めた状態で使われている。国内需要とマテリアルリサイクルされた量から計算される2011年度のリサイクル率は10%程度である¹⁾。実際には、海外でのリサイクルや鉄鋼材料添加剤としてのカスケード利用も行われているようであるが、いずれにしても現段階での国内リサイクル率は低く、早急な改善が必要である。また、超硬工具に比較して少量ではあるが、タングステンは携帯電話等

の振動モーターにも使用されている。ここでタングステンはWCではなく金属粒子の状態が使われ、バインダー金属として合計5～10wt%のニッケル、銅、鉄等が使われている。振動モーター自体で約50wt%、その回転子を分離すれば90～95wt%のタングステン品位であり、小型家電等の回収・再資源化ルートが確立すれば、少量ながらも優良な二次資源として期待できる。

廃超硬工具からのタングステンリサイクルプロセスについては、例えば原田らによる著書や最近本誌に掲載された伊藤による総説などに記載されているため詳細は割愛するが^{2,3)}、現在実用化されている代表的なプロセスとして、亜鉛とコバルトとの合金化と脱亜鉛を利用した方法、焙焼およびアルカリ水溶液への溶解を利用した方法の二つが挙げられる。前者は低コストだが精製効果は無く、後者は高コストだが精製効果は高いといった特徴を持ち、市中からの回収品に対しては後者が有望と考えられる。このプロセスの一般的フローをFig. 1(a)に示す。ここでは、焙焼によりタングステンを酸化物とし、アルカリ水溶液で浸出してタングステン酸ナトリウム水溶液を得る。さらに各種処理によりパラタングステン酸アンモニウム（以下APT）や酸化タングステンを経て、タングステンあるいはWC粉として再生される。フロー自体は簡潔であるが、実際には焙焼の際に内部まで酸化できないた

*2013年5月27日受付 2013年8月30日受理

1. 正会員 産業技術総合研究所 環境管理技術研究部門 研究員
2. 産業技術総合研究所 環境管理技術研究部門 契約職員
3. 正会員 産業技術総合研究所 環境管理技術研究部門 副研究部門長
[著者連絡先] FAX: 029-861-8481

E-mail: tetsuo.oishi@aist.go.jp

キーワード: タングステン, 炭化タングステン, リサイクル, 熔融水酸化ナトリウム, 陽極酸化, 超硬工具

Fig.1 Flow-sheet of the tungsten recycling processes.

(a)Conventional process, (b)proposed process by Ishida et al. or (c)by the authors.

め焙焼と浸出を繰り返す必要があるなど問題点も多い。これに対し、石田らは熔融硝酸塩を利用したプロセスを開発した⁴⁾。ここでは、従来の焙焼-浸出工程の代わりに熔融硝酸ナトリウムと廃超硬工具を直接反応させ、タングステン成分を酸化溶解している (Fig. 1 (b))。反応速度が高いため従来法より高速な処理が可能であるが、高度な反応制御が求められる、生成する NO_x の処理が必要になるといった問題もある。一方、電気化学反応を利用したプロセスも以前から検討されており、酸性水溶液中で全体を酸化させて酸化タングステンやタングステン酸ナトリウムとして回収する方法やコバルトを選択溶解させる方法、アルカリ水溶液中で全体を溶解する方法などが報告されている⁵⁻⁸⁾。しかし、処理速度やコストなど問題が多く、少なくとも広範には使われていないようである。

以上の背景から、筆者らはタングステンの酸化溶解工程の更なる効率化を目的として、Fig. 1 (c) に示したリサイクルプロセスを検討している⁹⁾。まず、廃超硬工具等を陽極、ニッケル板等を陰極、熔融水酸化ナトリウムを電解浴としてタングステンを酸化溶解する。ここで、タングステンは6価、炭素は4価が安定なことから、以下のような陽極反応が予想される。

陰極反応は電流密度の高い条件ならナトリウム析出も考えられるが、以下の水素発生が主体になると予想される。

十分にタングステンを溶解させた熔融水酸化ナトリウムを冷却・固化したのち水に溶解すればタングステン酸ナトリウムを含む水溶液が得られ、その後は従来法と同様の処理によりタングステンの回収が可能と考えられる。まだ基礎研究段階であるため単純比較はできないが、タングステンの酸化溶解工程を簡略化できるうえ有害ガスの発生も無いといった利点が期待される。そこで、本研究では熔融水酸化ナトリウム中での各種金属の電気化学挙動を把握し、続いて市販の超硬チップや振動モーターの回転子を用いた溶解実験を行った。

2. 実験方法

水酸化ナトリウム (和光純薬製、純度: >97wt%) 60 g をグラスカーボン製のろつぽに入れ、アルゴン気流下のステンレス製

反応容器中において 723K に加熱・溶解した状態で一晚保持したものを電解浴とした。電気化学測定は三電極式で行った。作用極にタングステン等の各種金属線 (直径 1 mm)、対極に 1 cm×2 cm のニッケル板、疑似参照極としてタングステンや銀線を用いた。ただし、これら疑似参照極の電位は安定性が不十分であったため、測定された電極電位は水素発生に伴う電流密度が一定値に達した時の値をもとに校正した。陽極溶解は定電圧条件で行い、陽極には振動モーターの回転子 (表面積: 約 0.5 cm²)、タブレット状の炭化タングステン (高純度化学研究所製) および市販の超硬チップ (大昭和製、表面積: 約 1.5 cm²) を用い、ニッケル線、ニッケルメッシュあるいはニッケル箔で作成した箱状の容器でリードを取った。陰極には 1×2 cm のニッケル板を用いた。電解により浴中に溶出した成分を定量するため、浴を冷却・固化したのち水に溶解し、誘導結合プラズマ原子発光分析 (ICP-AES) により各金属の濃度を測定した。電解後の試料、陰極上の析出物、浴中への落下物などは適宜採取・洗浄したのち X 線回折 (XRD) や蛍光 X 線分析 (XRF)、エネルギー分散型 X 線分析装置付き走査電子顕微鏡 (SEM-EDX) および ICP-AES を用いて分析した。

3. 結果と考察

3・1 電気化学測定

超硬工具では WC とコバルトが、振動モーターの回転子にはタングステンとニッケル、場合によって銅や鉄が主に含まれている。そこで、これらの金属線を作用極としてサイクリックボルタンメトリーを行った。そのうち、特に重要なタングステン、ニッケル、コバルトの結果を Fig. 2 に示す。なお、測定は3サイクル連続で行い、ほぼ波形の安定した3サイクル目の結果を採用した。タングステンでは+1.0 V 付近から大きなアノード電流が流れ、これはタングステンの酸化溶解を示唆している。実際に、タングステン線を陽極として 120 mA/cm² の定電流条件で電解したところ電極の重量が減少し、その減少量は式 (1) の 6 電子反応を仮定した理論減少量とほぼ一致した。カソード方向にスキャンすると +0.2 V 付近から水素発生に対応すると考えられるカソード電流が観測され、これはいずれの金属線にも共通している。一方、ニッケルでは +1.2 V 付近に不動態化と見られるアノード電流ピークが現れ、+2.0 V あたりから酸素発生に起因する電流増加が見られた。カソード方向のスキャンで +0.7 V 付近に見られる微弱なカソード電流はニッケル表面に形成した酸化被膜の還元に対応する。グラフからは分かりにくい、この酸化被膜の形成および還元に必要な電量をそれぞれ積算したところ、ほぼ一致していた。

Fig. 2 Cyclic voltammograms for (a)W, (b)Ni and (c)Co electrodes in a molten NaOH bath at 723 K. Scan rate: 50 mV/sec.

これはニッケル表面に安定な酸化膜が形成されていたことを示唆しており、ニッケルが熔融アルカリ中で優れた不動態膜を形成するとして林らの報告とも一致する¹⁰⁾。コバルトもニッケルにある程度類似しているが、アノード方向のスキアンでは+1.2 Vと+1.6 Vにそれぞれ2価および3価への酸化反応に対応すると考えられるアノード電流ピークが観察された。更に、+1.9 V付近にも別の酸化還元ピークが見られたが、これに対応する反応は現時点では不明である。特に注目すべき点は+1.2 V付近のアノード電流ピークとそれに対応する+0.7 V付近のカソード電流である。ニッケルの場合に比べていずれも電流密度が高いうえ、アノード反応に要した電気量はカソード反応のそののほぼ倍であった。これはコバルトの酸化生成物が一部溶解あるいは脱落したことを示唆している。鉄や銅を用いた測定では、多少の差異はあったものの基本的にニッケルと同様の結果が得られた。WCの測定も試みたが、使用した試料が多孔性で反応面積が大きかったため、比較検討できる結果は得られなかった。ただ、0～+1 Vの電位領域でタングステンに類似した挙動を取ることは確認された。

以上の測定結果から、熔融水酸化ナトリウム中での陽極酸化によりタングステンが容易に溶解すること、コバルトは比較的不安定な酸化被膜を作ること、ニッケル、鉄、銅はほぼ溶解しないことが示唆された。

3・2 振動モーター回転子の定電圧電解

電気化学測定の結果から、タングステン、ニッケル、銅等からなる振動モーターの回転子であればタングステンを選択的に溶解できると期待される。そこで、市販の振動モーターから回転子を取り外し、ニッケル箔で作成した箱状の電極に乗せたものを陽極として定電圧電解を行った。定電圧で電解した理由の一つは参照電位の安定性が低いためであるが、対極のニッケル板上における水素発生電位が比較的安定していたことにもよる。したがって、浴抵抗等がほぼ無視できる条件であれば、ここでの電圧はFig. 2の電位にほぼ対応すると考えられる。なお、今回実験に用いた回転子を別途全溶解したのちICP-AES測定を行ってその組成を求めた結果、多少の個体差はあったがタングステン、ニッケルおよび銅をそれぞれ約95wt%、3.5wt%、1.5wt%含むことを確認した。この条件で、極間に1.0 Vの定電圧を印加した際の電流値をFig. 3(a)に示す。電極面積が経時変化するため厳密な電流密度は規定できないが、電解開始時における回転子の表面積は約0.5 cm²で

Fig. 3 Time dependence of current during the electrolysis at constant voltage of (a)1.0 V and (b)1.2 V using the rotator of a vibration motor in a molten NaOH bath at 723 K.

Table 1 Summary of the electrolysis using a rotator of a vibration motor in a molten NaOH bath at 723 K.

	1.0 V const				1.2 V const			
	W mg	Cu mg	Ni mg	Total mg	W mg	Cu mg	Ni mg	Total mg
Initial	406	6	15	427	402	6	15	423
Dissolved	395	0	0	395	396	1	0	397
Residue	2	5	15	22	1	4	11	16
Current efficiency	97%				93%			
Dissolution ratio	97～100%				99～100%			

あり、電解終了時点でも形状に大きな変化は無かった。電流は電解開始から約3時間かけて増加したのち減少し、8時間程度で約1 mAの定常値に達した。これは、それぞれ初期の溶解により反応面積が増大する過程と、表面付近のタングステンが欠乏したことにより反応速度が低下していく過程、タングステンの酸化溶解が完了した状態と判断される。電流が落ち着いた際の電流値を残余電流と見なすと、酸化溶解に使われた電流値は平均41 mA (約82 mA cm⁻²)、通電量は1293 Cとなった。電圧を1.2 Vに設定した場合、Fig. 3(b)に示すように電流値が増加し、電流が定常値に落ち着くまでの時間も4時間に短縮された。この場合の通電量は1340 Cで平均電流値は91 mAであった。これは、Fig. 2に示したようにタングステンの酸化電流が+1.0 V付近から急激に増加することに対応するものであり、妥当な結果と判断される。なお、ほぼ同様の装置構成で電解浴に室温の10 mol dm⁻³水酸化ナトリウム水溶液を用いた場合、初期の電流値は10 mA程度であったものの、約5時間後には2 mAまで低下した⁹⁾。この値が電解終了時まで維持されると仮定しても、今回と同程度の通電量に達するには約180時間を要する計算になり、水溶液系で十分な処理速度を得るのは困難と判断される。

続いて、溶出したタングステン量を定量するため電解後の浴を冷却・固化したのち水に溶解し、タングステン等の濃度を測定した。電解後の回転子は、後述するようにタングステンの粒界に存在していたバインダー金属が多孔質状に残ったためほぼ元の形状を留めており、これを全溶解して別途分析した。これらの測定結果をTable 1に示す。各金属重量の初期値は、使用した回転子重量と平均組成から計算した値を記載している。タングステンの酸化溶解は式(1)に従うと仮定し、浴中への溶解量と通電量から電流効率を計算すると、1.0 Vで97%、1.2 Vで93%になった。一方、回転子に残留していたタングステン量は1～2 mgであった。これは後述するようにタングステン粒子のごく一部がニッケル等のバインダー金属に完全に覆われていたために溶解されなかったも

Fig.4 Photos of the rotators of a vibration motor after (a) the electrolysis and (b) chemical etching by aqua regia.

Table 2 Summary of the electrolysis of the WC pellet in a molten NaOH bath for 5 hours at 723 K.

	Experimental	Theoretical	Current efficiency
Amount of dissolved W	0.41 g	0.41 g	100%
Weight loss of WC pellet	0.57 g	0.43 g	133%

のと推測される。タングステンの初期値を基準とし、浴中への溶解量と回転子中のタングステン残存量からそれぞれ計算した溶解率は97～99%および100%であった。一方、ニッケルや銅はほとんど溶解しておらず、大部分が回転子の溶解残渣として、一部が浴中の沈殿物として回収された。これらの結果は、本プロセスがタングステンの酸化溶解に対して高い電流効率と選択性を持つことを示している。

別の試料であるが、電解途中の回転子および電解を行わずに単に王水で処理した回転子の表面SEM像をFig. 4 (a) および (b) にそれぞれ示す。電解試料では粒界部分が残った状態、王水処理試料では粒界部分のみが溶解した様子が見て取れ、EDX 分析によりFig. 4 (a) の試料はニッケル等のバインダー金属、Fig. 4 (b) の試料はタングステンでそれぞれ構成されることが判明した。このように、電解によってタングステンが選択的に溶解した様子が表面構造からも確認された。また、Fig. 3 に示したように反応の終盤で電流値が低下する原因は、溶け残りのバインダー金属がFig. 4 (a) に示した多孔構造を取り、溶解したタングステニオンの外部への拡散を阻害したためと考えられる。先述の実験で溶解残渣中に残留していたタングstenは、このバインダー金属に完全に覆われていたために溶解されなかったと予想される。なお、Fig. 4 (a) に見られる外殻部分（図の両端の平坦な部分）もバインダー金属であり、これがち密で比較的厚いことから、タングステニオンの外部への拡散に対して大きな障壁になっていたと予想される。その脱落の程度は観察した回転子によって異なっており、これは外殻の厚みやその均一性が僅かに異なるためと考えられる。その影響と思われるが、電流が一定値に落ち着くまでに要した時間は個体差が大きく、Fig. 3 は平均的な時間であったが、試験した試料の中には20 時間以上かかったものもあった。実際の廃棄物ではメーカーや型式が多様化し、バインダー金属の比率や構成元素、製造条件等の違いから上記のような個体差が更に広がると予想される。そのため、溶解速度を向上あるいは安定させるには、表面層を部分的に剥離あるいは溶解させるなどの前処理が有効と考えられる。

3・3 超硬工具の定電圧電解

超硬工具で使われるWCに関する電気化学的知見が得られなかったため、予備実験としてWCペレットをNiメッシュで包んだものを陽極に使い、1.0 Vの定電圧条件で5時間の電解を行った。その結果をTable 2 に示す。電解後の浴を水で溶解し、ICP-AESの測定結果をもとにタングステンの溶出量を計算した結果、0.41 g

Table 3 Summary of the electrolysis and immersion of the throw-away tips in a molten NaOH bath for 1 hour at 723 K.

		Amount of dissolved W / g		Current efficiency
		Experimental	Theoretical	
Uncoated tip	Electrolyzed	0.19	0.20	95%
	Immersed	0.00	0.00	
Coated tip	Electrolyzed	0.11	0.12	92%
	Immersed	0.00	0.00	

Table 4 Atomic ratio measured by an XRF equipment at the surface of the original tips and tips after the electrolysis/immersion.

		W	Co	Ti	Al
Uncoated tip	Original	96%	4.4%		
	Electrolyzed	99%	0.7%		
	Immersed	96%	4.5%		
Coated tip	Original	64%	3.0%	21%	12%
	Electrolyzed	99%	0.7%		
	Immersed	95%	4.6%		

であった。一方、式(2)に記載したようにWCの溶解を10電子反応と仮定し、通電量から計算した理論溶解量も0.41 gであり、両者の比率から算出した電流効率はほぼ100%であった。重量ベースでは、通電量から計算されるWCの理論減少量0.43 gに対して、電解前後の重量測定結果から求められたWCペレットの重量減少量は0.57 gであり、電流効率が100%を超えた。さらに、実験後のるつぽ底部にはWCと見られる粒子が確認されたことから、上記の理論値を超える重量減少は、WC粒子の部分的な脱落が原因と考えられる。いずれにしても、通電量にほぼ対応した量のタングステンが溶解しており、この結果は本プロセスの超硬工具への適用可能性を示している。

そこで、実験上の取り扱いが容易なスローアウェイチップと呼ばれる超硬工具を用いて陽極溶解を行った。これには様々な表面コートをしたものが市販されており、その一例としてTiN/Al₂O₃/TiCNをコートした製品と、未被覆のものを1点ずつ選択して実験に供した。電解条件は振動モーター回転子の場合とほぼ同様だが、まずはニッケル線でリードを取り、1.0 Vの定電圧で1時間の電解を行った。比較のため、別途用意した熔融水酸化ナトリウム浴に浸漬させる実験も同時に行った。電解または浸漬した結果をTable 3 に示す。浸漬試料でタングステンの溶解が認められなかったことに対し、電解試料ではタングステンが溶解しており、10電子反応を仮定して通電量から計算した理論溶解量と実際の浴中への溶解量から計算された電流効率は、被覆試料で92%、未被覆試料で95%であった。XRF等の結果から、この電流効率の低下はバインダー金属であるコバルトの酸化溶解に起因すると考えられる。それぞれの試料と実験前のチップ表面をXRFで分析した結果をTable 4 に元素比で示す。なお、使用したXRF装置は大気雰囲気中で測定する仕様のため、炭素などの軽元素は測定できず、それ以外で検出された元素の濃度を合計して100%になるように規格化している。被覆の有無によらず、実験前あるいは浸漬試料ではタングステンに対して1/20程度のコバルトが検出されたことに対し、電解試料では1/100以下の元素比に低下した。これは電解によってコバルトが優先的に溶解したことを示している。一方、陰極上には密着性の低い粉末状の析出物が見られ、その大部分がるつぽ内に脱落したようであった。この粉末を回収してXRD測定したところ、Fig. 5 (a) に示すように金属コバルトに帰属されるピークが確認された。これは、陽極で酸化溶解したコバルトが陰極上で還元析出したものと見られ、コバルトイオンの拡散律速、水素ガスの同時発生といった諸条件によ

Fig.5 XRD pattern of the deposit obtained as the residue of the solidified melt after the electrolysis using the uncoated throw-away tips for (a) 1 hour and (b) 14 hours.

り粉末状になったと考えられる。なお、WCに帰属されるピークも確認されたが、これは陽極から脱落したものと推測される。回収された粉末の重量とそのコバルト含有量、電解浴中のコバルト溶解量をもとに陽極から溶解したコバルトの物質量を求め、反応電子数を2と仮定してコバルトの酸化溶解に要した電気量を計算したところ、全通電量の3～4%に相当した。結果的に、WCの溶解反応と合計した電流効率は95～98%と比較的高い値になった。また、被覆膜のある試料では、Table 4に示したように通電の有無によらずチタンやアルミが検出されなくなり、被覆膜の色の消失が目視でも確認された。TiNやTiCNの反応は不明であるが、熔融水酸化ナトリウムにはアルミナを含む多くの酸化物が溶解することから、膜成分が化学的に溶解したものと考えられる。後段の浄液工程に負担がかかる恐れはあるが、被覆膜があっても直接処理できることは本プロセスの利点として挙げられる。ただ、今回示したデータに限らず、被覆試料の方が全般に低い電流効率を示した。この原因として、電流の一部が被覆膜の溶解に使われたこと、およびチタンイオンが複数の価数を取ることで電解を妨害した可能性などが挙げられるが、現時点で詳細は不明である。

次に、溶解率や処理時間を評価するためにニッケル箔で作製した箱状の電極にチップを設置し、電流がほぼゼロになるまで電解を行った。その際の電流値の変化をFig. 6に示す。電解開始直後は電流値が増加して約2時間後にピークを示し、その際の見かけの電流密度は約100 mA cm⁻²であった。その後、電流値は10時間以上かけて低下した。振動モーター回転子の場合と異なりパイプダーのコバルトも溶解することから、未反応のWCは常に露出している状態と考えられ、この場合の電流値低下は溶解の進行による表面積の減少に対応する。実際に、Fig. 3 (a)で電解開始後4～8時間の間では、溶解したタングステンイオン種の拡散律速と見られる、電流値のほぼ安定した領域が確認されている。これ

Fig.6 Time dependence of current during the electrolysis at constant voltage of 1.0 V using throw-away tips in a molten NaOH bath at 723 K.

Table 5 Summary of the long-term electrolysis of the throw-away tips in a molten NaOH bath at 723 K.

	Uncoated tip				Coated tip			
	W mg	Co mg	Ni mg	Total mg	W mg	Co mg	Ni mg	Total mg
Initial weight				655				649
Dissolved	615	5	0	620	585	5	0	590
Cathode deposit	0	18	4	21	0	8	2	10
Current efficiency	96%	2%	0%	99%	86%	1%	0%	87%

に対し、Fig. 6に示した電流値の時間変化にそのような領域は確認されず、反応が完了する直前においても大きな阻害要因が無かったことを示唆している。およそ15時間経過した時点で電流値は3 mA以下になり、反応が完了したと判断される。電解後に回収した電解浴等の分析結果をもとに計算した物質収支をTable 5にまとめる。陽極上に溶解残渣は確認されず、投入したチップの全量が溶解していた。10電子反応を仮定し、通電量とタングステンの溶解量から計算された電流効率は、未被覆試料で96%、被覆試料で86%になった。元のチップ中のタングステン含有量は不明だが、他の箇所からタングステンがほぼ検出されていないことから、タングステンのほぼ全量が浴中に溶解したと考えられ、電解終了時点でのタングステン濃度は約0.2mol%となった。一方、溶出したコバルトの大部分は陰極で金属に還元されたと見られる。ただ、一部は浴中に残存しており、その濃度は約0.005mol%であった。先述のように陰極析出物は脱落し易いため、陰極への付着物と浴の溶解残渣をいずれも陰極析出物として回収・分析した。この回収物をXRDで分析した結果をFig. 5 (b)に示す。ニッケル線でのリードを取った場合 (Fig. 5 (a)) と異なりWCのピークは確認されず、ICP-AESの結果からも、この回収物は主に金属コバルトで構成されていることが確認された。これらの結果から、本反応系においてはタングステンとコバルトはほぼ完全に溶解し、コバルトのみが陰極で還元析出されたと判断できる。したがって、本プロセスを用いれば、超硬工具中のタングステンを全溶解すると同時に陰極でコバルトの大部分を金属粉として回収するといった操作も可能と考えられる。

最後に、現時点のデータでは不十分ながら予想される反応式について考察する。これまでのデータから、式(1)および(2)で示したようにタングステンは6電子反応、WCは10電子反応で酸化溶解するという仮定は問題無いと判断される。一方、電流密度が比較的高い条件では、陽極からも気泡が発生することを目視確認している。ガス種は未確認ながら、タングステン線や振動モーター回転子を用いた条件でも見られたことからCO₂ガスの発生とは考えられず、タングステン溶解の電流効率が100%近いため

酸素発生も考えにくい。これらのことから、発生した気泡は式 (1) や (2) の反応により生成した水分が気化したものと予想される。さらに、反応系はだいぶ異なるが、熔融硝酸塩による酸化反応や水溶液系での陽極酸化でも、タングステンや WC の酸化溶解反応自体については根本的に式 (1) および (2) と同様の反応が推測されている^{4,7)}。以上のことから、式 (1) および (2) に示したタングステンおよび WC の酸化溶解反応は、現段階では最も可能性の高いものと考えられる。また、カソード反応は条件によってコバルト析出も起こるが、基本的には式 (3) に示した水素発生反応と考えられ、実際に気泡の発生は確認している。

式 (1) ～ (3) の反応式が正しいとすると、反応の進行に伴って水と酸化物イオンが生成するが、熔融水酸化ナトリウム中では以下の平衡反応が知られており¹⁰⁾、正確には式 (1) ～ (3) は水か酸化物イオンのどちらかで表現する必要がある。

式 (1) ～ (4) を用い、ナトリウムイオンでバランスを取ってタングステンおよび WC 溶解の全反応式を書くと、それぞれ以下ようになる。

これらの式は、反応の進行に伴って浴中の酸化物イオン濃度が増加することを示唆している。これは水溶液系において pH の変化を伴う反応に類似しており、この濃度変化は式 (1) ～ (3) の反応に大きく影響すると考えられる。特に、式 (3) の反応が進みにくい状況になると陰極でナトリウムが析出する恐れもあり、電流密度や酸化物イオン濃度の調整が必要になると予想される。また、WC の場合には炭酸イオンも浴中に蓄積することになり、この影響も懸念される。したがって、電解条件の最適化や反応機構の解明には酸化物イオンや炭酸イオン濃度、あるいは水蒸

気分圧を制御した条件での研究が不可欠であるが、これは今後の課題としたい。なお、予察的な検討から、今回の実験条件では酸化物イオンよりも水分がやや多かったと現段階では推測している。

4. 結 言

熔融水酸化ナトリウム中での陽極酸化を用いた廃超硬工具等からのタングステンリサイクルプロセスを提案し、その基礎となる電気化学測定や陽極溶解実験を各種金属線、振動モーター回転子、超硬チップを用いて行った。その結果、タングstenは6電子反応、WCは10電子反応で溶解することが示唆され、電流効率や溶解率も比較的高い値を示した。溶解したタングstenは陰極では析出せず、浴中に蓄積されていた。一方、不純物となる元素のうちニッケルは不溶、銅もほぼ不溶であるが超硬工具に含まれるコバルトはほぼ全量が溶解した。溶解したコバルトは一部浴中に溶存するが、大部分は陰極上で還元されて金属粉として回収できることが確認された。

謝辞 本研究の一部は経済産業省による「平成20年度レアメタル等高効率抽出・分離技術開発事業」により行われた。関係各位に謝意を示す。

References

- 1) JOGMEC: *Kobutsu Shigen Material Flow* 2012, 76-85.
- 2) K. Halada and T. Nakamura: *Technology of Alternatives and Recycling of Rare Metals*, (CMC publishing Co., Tokyo, 2008), pp. 305-314.
- 3) H. Itoh: *J. MMIJ*, **129** (2013), 97-106.
- 4) T. Ishida, T. Itakura, H. Moriguchi and A. Ikegaya: *SEI Technical Reviews*, **181** (2012), 33-39.
- 5) P. L. Paul, W. A. M. Teriele and M. J. Nicol: *Int. J. Miner. Process.*, **15** (1985), 41-56.
- 6) A. Sampath and T. S. Sundarshan: *Powder Metallurgy*, **45** (2002), 21-24.
- 7) V. V. Malyshev and A. I. Gab: *Theor. Found. Chem. Eng.*, **41** (2007), 436-441.
- 8) S. Hairunnisha, G. K. Sendil, J. Prabhakar Rethinaraj, G. N. Srinivasan, P. Adaikkalam and S. Kulandaisamy: *Hydrometallurgy*, **85** (2007), 67-71.
- 9) T. Oishi: *Toku Kai* 2011-032578.
- 10) H. Hayashi, Y. Ito and S. Yoshizawa: *Nippon Kagaku Kaishi*, **1982** (1982), 1039-1043.