

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 30 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14190

研究課題名(和文) 超硬工具の新規リサイクルプロセスの実現に向けた高温塩化反応に関する基礎的研究

研究課題名(英文) Fundamental study on high-temperature chlorination reaction for the development of a novel process for recycling cemented carbide scrap

研究代表者

谷ノ内 勇樹 (Taninouchi, Yu-ki)

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号：40644521

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：超硬工具スクラップ中のタングステン塩化物やオキシクロライドとして効率的に揮発分離することが可能な反応条件を調査するため、熱力学的解析と基礎的実験を行った。その結果、適切な酸素分圧下において、塩素ガスあるいは塩化鉄(III)などの金属塩化物を反応させれば、研削スラッジやその焙焼物中のタングステンを900K程度の温度域において塩化揮発できることが分かった。高温塩化反応を利用することによって、環境調和性や元素分離精製能に優れたリサイクルプロセスが実現できる可能性が示された。

研究成果の概要(英文)：Thermodynamic analyses and fundamental experiments were performed to investigate suitable reaction conditions for the separation of tungsten from cemented carbide scrap as chloride and/or oxychloride vapors. It was found that tungsten in grinding sludge and its roasted product could be volatilized as chlorides and/or oxychlorides by reacting with chlorine gas or metal chlorides, such as iron trichloride, under a suitable oxygen partial pressure at around 900 K. High-temperature chlorination reaction has the potential to be utilized in the development of a novel recycling process with small environmental burden and high refining capacity.

研究分野：材料工学

キーワード：タングステン コバルト 塩化反応 超硬工具 リサイクル

1. 研究開始当初の背景

世界有数の工業国である日本では、金属の切削加工に不可欠な超硬工具が多量に生産・消費されている。超硬工具の素材としては、コバルト(Co)をバインダーとして炭化タングステン(WC)を焼結した材料(超硬合金)が主に採用されている(図1)。超硬合金の代表的な組成はWC - 3~25 mass% Coであり、用途によっては炭化チタン(TiC)、炭化タンタル(TaC)、炭化ニオブ(NbC)などの添加成分が微量に含まれている。超硬工具は、タングステン(W)やコバルト(Co)といったレアメタルの塊であるといえる。

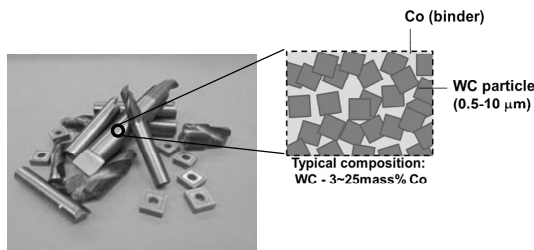


図1 超硬工具およびその素材となる合金の模式図。一般的に、WC-Co系超硬合金が素材として使用されている。

現在、超硬合金の主成分であるWの資源供給は、レアアースと同様に中国に一極集中しており(図2)[1]、日本も中国からの一次原料の輸入に依存して超硬工具を生産している。近年、中国をはじめとする資源産出国では、資源ナショナリズムが高まっている。Wは、多種多様なレアメタルの中でも、突発的な供給障害や価格高騰が最も危惧される鉱種の一つとなっている。

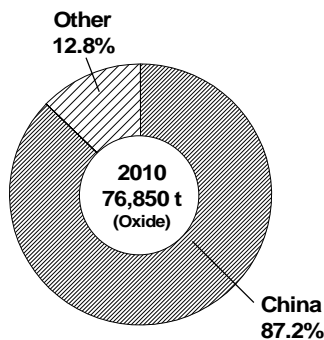


図2 タングステンの資源供給[1]。レアアースと同様に、天然資源の供給は中国に一極集中している。

超硬合金においてバインダーの役割を担っているCoは、政情が不安定なコンゴ民主共和国が鉱石の主産国であり(図3)[1]、政治的な理由によって資源供給に障害が生じる可能性を有している。また、Coは銅(Cu)やニッケル(Ni)の副産物として生産されるため急激な増産が困難な鉱種である。

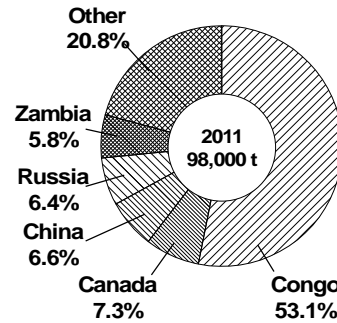


図3 コバルトの資源供給[1]。政情が不安定なコンゴ民主共和国が鉱石の主産国。コバルトは、主に銅やニッケルの副産物として生産される。

以上の状況を踏まえると、国内で多量に発生する超硬工具の研削スラッジや使用済み製品(以下、超硬合金スクラップと呼称)のリサイクルによって、WやCoといったレアメタル資源を国内で循環させることが、日本の産業競争力の維持や安全保障にとって非常に重要であるといえる。

超硬合金スクラップの主なりサイクル法としては、乾式プロセスである亜鉛法(溶融亜鉛中への浸漬を利用した脆化・粉砕)と湿式プロセスを主体とする化学処理法(酸化焙焼やアルカリ浸出の後、イオン交換法などの湿式プロセスによって濃縮・分離)が挙げられる(図4)[2-5]。亜鉛法は、プロセスコストが低く、環境調和性が高いという特徴があるが、スクラップ中の各成分が分離精製されず付加価値の低い状態へのリサイクルとなる。一方、化学処理法では、タングステンやコバルトをそれぞれ高度に分離精製できるが、複雑な処理工程や多量に排出される有害廃液などが課題となる。環境規制が厳しい上、エネルギーコストの高い国内では、現行リサイクル法の実施には不利な点が多い。そのためスクラップの多くは国外に流出し、国内におけるリサイクル率は未だ低い水準にある。

2. 研究の目的

WとCoの国内資源循環を促進するためには、超硬合金スクラップに関して、元素分離精製能と環境調和性に優れた新規リサイクルプロセスの実現が必要と考えられる。

Wは高融点金属である。しかしながら、その塩化物(WCl₆)やオキシクロライド(WO₃Cl₂)の一部は揮発性が高いことが知られる。一般的に、揮発分離・蒸留といった気相を介した分離操作は、化学種間の分離精製能に優れていることが知られている。そこで本研究では、Wの塩化揮発を利用する高効率リサイクルプロセスの開発を目指した。高温塩化反応を利用するリサイクルプロセスは、図4に示すように、亜鉛法に対しては個々のレアメタルを

高純度化し分離精製できる点で、化学処理法に対しては有害廃液の排出が最低限となり環境調和性が高い点で、それぞれ優位性を有すると予想される。

本研究では、具体的には、超硬工具の研削スラッジおよびその焙焼物をリサイクル対象として設定し、スクラップ中の W を塩化物やオキシクロライドとして塩化揮発し、Co などの他成分から効率的に分離・回収することが可能な反応条件を探索した。

図 4 一般的なリサイクルプロセスと本研究で開発を目指した塩化揮発を利用する新プロセスの比較。亜鉛法に対しては元素分離精製の点で、化学処理法に対しては環境調和性の点で優位となる可能性を有する。

	塩化揮発を利用する新プロセス	一般的なリサイクルプロセス	
		亜鉛法	化学処理法
WとCoの分離精製	()	×	(分離不可)
環境調和	()		(有害廃液)
特徴	超高融点元素であるWを優先的に塩化揮発。塩化物やオキシ塩化物の蒸気圧差を利用してWとCoを高度に分離精製。環境負荷の高い有害廃液の発生を抑えることができる。本研究では、適切な高温塩化反応の条件を調査。	溶融亜鉛と反応させた後、亜鉛を揮発除去。粉碎によりWCとCoの混合物を回収。WとCoの分離精製能や不純物制御能は無いが、プロセスコストと環境負荷が低い。	焙焼後、アルカリ浸出(NaNO ₃ を用いた溶融塩溶解法も近年開発されている)。イオン交換などの各種湿式手法によりWとCoを分離精製。処理工程の複雑さや有害廃液の発生が課題。

3. 研究の方法

研削スラッジやその焙焼物といったスクラップ中では、W は炭化物や酸化物として、Co は金属や酸化物として存在する。そこで、塩素分圧と酸素分圧を変数として安定化学種を示す化学ポテンシャル図などを作成することによって、スクラップ中の W を塩化物やオキシクロライドとして塩化揮発することが可能な反応温度や塩素・酸素分圧を調査した。また、反応場を適切な塩素・酸素分圧に制御するための塩化剤や酸化剤を探索・検討した。さらに、熱力学的解析で得られた知見に基づき、W の優先揮発に関する基礎的な実証実験を行った。

4. 研究成果

ポテンシャル状態図などを用いた熱力学的解析によって、適切な塩素・酸素分圧下では、スクラップ中の W をオキシクロライドや塩化物へと変換し、Co に対して優先的に揮発できることが示された。一例として、900 K

におけるポテンシャル状態図を図5に示す[6]。W については、塩化物やオキシクロライドのガス種の安定領域が広く存在する。Cl₂ ガス(0.1~1 atm 程度の塩素分圧を想定)を塩化剤として使用することを考えると、反応ガス中の酸素分圧が十分に下げれば(おおよそ 10⁻² atm 以下)、炭化物や酸化物として存在している W をオキシクロライドや塩化物に効率良く変換し揮発分離できると考えられる。この際、スクラップ中に金属や酸化物として存在している Co については、塩化物に変換されるが、揮発性が低いため(900 K における蒸気圧は 5×10⁻⁴ atm)、W の揮発物から容易に分離できると予想される。また、図5に示すようなポテンシャル図を用いた解析によって、塩化剤として利用できる金属塩化物も明らかとなった。例えば、炭素が共存する還元雰囲気において塩化剤として FeCl₃ を用いれば、原理的にはスクラップ中の W を塩化揮発できる。また、WCl₅ や WCl₆ なども塩化剤として有望であることが示された。

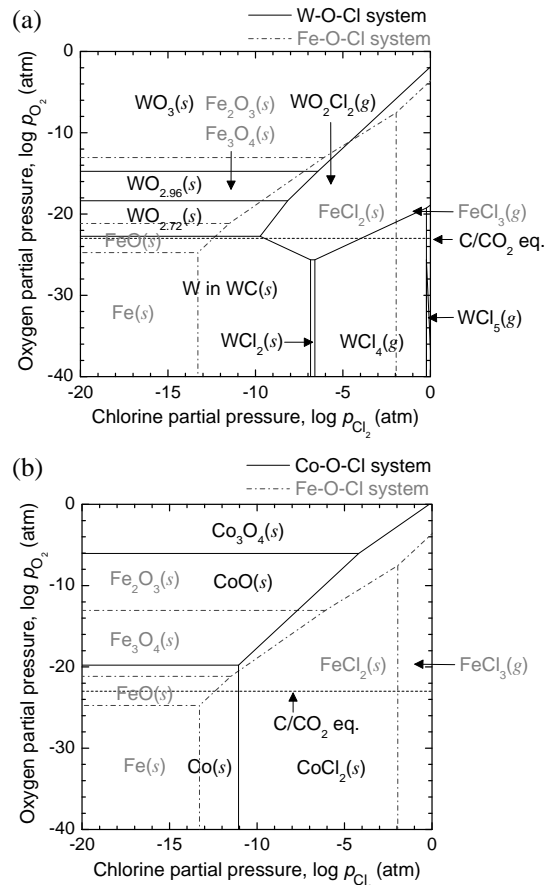


図5 900 K において描いた(a) W-O-Cl 系ポテンシャル状態図と(b) Co-O-Cl 系ポテンシャル状態図[6]。W-O-Cl 系については、化学種が気体の場合、分圧を 0.1 atm として、金属 W の安定領域は、炭素と共存している WC 中の W の活量を仮定して計算した。図中には Fe-O-Cl 系ポテンシャル状態図と C/CO₂ 平衡によって決まる酸素分圧も併記。

FeCl₃ を塩化剤とする高温塩化反応の有用性を、基礎的な実験によって確かめた。WC と Co の混合粉末や実際の研削スラッジを試料とし、炭素共存下での FeCl₃ との反応実験を 900 K 程度の温度域で行った。その結果、W と Co の分離回収率の向上や揮発種の同定などの課題が残ったものの、W を優先的に塩化揮発できることが示された。

高温塩化反応による W の優先的な揮発を利用したリサイクルプロセスは、切削スラッジやその焙焼物の処理法として有用であると判断された。今後は、W と Co をより効率良く分離回収できる反応条件や実験装置の確立、実験による揮発種の同定、オキシクロライドの安定性に関するより詳細な検討などが必要と考えられる。

< 引用文献 >

- [1] U. S. Geological Survey, Mineral commodity summaries 2013 (2013).
- [2] S. N. Bhosale, S. Mookherjee, R. M. Pardeshi: "Current Practices in Tungsten Extraction and Recovery", High Temp. Mater. Processes, 9(2-4) (1990) 147-162.
- [3] 原田幸明, 中村崇 監修: "レアメタルの代替材料とリサイクル", シーエムシー出版, (2008).
- [4] 野瀬勝弘, 岡部徹: "タングステンのリサイクル技術", 金属, 81(11) (2012) 908-915.
- [5] 石田友幸, 板倉剛, 森口秀樹, 池ヶ谷明彦: "超硬スクラップのリサイクル技術と超硬工具のタングステン使用量削減技術の開発", SEI テクニカルレビュー, 181 (2012) 33-39.
- [6] I. Barin: "Thermochemical Data of Pure Substances, 3rd edition", VCH Publishers, Inc., (1995).

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計1件)

谷ノ内勇樹:

“化学ポテンシャル図を利用したレアメタルのリサイクルプロセス開発”

平成 27 年資源・素材関係学協会合同秋季大会, 2015 年 9 月 8 日, 愛媛大学.

6 . 研究組織

(1)研究代表者

谷ノ内 勇樹 (TANINOUCHI Yu-ki)

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号: 40644521