

令和 6 年 5 月 31 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01682

研究課題名（和文）アルカリパイロメタラジーによるリサイクル技術へ向けた溶融炭酸塩中の物理化学の解明

研究課題名（英文）Elucidation of Physical Chemistry in Molten Carbonates for Recycling Technology Using Alkaline Pyrometallurgy

研究代表者

安田 幸司（Yasuda, Kouji）

京都大学・工学研究科・特定准教授

研究者番号：20533665

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、超硬工具の成分元素ならびに酸化剤として利用する元素について、炭酸溶融塩中における酸化/還元ならびに酸/塩基の反応の物理化学過程を解明し、タングステンの新リサイクルプロセスの構築へとつなげることを目的とした研究を行った。タングステンの還元剤の候補となる金属イオンについて溶解度や拡散係数、ならびに酸化還元電位の測定を行い、各種超硬工具スクラップの酸化溶出試験もあわせて行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られた炭酸溶融塩の物理化学の学術的基礎データをベースとすれば、溶融炭酸塩を用いた手法が高速かつ高分離能のリサイクルプロセスとして発展可能であることが期待される。さらに、物理化学データは、タングステンのリサイクルプロセスだけでなく、燃料電池や分析化学分野への基礎データとしても利用可能であり、学術的な発展へと寄与する。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study was to elucidate the physicochemical processes of oxidation/reduction and acid/base reactions in carbonate molten salts for the constituent elements of cemented carbide tools and elements to be used as oxidants, and to develop a new recycling process for tungsten. Solubility, diffusion coefficient, and redox potential of metal ions candidate for tungsten reductants were measured, and oxidative dissolution tests of various cemented carbide tool scraps were also conducted.

研究分野：金属製錬

キーワード：炭酸塩 溶融塩 物理化学 銅 鉄 スズ コバルト

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

日本のタングステン需要の大部分がタングステンカーバイド-コバルト(WC-Co)を用いた超硬工具である。超硬工具は自動車用鋼板の加工に必須な材料であり、日本の基幹産業である自動車製造業を裏から支えるキーマテリアルである。しかし、一ヶ国に依存する供給体制はリスクが高く、資源国の輸出規制が起ると供給障害が起り、日本国内の自動車産業や関連産業が滞る大きな危険性がある。そのため、使用済スクラップからのタングステンリサイクルを推し進め、国内での資源循環を図ることが、資源セキュリティ上きわめて重要である。

超硬工具である WC-Co には、ハードスクラップと呼ばれる大型スクラップと、ソフトスクラップと呼ばれる粉末スクラップの 2 種類がある。既存の主なリサイクル法には、酸化焙焼法と溶融硝酸塩法の 2 種類があるが、大型スクラップと粉末スクラップの両方に適したリサイクル手法は存在しない。

### 2. 研究の目的

本申請者はこれまでに、大型と粉末の両方のスクラップが処理できる超硬工具からの新リサイクル法として、アルカリパイロメタラジーを利用した「溶融炭酸塩法」(図 1) を提唱して研究を行ってきた。本手法では、酸化媒体である炭酸溶融塩へ、酸化剤として用いる金属酸化物  $MO_x$  を添加することで、超硬工具中のタングステン成分を酸化溶出させる。同時に、溶融塩へ  $O_2$  ガスをバブリングすることで、酸化剤を再生させる。得られた塩は水に浸出することで、 $Na_2WO_4$  溶液として回収される。

本研究では、上記タングステンのリサイクル法の構築を目指し、超硬工具の成分元素ならびには酸化剤として利用する元素については、炭酸溶融塩中における酸化/還元ならびに酸/塩基の反応の物理化学過程の解明を行った。具体的には、酸化還元電位、金属イオンの拡散係数、金属イオンの溶解度、ならびに溶融塩の密度を測定した。

### 3. 研究の方法

#### (1) 金属酸化物の溶解度測定

900℃ の Ar-600 ppm  $CO_2$  雰囲気下もしくは Ar-6000 ppm  $CO_2$  雰囲気下において、溶融  $Na_2CO_3$  中への  $Cu_2O$  の溶解度測定を行った。金属 Cu と 1.0 mol% もしくは 5.0 mol% の  $Cu_2O$  を添加した  $Na_2CO_3$  を 24 時間保持して急冷し、Cu 濃度の小さい白色相ならびに Cu 濃度の大きい赤褐色相の二相が確認されたため、ICP-AES 分析により白色相中の Cu の溶解度を分析した。同様の測定を FeO、SnO、CoO についても行った。

#### (2) 参照極の構築

参照極として Ni/NiO 混合粉末(Ni:NiO = 3:1 (mol 比))を YSZ 保護管内に充填し、Ni リード線を挿入した構造の電極(以降、Ni/NiO 参照極と呼ぶ)を用いた。参照極 3 本を浴へ浸漬した際の参照極間の電位差を測定することにより、参照極の安定性ならびに時間安定性を評価した。また、反応管内の  $O_2$  分圧を変化させ、Au 電極が示す  $O_2/O^{2-}$  平衡電位の  $O_2$  分圧依存性を測定することで、参照極の指示電位の妥当性を評価した。この測定では、 $O_2$  を含むガスが Ni/NiO 粉末と触れない二重管構造の参照極を用いた。

#### (3) 酸化剤の酸化還元電位、拡散係数、活量係数の測定

900℃ の Ar-600 ppm  $CO_2$  雰囲気下において、 $Cu_2O$  飽和  $Na_2CO_3$  浴中で、作用極に Cu 電極、対極に Au 電極、参照極には (2) で構築した Ni/NiO 電極を用いて、浸漬電位測定、サイクリックボルタンメトリーならびに定電位電解を行った。上記溶融塩の密度は、最大泡圧法によって測定した。

#### (4) 超硬工具中のタングステンの酸化溶出

900℃ に保持した縦型電気炉内に保持したアルミナるつぼ(容量 450 mL)に、約 130 g の  $Na_2CO_3$  と約 26 g の  $Cu_2O$  を混合して充填し、Ar-600 ppm  $CO_2$  雰囲気下において溶融した。るつぼ底部に超硬チップ(皮膜無し、約 6.8 g)を静置した状態で反応させた。回転攪拌の実験ではるつぼ内に衝撃負荷用のジルコニアボールも加え、反応管上部のポートから差し込んだ銅管に超硬チップ

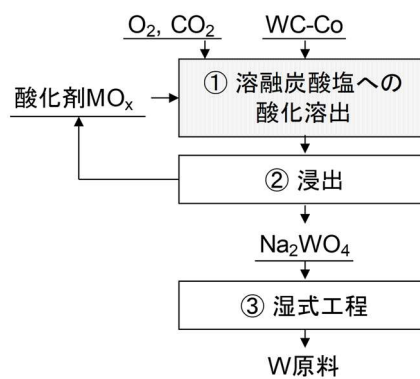


図 1 本研究で検討するリサイクル法のプロセスフロー図

を巻き付けた(図2)うえで、回転攪拌装置(100 rpm、5秒で反転)により銅管を回転させることで、副反応として析出する金属 Cu の剥離ならびに浴中のイオンの攪拌の促進を行った。酸化溶出反応の進行具合については、超硬チップの重量減少率により評価した。

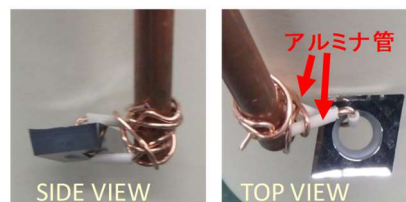


図2 回転攪拌実験での超硬チップ

#### 4. 研究成果

##### (1) 金属酸化物の溶解度測定

Cu<sub>2</sub>O 濃度が 5.0 mol%、1.0 mol%のいずれの試料についても、粉末 XRD 回折で白色相から Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> のみ、赤褐色相からは Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> に加えて Cu<sub>2</sub>O が同定された。ICP-AES 分析により白色相中の Cu の溶解度を分析したところ、多少のばらつきはあるものの、仕込みの Cu<sub>2</sub>O 濃度によらず 0.2 mass% 程度の値であった。値のばらつきは、白色相の塩のサンプリング時に Cu 濃度の高い赤褐色相が混入したことが考えられる。したがって、最も Cu 濃度の小さい 0.168 mass% を Cu の溶解度として決定した。この値は、Cu<sub>2</sub>O に換算すると 0.189 mass% (0.140 mol %) に相当する。同様の測定を、CO<sub>2</sub> 分圧 6000 ppm でも実施した。

FeO ならびに CoO の溶解度については、0.01 mass%未満と小さな値であった。SnO については、XRD パターンで Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub> のピークが確認され、Sn(II)イオンが Sn(0)と Sn(IV)に不均化反応を起こすことが明らかとなった。

##### (2) 参照極の構築

ブランク浴中における 2 本の参照極間の電位差は、安定するまでに浸漬から 24 時間程度の時間を要したが、以後は±10 mV 以内と高い再現性を示した。また、24 時間後に浸漬した別の参照極との電位差も±10 mV 以内であった。以降、少なくとも 57 時間後までの 33 時間については電位が安定であることが明らかとなったことから、経時変化が小さく、高い安定性を有することも確認された。

Au 電極の電位の O<sub>2</sub> 分圧依存性について、浴の攪拌のない Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 浴での測定では O<sub>2</sub> 分圧に対する傾きは妥当であったものの、Ni/NiO の平衡酸素分圧から求められる理論値よりも 50–100 mV 小さな電位を示した。作用極と参照極の近傍における O<sup>2-</sup>イオンの濃度差が要因と考え、Cu<sub>2</sub>O 飽和浴での測定では浴の攪拌を行った。の結果、 $5 \times 10^{-3}$ – $2 \times 10^{-2}$  atm の低 O<sub>2</sub> 分圧領域で、Au 電極が示す O<sub>2</sub>/O<sup>2-</sup>平衡電位は理論値と良い一致を示し、参照極の指示電位の妥当性が確認された。高 O<sub>2</sub> 分圧領域で予想と異なる値を示したのは、Cu<sub>2</sub>O(s)/CuO(s)の平衡 O<sub>2</sub> 分圧が  $1.41 \times 10^{-2}$  atm であることを踏まえると、1 価の Cu(I)イオンが酸化されて 2 価の Cu(II)イオンとなったためと予想される。

以上の結果より、Ni/NiO 電極は、該当 CO<sub>2</sub> 分圧下における Ni/NiO 平衡酸素分圧を 33 時間以上の間で安定して示す参照極であることが示された。

##### (3) 酸化剤の酸化還元電位、拡散係数、活量係数の測定

900 °C の Ar–600 ppm CO<sub>2</sub> 雰囲気下において、Cu<sub>2</sub>O 飽和 Na<sub>2</sub>CO 浴中で Cu 電極の浸漬電位は 0.23 V (vs. Ni/NiO)であった。同 CO<sub>2</sub> 分圧における O<sub>2</sub>(g, 1 atm)/O<sup>2-</sup>の電位は 0.70 V (vs. Ni/NiO)であり、その電位差 0.47 V と Cu<sub>2</sub>O(l)の標準生成ギブズエネルギー  $G_f^\circ(\text{Cu}_2\text{O}(l)) = -68.782 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、ならびに(1)で求めた溶解度 0.140 mol%から、Cu<sub>2</sub>O(l)の活量係数  $\gamma_{\text{Cu}_2\text{O}(l)} = 75$  が導出された。

最大泡圧法によって 900°C の Cu<sub>2</sub>O 飽和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶融塩の密度を測定した結果、純 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の密度の不確かさの範囲内に入ることが分かった。よって、同混合塩の密度として、純 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の値 (900 °C で  $1.953 \text{ g cm}^{-3}$ )を代用しても大きな誤差が生じないことがわかった。

Cu<sub>2</sub>O 飽和浴中でのサイクリックボルタンメトリーでは、Cu 電極の浸漬電位である 0.2 V (vs. Ni/NiO)前後に酸化還元電流ピーク対が確認され、0 V と -0.1 V (vs. Ni/NiO)での定電位電解からは、還元反応は Cu の電析反応であると確認された。さらに、種々の電位走査速度でのサイクリックボルタンメトリーでは、Cu の電析反応は電荷移動過程が律速過程となる非可逆反応であることが明らかとなった。また、電流密度を操作速度の平方根に対してプロットした直線の傾きから、Cu(I)イオンの拡散係数は  $5.52 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  と導出された。

##### (4) 超硬工具中のタンゲステンの酸化溶出

溶融塩の底部に超硬チップを 2.5 時間~10 時間静置させて、酸化溶出の時間依存性を調べた。図 3 に示すようにチップの表面に副生した金属 Cu (以降、Cu シェルと呼ぶ)が析出していた。チップと金属 Cu との間には空洞が存在することも確認された。反応時間とともに、チップの厚みの減少が見られたが、Cu シェルについてはサイズが増大する様子が見られた。重量減少率は時間に対してほぼ比例することが確認され、傾きからチップの反応速度を見積もった。この反応速度の値は、チップやるつぼの大小には依存しなかった。

回転攪拌の実験においては、このような Cu シェルがチップ表面に残留する様子は見られず、衝撃を与えることでの剥離が容易であることが確認された(図 4)。重量減少率から求まる反応

速度は、静置状態の 1.7 倍であった。Cu シェルが剥離除去されることで、チップ表面近傍におけるイオン拡散が促進されたためと考えられる。

種々のスクラップに対する試験も実施した。表面にコーティングの施されたチップは、静置状態では酸化溶出反応はほぼ進行しなかった。金属腐食の原理を踏まえると、回転攪拌などで衝撃を与えることでコーティング層へヒビを入れる方策により、酸化溶解が可能になると期待される。他に、ドリル刃、焼結体ロッド、焼結体の処理を行ったところ、粉末から構成されて表面積の大きなソフトスクラップ(焼結体ロッドと焼結体)は完全に溶解した。一方で、ドリル刃の反応速度は、静置チップの7分の1程度であった。

最後に、Cu シェルの除去と Cu(I)イオンへの再生を目的として、静置状態のアルミナるつぼ内へ O<sub>2</sub> ガスのバブリングを行った。結果として、反応後の塩は Cu<sub>2</sub>O の示す赤褐色ではなく、CuO の有する灰色を呈していた。回収された塩は頑丈であり、強度も今までの実験とは異なっていた。(2) の結果を踏まえると、この O<sub>2</sub> 分圧では1価の Cu(I)イオンではなく2価の Cu(II)イオンが安定で、O<sub>2</sub> バブリングでは Cu(II)イオンが生成したと予想される。チップの重量減少率は、O<sub>2</sub> ガスバブリングがほぼ無いときと同様であったが、実験終了後のバブリング管が破損していたことから、溶融塩表面のみに O<sub>2</sub> ガスが供給されて Cu(I)イオンが Cu(II)イオンへ酸化され、Cu シェルとは触れることがなかったために除去には効果がなかったことが予想される。Cu シェルの除去と Cu(I)イオンへの再生を効果的に行うためには、O<sub>2</sub> 分圧を  $1.41 \times 10^{-2}$  atm よりも低くした状態で供給する必要があると考えられる。



図3 静置で2.5時間の反応後の超硬チップ



図4 回転攪拌で1.25時間の反応後の超硬チップ

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yasuda Kouji, Suzuki Kohei, Uehata Ryotaro, Hagiwara Rika	4. 巻 9
2. 論文標題 Oxidative Dissolution of Cemented Tungsten Carbides in Molten Sodium Carbonate by Addition of Copper(I) Oxide as Oxidizing Agent for Tungsten Recycling	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Sustainable Metallurgy	6. 最初と最後の頁 1390 ~ 1398
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s40831-023-00737-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 中村知史、安田幸司、宇田哲也
2. 発表標題 熔融Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 中におけるNi/NiO参照極の性能評価
3. 学会等名 2022年度第3回関西電気化学研究会[ポスター発表]、オンライン開催、令和4年12月10日
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kouji Yasuda, Kohei Suzuki, Ryotaro Uehata and Rika Hagiwara
2. 発表標題 Oxidative Dissolution of Cemented Tungsten Carbides in Molten Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> by Addition of Cu <sub>2</sub> O as Oxidizing Agent
3. 学会等名 11th KIFEE International Symposium on Environment, Energy and Materials, Tendo, Japan, 3-5 March, 2024. (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	竹田 修 (Takeda Osamu) (60447141)	東北大学・工学研究科・准教授  (11301)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	國友 美信  (Kunitomo Yoshinobu)	京都大学・工学研究科・研究員（非常勤）  (14301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関