Taコンデンサスクラップからの脱Mn浸出反応*

——高品質レアメタル二次資源のリサイクリングに関する研究——

章 悦 周¹ 佐 藤 修 彰²
竹 中 俊 英³ 南 條 道 夫⁴

[UDC 669.873]

Leaching Reaction of Manganese Dioxide from Tantalum Capacitor Scrap

—— A study on the recycling of high quality rare metal secondary resource ——

by Yuezhou WEI¹, Nobuaki SATO², Toshihide TAKENAKA² and Michio NANJO³

A new process was proposed for the recycling of Ta capacitor scrap containing about 4~7% of MnO₂ as solid electrolyte. This paper describes the removal leaching of MnO₂ with various reductive agents, and moreover, discusses the dissolution reactions of MnO₂ in FeSO₄-H₂SO₄ aqueous solution from both thermodynamic and kinetic aspects. The results are summarized as follows:

- 1) In the leaching of block Ta anode scrap, H₂O₂ and Na₂SO₃ solution were the most effective leaching agents with more than 90% of Mn extraction at room temperature after 24 hours.
- 2) When the sample was ground to -200 mesh, MnO₂ was almost completely removed in a short time by use of H₂O₂ solution, cheap FeSO₄ solution also showed satisfactory result.
- 3) In the dissolution reactions of MnO₂ with FeSO₄-H₂SO₄ solution, primary and secondary periods were observed. The reaction rate of primary was in proportion to [Fe²⁺]^{0.65}, and [H⁺]⁰, while the reaction rate of secondary showed the dependency of [Fe²⁺]^{0.45} and [H⁺]^{0.25}. The activation energies for primary and secondary were 4.6 kJ/mole and 5.1 kJ/mole respectively.
- 4) The overall reaction of primary was seemed to be controlled by a mass transfer of Fe²⁺ ions through the boundary layer between the solution and the surface of MnO₂ inside the capacitor, while dissolution of Fe(OH)₃ and other reaction products was the rate determining step in the secondary.
- 5) Hermetic seal type Ta capacitor scraps were graded up by applying the Fe³⁺/Fe²⁺ oxidative-reductive consistent leaching method.

1. Graduate Student, Faculty of Engineering, Tohoku University.

2~3. Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy (SENKEN), Tohoku University

2. Res. Assoc., Dr. 3. Prof., Dr.

1. 緒 言

Ta, Nb, RE などのレアメタルはハイテク産業の糧であり、その重要性が注目されるようになってきた。一方、レアメタル鉱床の賦存が世界的にわずかな地域に偏在し、生産も特定の国に集中しており、日本はその供給をほとんど海外に依存している。近年、レアメタル資源の安定供給と確保に向けて、海外鉱石を対象に地質探査、選鉱製錬などが広く研究されている。しかし、レアメタルのリサイクリングに関する研究が少なく、プロセスが確立されていないばかりか、その実態把握も十分になされていないのが現状である。省資源、省エネルギー、環境保全などの観点から、リサイクリングを重要視すべきである。

著者らは都市廃棄物や産業廃棄物を“都市鉱山”から産出される“都市鉱物 (Urban minerals)”と見なし、その資源化について研究しており、レアメタルに関してはNb-Ti、Nb₃Sn超電導材料スクラップやLiTaO₃電子材料加工屑のリサイクリングを検

討してきた^{1)~3)}。本研究ではTaコンデンサスクラップをとり上げた。一般にTaの資源としてはSn鉱石に併産されるタンタライト(Fe, Mn)(Nb, Ta)₂O₆が主体であるため、Snの生産に著しく影響され、その供給体制が脆弱である。従って、リサイクリングが重要な課題となってくる。

TaコンデンサはVTR, TV, カメラや通信機、計測器などの電子回路に必要な素子である。国内におけるTaコンデンサはTa需要の約70%を占め、1987年の生産量は28億個であり、消費したTaは約140tと推定されている⁴⁾。

Taコンデンサアノードスクラップは、Taが90%以上含まれ、固体電解質としてのMnO₂が4~7%混入しているだけの高品質Ta二次資源である。リサイクリングにおいては、経済的、効率的な脱Mn方法の開発が前提となっている。また、MnO₂の還元浸出はマンガノジュールや低品位MnO₂鉱石の湿式製錬法の基礎としても重要である。本研究では、HCl, FeSO₄, H₂O₂, H₂C₂O₄, Na₂SO₃各還元剤溶液を用いて、Taコンデンサスクラップからの脱Mn浸出効果を調べ、さらにFeSO₄溶液による脱Mn浸出機構及び反応速度について検討した。

2. Taコンデンサの製造法とスクラップの処理法

Taコンデンサは図1に示す工程で製造されている⁵⁾。Ta粉末を

* 1988年4月20日受理 昭和63年4月 日本鉱業会春季大会にて一部発表

1. 学生会員 東北大学大学院工学研究科
2. 正会員 工博 東北大学助手 選鉱製錬研究所
3. 正会員 工博 東北大学助手 選鉱製錬研究所
4. 正会員 理博 東北大学教授 選鉱製錬研究所

Fig. 1 Production process of Ta capacitor.

Taリード線と共にプレス成形し、真空焼結して多孔性のペレットにする。これを陽極としてリン酸溶液中で電解酸化により Ta_2O_5 皮膜を形成させ、さらに $Mn(NO_3)_2$ 水溶液に含浸し、加熱して MnO_2 電解質層を形成させる。その上にグラファイト層を付して、ついで銀ペーストを塗り、リード線をはんだ付けして素子ができる。

Taコンデンサスクラップには、こぼれ粉末、ワイヤ切断屑、グレーペレット、コンデンサ不良品などの生産工程からのスクラップ及び使用済みコンデンサがある。生産工程でスクラップとなる量は投入原料の約20%と推定されている⁶⁾。

リサイクリング分野においては、生産工程で発生する“自社スクラップ”は超硬合金、プラント用構造材、コンデンサ用リード線などに再利用され、使用後の“市場スクラップ”はほとんど鉱石ルートへの還元となっているのが現状である^{6)~8)}。このように、Ta品位が極めて高い二次資源であるTaコンデンサスクラップを一次資源の加工原料として投入することは決して合理的とは言えない。近年、メタルケースまたは樹脂シールが分離除去されたTaアノードに対して、塩酸脱Mn浸出—アーク炉または電子ビーム融解によるTaの精製⁹⁾及びフッ酸溶解—陰イオン交換分離法による Ta_2O_5 の製造¹⁰⁾という2つのプロセスに関する特許が見られるようになった。しかし、前者では大量の熱エネルギーが必要であり、脱Mn方法も効果的ではない。また、後者では環境保全上に望ましくない多量の高価なHFの使用が問題である。本研究では、使用済みコンデンサを原料に、図2に示す新しいリサイクリングのプロシードを提案し、主として図中の太線で示される脱Mn、脱ケースの湿式処理工程について報告する。

3. 実験方法

3.1 試料

脱Mn浸出実験の試料は、使用済みコンデンサの外装が分離されたTaリード線付きアノード及びそれを-200meshに粉碎したものである。速度論的な立場から行なった $FeSO_4$ 溶液による浸出実験に用いた試料は、直径7mm、長さ13mm程度の円柱形Taアノ

Fig. 2 Flowsheet for the recycling of Ta capacitor scrap.

ードの数個をエポキシ樹脂に埋込み、その一面のみが浸出液に接するように切り出し、研磨、水洗後直ちに実験に供した。

3.2 実験装置及び方法

図3に示したのは、樹脂埋込み試料の浸出反応実験装置である。実験は500mlの $FeSO_4-H_2SO_4$ 溶液を四口セパラブルフラスコに入れ、所定温度に保ち、試料を下向きで回転棒に固定して回転させながら行なった。浸出反応以外で試薬が酸化消費されるのを防ぐため、実験開始前30minならびに実験中も加湿した N_2 ガスをバブリングすることにより溶存酸素の除去を行なった。所定時間ごとに浸出液を採取し、SEIKO SAS760型原子吸光分析装置によりMnを定量してTaアノード試料の単位面積あたりの Mn 溶出量を MnO_2 の溶解速度として算出した。

粉末試料及びTaアノードそのままの浸出の場合は、同じ装置を使用した。回転棒の下に樹脂埋込み試料の代わりに攪拌羽根を付け、所定濃度の浸出剤溶液にそれぞれ約2.5g及び15gの精秤試料を投入して実験を行ない、Mnの浸出率を求めた。

Fig. 3 Schematic diagram of leaching reaction cell.

Fig. 4 Structure of Ta solid-electrolyte capacitor.

4. 実験結果及び考察

4・1 試料のキャラクタリゼーション

ハーメチックシール型Taコンデンサ素子の構造を図4(a)に示す。ディップ型及びチップ型はメタルケースの代わりに樹脂でシールしたもので、Taアノードの構造は同一である。図4(b)はTaアノードの構造を示したSEM写真であり、Taペレット粒子の周りに厚さ1 μm以下の皮膜が形成され、MnO₂がペレットの表面はもとより細孔の隅々までを覆っていることが観察された。さらに、EPMAの線分析及び定量分析の結果から皮膜はTa₂O₅であることを確認した。

表1に本実験に用いた試料の化学組成ならびにマンガンノジュール¹¹⁾、タングステイト¹²⁾の組成の一例を示した。試料Aは表面がライトマゼンタ色のTaアノード単一試料、Bは種々の色のTaアノード混合試料である^{a)}。マンガンノジュールは主にMn、Feの酸化物相と珪酸塩相からなり¹⁴⁾、Taコンデンサと類似な多層構造

Table 1 Chemical composition of Ta capacitor scrap.

	Sample A (ppm)	Sample B (ppm)	Manganese nodule(%) ¹¹⁾	Tantalite ore(%) ¹²⁾
Ta	90.15 (%)	93.14 (%)		39.83
Mn	4.16 (%)	2.89 (%)	19.55	5.91
Nb	715 (ppm)	511 (ppm)		13.20
Fe	465	567	4.97	4.71
Pb	359	279		
Ni	182	142	1.17	
Sn	143	267		4.43
Cu	98	79	0.84	
Co	77	57	0.17	
Na	37	22	1.94	
Al	25	19	1.29	
K	17	16	0.82	
Mg	11	9	1.62	
Ca	—	—	8.26	0.14
Ti	—	—		3.78
Si	—	—		1.45
O	2.18 (%)	2.40 (%)		23.00
Total (%)	96.70	98.63	40.63	96.45

a) Taアノード表面に呈した色はTa₂O₅皮膜の光干渉色であり、皮膜の厚さによって異なる¹³⁾。

を持っているので比較のため示した。また、タングステイトはFe、MeとTa、Nbの複合酸化物であり、Taメタルの部分を除けばTa₂O₅-MnO₂系の組成が類似していると言える。

4・2 浸出反応の熱力学的考察

本実験に用いた還元浸出剤はHCl水溶液及びFeSO₄、H₂O₂、H₂C₂O₄、Na₂SO₃の硫酸水溶液である。これらによるMnO₂の還元反応式ならびに水溶液中のイオンの熱力学データ¹⁵⁾を用いて計算した反応の標準自由エネルギー変化の温度依存性を図5に示す。図5から判断する限り、Na₂SO₃、H₂C₂O₄、H₂O₂及びFeSO₄によるMnO₂の還元浸出は常温においても十分可能である。

図6にMn-H₂O系及びFe-H₂O

Fig. 5 Free energy change of leaching reactions with temperature.

Fig. 6 Potential-pH diagram of the systems Fe-H₂O and Mn-H₂O at 25°C.

系の電位-pH図を示した¹⁶⁾。図中実線で示したのは溶液中のイオンの活量 10^{-6} に対応するMn-H₂O系、点線で示したのは活量 10^{-2} に対応するFe-H₂O系であり、本実験で用いた溶液濃度に近いものである。図より明らかなように、MnO₂の還元溶解のためにはMnO₂/Mn²⁺境界の斜線を越える必要があり、この反応は(1)式で示される。

(1)式の反応に必要な電子の供給をFe³⁺/Fe²⁺系に依存するとすれば、次に示す(2)及び(3)式の反応が実際の浸出反応であると考えられる。

4・3 各種還元剤による脱Mn浸出効果

4・3・1 Taアノードそのものの浸出結果 直径4mm、長さ10mm程度の円柱形使用済Taアノード試料について、各種浸出剤溶液を用いて実験を行ない、得られた浸出曲線を図7に示した。浸出剤濃度は、HClの場合6.0 mol/lであり、その他の場合はそれぞれ0.5 mol/lの還元剤と1.0 mol/lの硫酸酸性溶液である。図7から明らかなように、Na₂SO₃及びH₂O₂溶液による浸出が最も優れ、24 hrでMnの浸出率はそれぞれ91.4%と90.2%であった。H₂C₂O₄及びHCl溶液もわりと優れた効果を示したが、FeSO₄溶液を用いたときの浸出率はあまり良好ではなかった。

Fig. 7 Leaching curves of MnO₂ from Ta capacitor by use of various leaching agents.

(a) Ta-Mα line

(b) X-ray image of Mn

Fig. 8 EPMA images of Ta and Mn in Ta capacitor scrap after leaching. (0.25M H₂O₂-0.1M H₂SO₄, 25°C, 48hr)

Fig. 9 Leaching curves of MnO₂ from Ta capacitor powder by use of various leaching agents. (Temp.: 25°C, ω: 400 rpm)

0.25 mol/l H₂O₂-0.1 mol/l H₂SO₄溶液を用いて、25°Cで48 hr浸出実験を行なった結果、Mnの浸出率は82.3%であった。図8はEPMAで観察した浸出後のTaアノードスクラップ中のTa及びMnの分布を示したものである。Taは浸出に影響されず、MnO₂はTaアノードの表面層より中心部へ向かって面を保ちながら順次に浸出されることが観察された。

4・3・2 Taアノードを粉碎した場合の浸出結果 各種浸出剤溶液によるTaアノード粉末試料からのMn浸出曲線を図9に示す。同図にマンガノジュールからのMn浸出曲線の数例を比較のため示した¹¹⁾¹⁷⁾¹⁸⁾。

HClを用いた場合、浸出反応は3.0 mol/lでは遅く、6.0 mol/lでは顕著になり12 hrで95.4%の浸出率が得られた。FeSO₄溶液を用いた場合は、浸出反応の進行状況がFe²⁺濃度によって異なり、 5.0×10^{-3} mol/lでは時間の経過とともに浸出率は緩やかに増加し、5 hrで98.2%にまでなるが、

Fig. 10 Effect of FeSO₄ and H₂SO₄ concentration on leaching rate of MnO₂ from Ta capacitor.

FeSO_4 濃度を $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ に増やすと、浸出のごく初期で比較的高い浸出率を示したが、その後はさほど増加せず、 $4 \cdot 3 \cdot 1$ の結果と一致した。これはある程度濃い FeSO_4 溶液では $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沈殿生成に基因するものと推察される。 H_2O_2 による浸出は極めて顕著に行なわれ、 $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ H_2O_2 を用いたとき、浸出率は 5 min で 92.8% に達し、4 hr で 98.7% であった。 0.5 mol/l H_2O_2 による浸出では 1 hr で Mn がほぼ完全に浸出された。これは $\text{Fe}(\text{OH})_3$ など反応を阻害する析出物が生成せず、反応が迅速であるものと推定される。また、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 及び Na_2SO_3 溶液による浸出も比較的優れた効果を示した。

これらの結果は、マンガンノジュールの浸出結果と比べ、実験条件が異なるが、浸出曲線の還元剤依存性は類似な傾向を示した。

4・4 硫酸第一鉄溶液による脱Mn浸出反応

4・3 では、各種還元剤溶液による Ta アノードスクラップからの脱Mn浸出効果を調べ、そこで H_2O_2 及び Na_2SO_3 溶液のほかに、安価な FeSO_4 溶液も優れた効果を示すことが明らかとなった。一方、 FeSO_4 を用いた場合、浸出反応に及ぼす FeSO_4 濃度の影響が著しく、その浸出機構及び反応速度をさらに検討する必要があると考えられる。

4・4・1 Ta アノードそのものの浸出 直径 4 mm × 長さ 10 mm 程度の円柱形使用済み Ta アノード試料について、Mn の浸出率に及ぼす FeSO_4 及び H_2SO_4 濃度の影響を調べた。その結果を図 10 に示す。 H_2SO_4 濃度が一定の時、 FeSO_4 濃度の増加に伴い最初は浸出率が增大するが、 FeSO_4 濃度がある程度高くなると浸

Fig. 12 Element distribution curves in the ring.

出率は低下してくる。また、 FeSO_4 濃度が約 0.25 mol/l より低い領域では、浸出率に及ぼす H_2SO_4 濃度の影響がほとんど認められなかった。すなわち、浸出液中の $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}^+]$ の比率が低い場合、浸出率が低下していることが分かる。このことは、(2)式で示した反応が H^+ 消費型であるため、反応の進行に伴い試料内の反応界面において局部的に高 pH になり、 Fe^{3+} 加水分解生成物の沈着による Mn 溶出の抑制によるものと推察される。

図 11 に示したのは、 1.0 mol/l FeSO_4 - 0.1 mol/l H_2SO_4 溶液を用いて、 25°C で 48 hr 浸出した後の試料の EPMA 観察結果である。 MnO_2 は Ta アノードの表面層より中心部へ向かって順次浸出され、脱 Mn の境界で幅約 $100 \mu\text{m}$ のリング状の Fe 濃縮層が見られる

(a), (b)。(c)と(d)はこのリング付近での Mn 及び Fe の分布状態を示した特性 X 線像である。また、EPMA 分析結果に基づいて得られた試料の断面図及びリング付近における各元素分布状態を模式的に図 12 に示した。リングでの濃縮物は Fe^{3+} の加水分解生成物及び Fe, Mn の硫酸塩であると推察される。

4・4・2 樹脂埋込み試料の浸出反応速度

図 13 に浸出反応曲線の数例を示す。図 13 より、いずれの場合も反応初期の約 30 min 及びそれからの約 2 hr までは傾きが異なる 2 段の直線になっていることが分かる。前段は反応析出物の影響がまだ見られず、後段はその影響を受けていると考えられ、本研究ではこれらを前期と後期に分けて検討することにした。なお、反応速度は直線の傾きから求めた。

(i) Fe^{2+} 濃度の影響：反応速度に及ぼす Fe^{2+} 濃

Fig. 11 EPMA images of Mn and Fe in Ta capacitor scrap after leaching. (1.0 M FeSO_4 - $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, 25°C , 48 hr)

Fig. 13 Typical dissolution rate curves for leaching of MnO_2 from Ta capacitor.

Fig. 14 Effect of Fe^{2+} concentration on leaching rate of MnO_2 from Ta capacitor.

Fig. 15 Effect of H^+ concentration on leaching rate of MnO_2 from Ta capacitor.

Fig. 16 Effect of temperature on leaching rate of MnO_2 from Ta capacitor.

度の影響を調べるために、 H_2SO_4 濃度を 0.1 mol/l の一定値に固定し FeSO_4 濃度を変えて実験を行なった。その結果を図14に示す。 Fe^{2+} 濃度は低い領域では、前後期とも浸出速度は Fe^{2+} 濃度の増加に伴い増大し、両対数プロットによる Fe^{2+} 濃度依存性はそれぞれ 0.65 次と 0.45 次の値を示した。一方、比較的高い Fe^{2+} 濃度領域では前、後期の反応速度とも Fe^{2+} 濃度の増加によってわずかに増大し、それぞれ 0.16 と 0.17 次の依存性を示した。

(ii) H^+ 濃度の影響: FeSO_4 濃度を $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ に固定し、 H_2SO_4 濃度を変化させて実験した結果を図15に示す。前期における反応速度は H^+ 濃度によってほとんど変わらず、依存性を持たないと考えられる。後期では H^+ 濃度の増加に伴い反応速度は増大し、 H^+ 濃度に関する依存性は 0.25 次の値が得られた。

(iii) 温度の影響: FeSO_4 濃度を $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 、 H_2SO_4 濃度を 0.1 mol/l に固定して $25 \sim 75^\circ\text{C}$ の範囲で実験を行ない、浸出速度

Fig. 17 Effect of agitation speed on leaching rate of MnO_2 from Ta capacitor.

をアレニウスプロットしたのが図16である。これらの直線の傾きから求められた前、後期の見掛けの活性化エネルギーはそれぞれ 4.6 kJ/mol と 5.1 kJ/mol であって、いずれも拡散律速を示唆している¹⁹⁾。

(iv) 攪拌速度の影響: FeSO_4 及び H_2SO_4 濃度をそれぞれ $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ と 0.1 mol/l に固定し、回転速度を $200 \sim 1000 \text{ rpm}$ の範囲で実験を行なった。図17にその結果を示す。図17に明らかに、回転速度の増大に伴い前、後期の反応速度とも著しく上昇している。回転速度の影響が顕著であることから、総括反応速度が拡散律速であるという推定が妥当なものと理解できる。

4.4.3 浸出反応機構に関する考察 Fe^{2+} イオン溶液を用いた MnO_2 の還元溶解における速度論的研究に関する報告では^{20)~22)}、研究者の実験条件が同一ではなく、また導かれた結論は必ずしも一致していない。本研究では、浸出の前期における反応速度についての考察結果は真嶋らの結果²²⁾と一致しているが、浸出が約 30 min 経過した後の反応速度には H^+ 濃度の影響が認められた。

本研究における反応速度についての考察及び EPMA 分析の結果から、Ta アノード中の MnO_2 層表面近傍の液相境膜内をよこぎる Fe^{2+} イオンの拡散過程が反応前期の律速段階であり、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 及び Fe 、 Mn の硫酸塩などの反応生成物が溶解しながら、Ta ペレット中の気孔内を移動する過程が後期の律速段階であると考えられる。

4.5 鉄イオン溶液によるケース溶解及び脱 Mn 浸出

図4に示されたように、ハーメチックシール型 Ta コンデンサ素子は、Ta アノードが Cu, Zn, Pb, Sn, Ni, Fe などの金属及びその合金で外装されている。素子から外装を分離して Ta アノードを取り出す方法としては、図2に示した熱剥離法、酸溶解法の他に、Al 溶融分離法⁹⁾が報告されている。

本研究では Fe^{3+} 溶液による酸化溶解法を試みた。図18は Fe^{3+} 溶液で処理した前、後の試料を示した写真である。溶解反応は常温ではあまり効果的に行なわれなかったが、液温を 50°C にあげると反応が顕著に進み、特に 0.5 mol/l $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ - 1.0 mol/l HNO_3 溶液が優れ、約 3 hr でケースが完全に溶解して分離された。この際の反応としては次の(4)式が考えられる。

Fig. 18 Photographs of Ta capacitors before and after leaching by use of Fe^{3+} solution.

この反応により生成した Fe^{2+} イオンがさらにTaアノード中の MnO_2 を還元浸出することができ、その効果が確認された。

鉄イオンは黄鉄鉱の坑内排水や^{b)}、鉄鋼業における酸洗い廃液などに多く含まれ、これらの溶液を浸出液として利用することは経済の面にも環境保全の面にも有利である。本実験における Fe イオンの循環利用によるTaコンデンサスクラップのケース溶解及び脱Mnの一貫浸出プロセスはリサイクリング工程の短縮もでき、優れた方法であろう。

5. 結 言

使用済みTaコンデンサスクラップを原料に、還元浸出-塩化精製-アルコキサイド経由する新素材合成という新しいリサイクリングプロセスを提案し、主に試料のキャラクタリゼーションを調べ、Taアノードからの脱Mn浸出反応について検討してきた。その結果を要約すると以下のようなものである。

- 1) TaコンデンサアノードスクラップはTaが90%以上含まれ、固体電解質としての MnO_2 が4~7%混入しているだけの高品質Ta二次資源であり、その発生量も多く、再利用すべきである。
- 2) Taアノードスクラップそのものの浸出においては、 MnO_2 が試料の表面層より中心部へ向かって境界面を保ちながら順次浸出されることが観察された。この場合、 H_2O_2 及び Na_2SO_3 溶液は最も優れた脱Mn効果を示し、25℃、24hrでそれぞれ91.4%と90.2%の浸出率が得られた。
- 3) 粉末試料の脱Mn浸出反応の方が迅速であって、特に H_2O_2 溶液が優れ、 MnO_2 が短時間でほぼ完全に浸出された。安価な FeSO_4 溶液も十分な効果を示し、4hrで98.2%の浸出率が得られ、浸出後の試料のMn含有率が200 ppm以下であった。

b) 例えば、棚原鉱業所の坑内排水中の Fe^{2+} 濃度は0.04~0.11 mol/L、pH値は2.0~2.3程度である²³⁾。

4) FeSO_4 - H_2SO_4 溶液による浸出反応は2段階で進み、反応速度は前期では $[\text{Fe}^{2+}]^{0.65}$ 、 $[\text{H}^+]^0$ に比例し、後期では $[\text{Fe}^{2+}]^{0.45}$ 、 $[\text{H}^+]^{0.25}$ の依存性を示した。活性化エネルギーは前期では4.6 kJ/mol、後期では5.1 kJ/molの値を得た。

5) 反応速度についての考察及びEPMAの分析結果から、前期では MnO_2 層表面近傍の液相境膜内をよこぎる Fe^{2+} の拡散、後期では $\text{Fe}(\text{OH})_3$ などの反応生成物が溶解しながらTaペレット中の気孔内を移動する過程が律速段階であると推察される。

6) ケース付Taコンデンサスクラップに対して、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ による酸化-還元の一貫浸出プロセスでTa品位を高めることができた。

参 考 文 献

- 1) 佐藤・南條：資源処理技術，34 [104]，36~46，(1987)
- 2) 南條・三村・佐藤：昭和62年度日鉱秋季大会資料，[S] 9~12，(1987)
- 3) 韋悦周：秋田大学鉱山学研究所昭和61年度修士論文
- 4) (株)ホーム・アド出版事業部：金属時評，No. 1333，166，(1988)
- 5) 衣川：コンデンサ，163~164，(1975)，日刊工業新聞社
- 6) 西元：BOUNDARY，4 [1]，50~51，(1988)
- 7) 井上・入戸：工業レアメタル，65，68~69，(1978)
- 8) (株)ホーム・アド出版事業部：金属時評，No. 1328，56~60，(1988)
- 9) Ger. Offen. Patent，2133014，(1973)；Ger. (East) Patent，135981，(1979)；Rom. Patent，87542，(1985)
- 10) U. S. Patent，4446115，(1984)
- 11) 藤井・溝田・河野：山口大学工学部研究報告，35 [1]，43~50，(1984)
- 12) 平石：日本鉱業会誌，84 [963]，356，(1968)。
- 13) 三島他：タンタル・ニオブ，89~90，(1975)，新金属協会
- 14) D.W. Fuerstenau，A.P. Herring & M. Hoover：Trans. Soc. Min. Engers. AIME，254，205~211，(1973)
- 15) D.D. Wagman et al.：J. Phys. Chem. Ref. Data，11，Suppl. 2，(1982)
- 16) M. Pourbaix：Atlas D'Equilibres Electrochimiques，Gauthier-Villars，290，313 (1963)
- 17) 酒井・石先・千田・下飯坂：日本鉱業会誌，100 [1152]，91~96，(1984)
- 18) 村山・伊勢・一條：公害資源研究所集報，14 [2]，17~24，(1984)
- 19) 矢沢・江口：湿式製錬と廃水処理，45，(1975)，共立出版
- 20) D.F.A. Koch & A. Walkley：Proc. Intern. Symp. on the Reactivity of Solids，Madrid，453，(1956)
- 21) R.J. Cornelius & J.T. Woodcock：Proc. Aust. Inst. Min. Met.，185，65~109，(1958)
- 22) 真嶋・栗倉・佐々木・寺西：日本鉱業会誌，97 [1118]，267~271，(1981)
- 23) 用水廃水便覧編集委員会編：用水廃水便覧，1053，(1973)，丸善出版