

# タングステン系使用済触媒からタングステンの回収

## Recovery of W.(Tungsten Oxide) from Spent Catalyst

山内 晃 吉\*

Kokichi Yamauchi

### 1. はじめに

日清鋼業株式会社レアメタル工場は加古川市尾上町池田に位置し、昭和59年2月に工場が完成し、現在に至っている。

タングステン系触媒は重油精製、水素化分解等の有機合成の他に燃焼排ガス中の脱Nox用の一成分としてWO<sub>3</sub>が有効とされ、火力発電所等で使用されている。

新しい触媒と交換された使用済触媒より有価金属を回収することは資源の少ない我国にとって資源の利用と言う点で極めて重要なことである。

当社は之等タングステン系使用済触媒より効率的にタングステンを回収する目的で工場を建設し、操業を行っているのでその概要を報告する。

### 2. 使用済触媒

タングステン系触媒はその製造業者によって形状、粒度、W含有及び担体組成に差異があり、又その使用方法によっても含油量、S、N、等が可成りの中で変動し、代表的な品位を知るためには分析試料の適正なサンプリングを行うことが特に重要である。使用済触媒よりWを抽出回収するという目的からみた場合Wと他の金属とでは挙動が異って来ることが予想される。従ってWの他にNi、P、As、S、N、SiO<sub>2</sub>等の含有量を前以って分析して居き抽出方法を誤らない様にする事が大切である。

現在日本で使用されているタングステン触媒の量は明確な数字は不明であるが、恐らく500 T/年程度と予想され、当社工場の原料としては不足するため、現在では商社を通してアメリカ、オーストラリア等よりも使用済触媒を手当している。

タングステン系使用済触媒の代表的分析例は表1の如くである。

表1 Typical example of chemical analysis of spent catalyzer.

Content (wt %)						
W	Ni	V	P	Si	S	N
16.00	7.0	0.2	0.1	45.8	2.0	0.3

### 3. 使用済触媒よりタングステンの回収

各種含W原料よりタングステンを分解抽出する方法としては酸浸出法、ソーダ焙焼法、常圧ソーダ抽出法、高圧ソーダ抽出法等があるが、当社で之等抽出法を比較検討試験した結果、タングステン触媒の担体は概ねSiO<sub>2</sub>でこのSiO<sub>2</sub>とWの分離抽出が抽出行程の最大ポイントであり、タングステン製品の品質、タングステン実収率より、高圧ソーダ抽出法を適用することに決定した。

### 4. S.S (Synthetic Scheelite) の製造

#### 4.1 脱硫焙焼

当初はタングステン使用済触媒を焙焼することなくボールミルで湿式粉碎後、オートクレーブでソーダ抽出を行ったが、触媒中にSが含有されて居り、又オイル分が若干含まれている原料があるため、タングステン製品中のS含有量及び抽出行程中渋過に問題が生じ、更に触媒中のタングステンの形態を完全な酸化物とするため先ず脱硫焙焼処理を行っている。

脱硫焙焼は原料を給鉱ホッパーに投入し、スクリーフィーダー(可変型)で定量ロータリーキルンに給鉱し焙焼する。原料触媒中にオイルが含まれている場合は自燃し、キルン内温度は750~800°Cにコントロールしている。

焙焼された原料は篩でセラミックボールを除去し容器に受ける。

燃焼ガスはダストチャンバーを経て脱硫洗浄装置に入り、PH自動コントロールに依るNaOHでSoxを吸着し曝気槽を経て中和沈でん槽へ導入する。

\* 日清鋼業(株)レアメタル工場工場長

〒675 加古川市尾上町池田2184

排気煙突にSOx ガス自動測定装置を設置しSOx排出規制値を遵守している。

4.2 湿式抽出

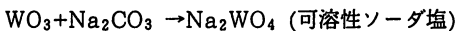
(1) 粉砕

焙焼済原料はボールミルで湿式粉砕する。粉砕方式はパルプ濃度及びWO<sub>3</sub>濃度の保持、並に原料の品質がロットに依って異なる事が多いのでバッチ操業としミルの給水は汙過機の洗浄水を使用している。過粉砕になると汙過行程で問題が生ずるので-100メッシュ程度で粉砕を終了している。

(2) 抽出

粉砕済原料パルプはポンプで定量をオートクレーブに投入する。当社のオートクレーブは品質の異なるロットを処理する事が多いのでバッチ方式で有効容量は4m<sup>3</sup>である。

ソーダは主としてNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(ソーダ灰)であるが原料によってはNaOH(苛性ソーダ)を一部添加する場合がある。



Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とNaOHとの添加比率及び量の選定が抽出行程では一番の問題で、WO<sub>3</sub>の抽出率が最大でSiO<sub>2</sub>の抽出率の少ない最適条件を見出すため各ロット毎に操業前に試験用オートクレーブで試験を行っている。

オートクレーブはボイラーで15kg/cm<sup>2</sup>圧力とし抽出反応時間は3時間でクーラーを通じて抽出液溜槽に排出している。

(3) 汙過

汙過はフィルタープレスで処理している。抽出残渣

中に水分が残留することは即タングステンのロスとなるのでフィルタープレスでは高圧空気並に高圧水で2回残渣を洗浄し、洗浄水はボールミルに繰返し使用している。

抽出残渣はベルトコンベヤーで堆積場に運搬している。この残渣は原料触媒によって差はあるがNiが4~10%含有されているのでNi原料として販売している。

(4) 不純物除去

汙過(Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>)にはSiO<sub>2</sub>, P, As, が或程度溶解して来るのでこれを除去する必要がある。

前述の如くタングステン使用済触媒よりタングステンを回収するソーダ抽出法では、如何にタングステンの抽出率を高め珪酸の抽出率を低めるかがポイントとなるが、珪酸はNa<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>として溶出して来る。この除去には抽出液にHClを加えPHコントロールによって加水分解を行わしめ含水珪酸を折出沈でんし除去する。

P, As, はソーダ高圧抽出によって抽出液にAsはNa<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>, 又はNa<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>, PはNa<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 又はNa<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>のNa塩として溶出して来る。従って抽出液にマグネシヤ混液を加えアンモニヤ溶液からAsはNH<sub>4</sub>MgAsO<sub>4</sub>・6H<sub>2</sub>O, PはNH<sub>4</sub>MgPO<sub>4</sub>・6H<sub>2</sub>Oとして沈でん折出させこれを汙過して除去する。尚脱P, As, 処理では液温が大きく影響するので当工場では抽出液をクーラーを通した後脱P, As, 処理を行っている。

(5) S.S.沈でん

不純物除去処理を終了した抽出液は純度の高い消石

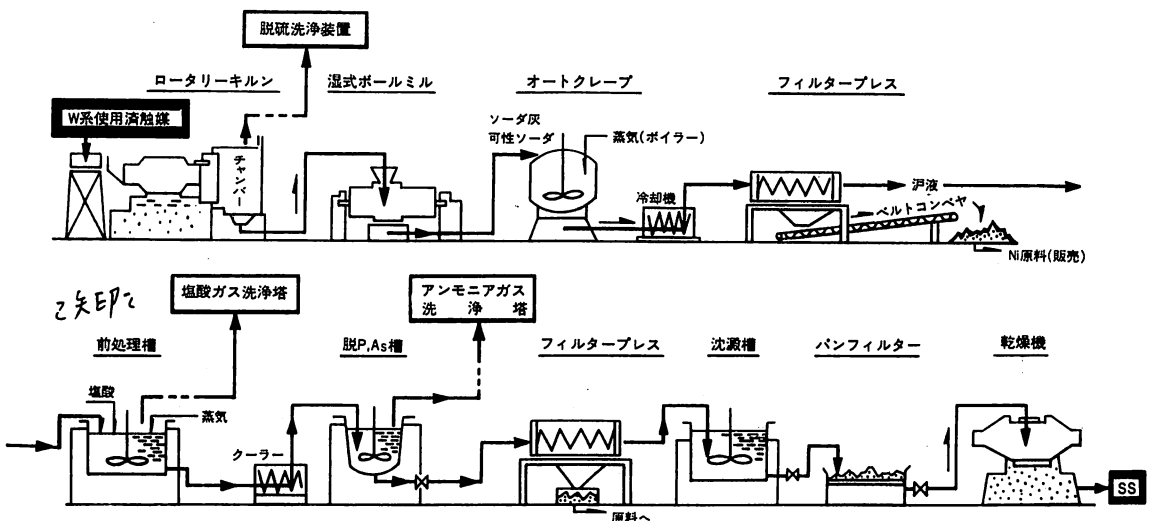
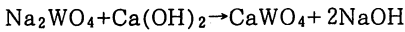


図-1 S.S.工場

灰を加えてタングステン酸カルシウムの沈でんとする。



(6) 汙過・乾燥・造粒

沈でんしたCaWO<sub>4</sub>はパンフィルターで脱水しケーキとし、ドラム型間接熱風乾燥機でCaWO<sub>4</sub> (S. S.)のパウダーとする。又ユーザーによって、ペレット状S.S.を要求される場合は造粒機でペレット状として各々秤量包装して出荷する。

S.S. 製造工程フローは図-1の如くである。

尚ユーザーによってタングステン酸ソーダ (Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) で要求される場合は不純物を除去したソーダ塩溶

表2 Typical example of chemical analysis of CaWO<sub>4</sub> (S.S.)

Content (wt %)							
WO <sub>3</sub>	P	S	As	Cu	Sn	Mo	Fe
70.00	0.01	0.30	0.02	0.01	0.01	0.20	0.10

表3 Typical example of chemical analysis of Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>

Content (wt %)							
WO <sub>3</sub>	P	S	As	Cu	Sn	Mo	Fe
70.00	0.01	0.10	0.01	0.01	0.01	0.10	0.10

液を濃縮してNa<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>粉末とする。

当工場で生産するCaWO<sub>4</sub> (S.S.)並にNa<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>の代表的分析値は表2, 3, の如くである。

### 5. A.P.T. (Anmonium-Para-Tungstate) の製造

S.S.の中でMo含有量の低い場合(Mo: 0.01%以下) 当工場ではA. P. T. に製造している。

#### 5.1 塩酸沈でん

S.S.ケーキをボールミルでスラリー状にし高濃度HClに少量のHNO<sub>3</sub>を加え沸点近くで反応させてCaWO<sub>4</sub>スラリーをH<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>スラリーに転換させる。

反応槽内面は長時間継続して強酸性、強酸化性、且つ高濃度スラリーの摩蝕を含むアタックを受け液面の上下境界により条件も異なるという極めて厳しく厄介な条件であるため反応槽材質の選定は極めて大切で、当工場では特殊ゴムライニング攪拌反応槽を採用している。

沈でんは十分な水洗による不純物除去が必要でありH<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>はコロイド状になり易いので水温及びP.H.は重要な管理項目である。第1水洗槽の排水はHCl濃度が高いのでS.S.沈でん酸洗いに用いられ、最終水洗槽

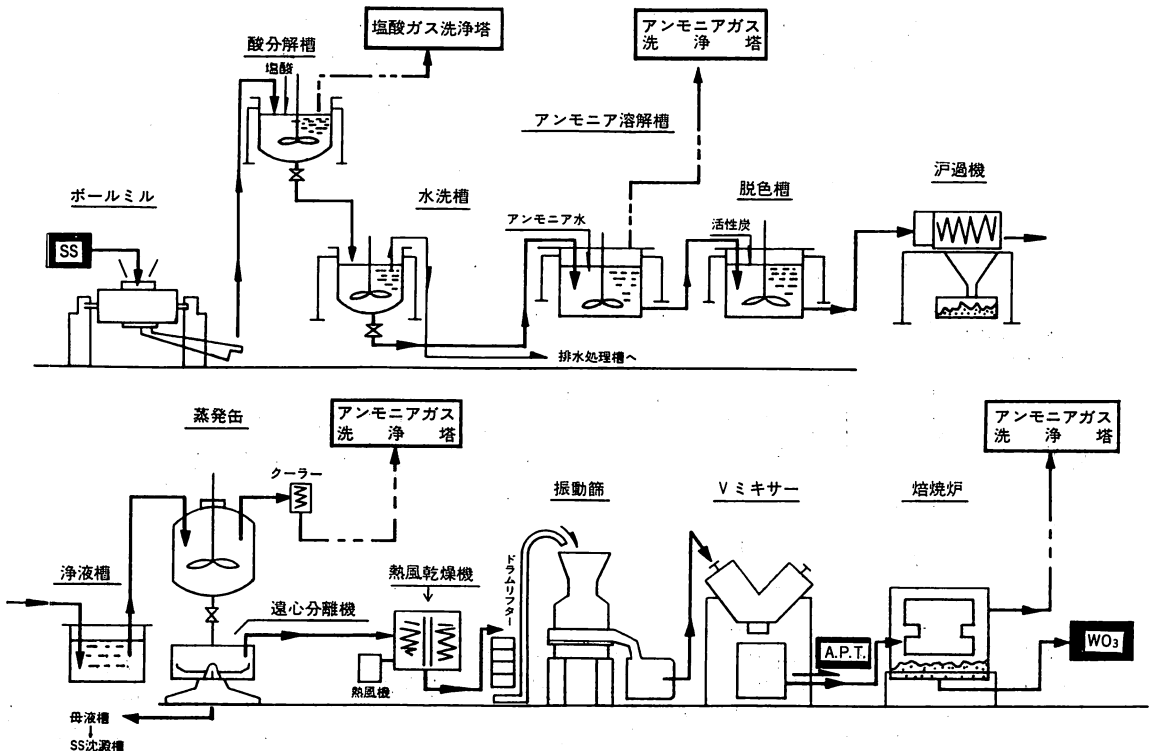


図-2 A.P.T.工場

はイオン交換樹脂装置による純水で水洗している。

### 5.2 アンモニヤ溶解

水洗槽からの洗浄済み $H_2WO_4$ スラリーは攪拌反応槽に投入されアンモニヤ水を加えて反応して $(NH_4)_2WO_4$ 溶液となる。この溶液は後工程で良好なA. P. T. 結晶が得られるよう過剰アンモニヤ水により高溶解度を持たせており、アンモニヤ揮散による異結晶晶出を防止するため、この工程以降は流送も全て密閉としている。溶解液は更に活性炭を加え攪拌し、不溶不純物除去のため精密濾過機で濾過しているが、この濾過精度は重要な管理点である。

### 5.3 A. P. T. 晶出

アンモニヤ溶解液は真空蒸発結晶缶中で加熱蒸発せしめると多量のアンモニヤを放出してA. P. T. 5 ( $NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ の結晶を折出する。

一定量の母液を残して遠心分離機で結晶を分別・水洗し、温風乾燥機で乾燥し、振動篩で粒度調整し、Vミキサーで品質を均一としてA. P. T. 製品とする。

又母液はS. S. 沈でん槽に繰返し循環使用する。

尚ユーザーの要望ある場合はA. P. T. を電熱焙焼炉で焙焼し三酸化タングステン・ $WO_3$ とする。

A. P. T. 並に $WO_3$ の製造フローは図-2の如くであり、又その代表的品質は表4・5の如くである。

表4 Typical example of chemical analysis of A.P.T.

Content (wt %)				
$WO_3$	Mo	Fe	N.V.R.	Ig-Loss
89.00	0.002	0.002	0.008	11.00

表5 Typical example of chemical analysis of  $WO_3$

Content (wt %)				
$WO_3$	Mo	Fe	N.V.R.	Ig-Loss
99.90	0.005	0.005	0.010	0.10

## 6. 公害防止対策

加古川市に立地している当工場は建設時より公害防止対策には万全を期すべく、集じん装置・ガス脱硫洗浄装置・塩酸、アンモニヤガスに対してタンク密閉蓋、排風管、洗浄塔を設置し、給水は出来るだけ循環使用に努めているが工場排水は中和・沈でん槽で処理している。騒音対策としてはライナー関係にはゴム製品を使用し、又各種遮蔽(ダンブレイ鉄板の利用)等を設置して厳しい公害規制値を遵守している。

## 7. むすび

以上タングステン使用済触媒からタングステン酸化物( $Na_2WO_4 \cdot CaWO_4 \cdot A.P.T.WO_3$ )を回収する工程についての概略を述べた。

資源のリサイクルは今後益々その重要性が叫ばれる処であるが、本法では乾式焙焼・湿式抽出と工程が複雑であり、又原料の品質によってバッチ方式を採用しているため労務費を含めた製造コストが高くなりその上製品の販売単価は海外の市況(L. M. B.)とドル・円の為替レートに左右され、現在は非常に苦しい経営を余儀なくされているが、今後は更に省人化を含めた生産コストの低減・歩留り向上をはかり、貴重な資源回収に努力したいと考えている。

