

コンデンサスクラップからのタンタルの回収と金属粉末の環境調和型製造プロセス

東京大学 生産技術研究所 岡部 徹

タンタルコンデンサは小型大容量の高性能コンデンサとして高性能電子機器には不可欠な電子デバイスである。このコンデンサは希少金属である高価なタンタルを使用した固体電解コンデンサであり、単位体積あたりの容量が大きく、安定性が高いなどの優れた特徴を有するため、ノート型パソコンや携帯電話などといった電子機器の小型化に伴い近年その需要は急増している。このため、現在のタンタルの世界生産量は年間 2000 トン程度であるが、その大部分がコンデンサ用として消費されている。タンタルコンデンサの製造過程において相当量の規格外のスクラップが発生しているが、現在、スクラップ中のタンタルを効率よく回収し再利用する有効なプロセスが存在しない。

高価なタンタル資源の有効利用のためだけでなく廃棄物の量を減らすためにも、スクラップからタンタルを効率よく回収する新しいプロセスの開発は非常に重要である。しかし現状では、有効なリサイクル技術が開発されていないため、タンタルコンデンサのスクラップは、海外に輸出されニオブ等を多量に含む鉍石として処理されている。コンデンサ中のタンタルは、天然鉍石とは異なり、化学的な性質が類似しているニオブをまったく含まないため、鉍石よりもその品位は圧倒的に高い。また、タンタルは電極および誘電体を構成する焼結体中のみ高い濃度で存在するため、これを物理的に取り出すことが可能であれば最も効率よくタンタルを回収できると考えられる。

このような背景から、本研究では、コンデンサスクラップから直接タンタルを回収する環境調和型のプロセス開発を行った。タンタルの焼結体は難燃性のエポキシ樹脂製のケースによって堅く保護されているため、回収するためには焼結体を外界に露出させる必要がある。そこで本研究では、酸化処理や有機溶媒を用いたエポキシ樹脂の除去プロセスの開発、回収したタンタル化合物の高純度化、さらには高純度の金属タンタルを製造する環境調和型のプロセス開発を行った。詳細は、次頁以降に列記した技術論文および関連資料を参照されたい。コンデンサからのタンタルの回収は、環境負荷が大きいニオブの除去プロセスが不要となるため、効率の良い回収プロセスが開発できればその意義は大きい。

本研究に関する研究成果一覧：

投稿論文

'コンデンサスクラップからのタンタルの分離回収法と塩化物廃棄物を利用する塩化法',
峯田 邦生、岡部 徹:
資源と素材, vol.121, no.7 (2005) pp.284-290. (次頁以降に資料添付)

'Development of a Recycling Process for Tantalum from Capacitor Scraps ',
K. Mineta and T. H. Okabe:
J. Physics and Chemistry of Solids, vol. 66, no. 2-4 , Feb.-Apr. (2005) pp.318-321.

学会発表

'コンデンサスクラップからのタンタルの回収',
峯田 邦生、岡部 徹:
資源素材学会・春季大会 [東京] (2003.3.29) [予稿集 pp.202-203].

'Development of a Recycling Process for Tantalum from Capacitor Scraps ',
K. Mineta, T. H. Okabe:
International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry -XI, [Tokyo]
(2003.5.19-23) [Proceedings p.150].

'タンタルスクラップのリサイクルについて',
峯田 邦生、岡部 徹:
資源素材学会・秋季大会 [宇部] (2003.9.23) [予稿集 企画発表・一般発表(C)(D)資料
pp.273-276].

'Recycling Process for Tantalum and Some Other Reactive Metal Scraps',
R. Matsuoka, K. Mineta, and T. H. Okabe:
The Symposium on Solid and Aqueous Waste from Non-ferrous Metal Industries at the 2004 TMS
Annual Meeting, [Charlotte, NC] (2004.3.14-18).

本研究成果を紹介した講演（依頼講演など）

'タンタルおよびニオブ粉末の新しい製造法',
岡部 徹:
新金属協会 タンタル部会講演, [東京] (2003.8.18).

'電子材料用のタンタルおよびニオブ粉末の製造技術',
岡部 徹:
情報技術協会 電気・電子材料系セミナー「タンタル・ニオブコンデンサにおける材料技術
と高性能化に向けた課題」 [東京] (2004.9.22)

'Recycling Titanium and Other Reactive Metal Scraps by Utilizing Chloride Wastes',
T. H. Okabe, R. Matsuoka, and O. Takeda:
Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology [REWAS 2004] [IFEMA,
Feria de Madrid, Madrid, Spain] (2004.9.26-29) [Proceedings vol.1, pp.893-902].

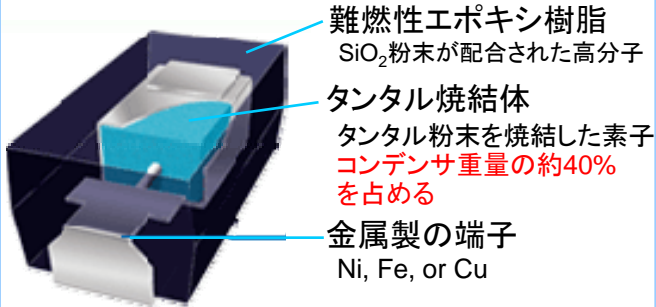
'電子材料用のタンタルおよびニオブ粉末の製造技術',
岡部 徹:
情報技術協会 電気・電子材料系セミナー「タンタル・ニオブコンデンサにおける材料技術
と高性能化に向けた課題」 [東京] (2005.3.23).

スクラップからのタンタルのリサイクル

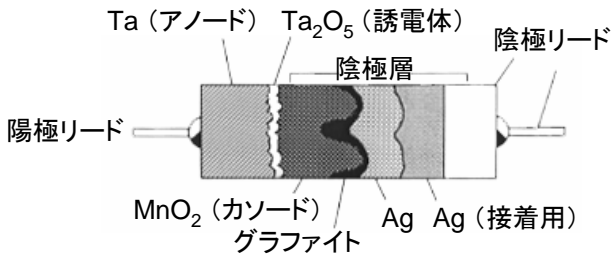
コンデンサから希少で高価なタンタルを効率よく分離・回収する
環境調和型プロセスの開発

タンタルコンデンサの特徴

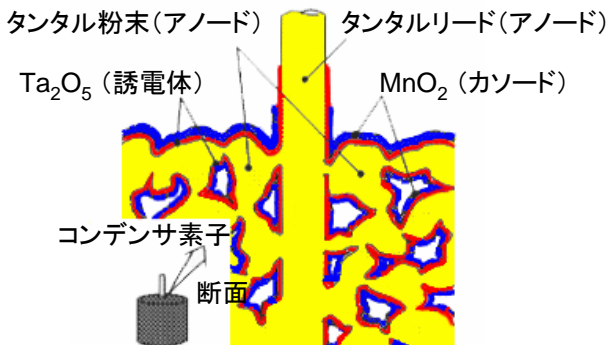
タンタルコンデンサの構造



タンタルコンデンサの構造模式図



タンタル焼結体の断面図



タンタル焼結体がコンデンサの電極の役割を果たす

- ・タンタルコンデンサは他のコンデンサに比べ単位体積当たりの容量が大きい
- ・高い安定性を持つ

高性能
コンデンサ

タンタルは希少で高価なレアメタル

コンデンサ中のタンタル粉末焼結体を効率よく回収する技術の開発は重要

タンタルのリサイクル



コンデンサを高温で酸化処理し
タンタル焼結体を露出させた



酸化後、エポキシ樹脂はSiO₂を
主成分とする粉末に変化した

Fe, Ni端子は磁選で分離した

タンタル焼結体は酸化後も
形状を保持していた



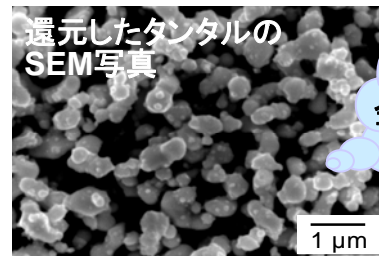
粉末のSiO₂は
機械的に分離した



試料を粉碎し、ふるいにかけて
粉碎後も形状を保持している
銅端子を分離した



酸でリーチング処理し
不純物を溶解除去しタンタルを
酸化物(Ta₂O₅)として回収した



99%程度の
金属タンタルの
製造に成功

コンデンサからタンタルを効率よく
分離・回収するプロセスを確立した

循環資源・材料プロセス工学研究室

岡部研究室

東京大学・生産技術研究所



コンデンサスクラップからのタンタルの 分離回収法と塩化物廃棄物を利用する塩化法*

峯田 邦生¹ 岡部 徹²

Recycling Process for Tantalum from Capacitor Scraps and Chlorination by Utilizing Chloride Wastes

by Kunio MINETA^a and Toru H. OKABE^b

- a. Graduate school of Engineering, The University of Tokyo (Present at Mazda Motor Co., Ltd.)
b. Associate Professor, Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, 4-6-1 Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8505, Japan (Corresponding author: E-mail okabe@iis.u-tokyo.ac.jp)

A fundamental study was carried out on the process for recycling tantalum from off-spec capacitor scraps that are generated during manufacturing process in a large mass. By oxidizing the capacitor scraps in air at 1150K, followed by physical and chemical treatments (e.g., magnetic separation, sieving, and acid leaching), tantalum oxide (Ta_2O_5) powder was recovered from the scrap with a yield of 90% or more. Tantalum powder with 99 mass% purity was obtained by the magnesiothermic reduction of the obtained tantalum oxide powder, and silicon was found to be major impurity in the tantalum. A new purification process for tantalum, utilizing chloride wastes generated from the titanium production process, was also investigated and thermodynamically analyzed from various aspects. Furthermore, it was experimentally proved that metallic tantalum can be chlorinated by iron chloride ($FeCl_x$), which is a major chloride compound in the chloride wastes from titanium smelting process, and that iron-free tantalum chloride ($TaCl_5$) can be produced. The results obtained in this study demonstrate not only the effective purification process and recovery of tantalum but also the possibility of recovering chlorine from the wastes generated during the titanium smelting. The investigated process of recycling chloride wastes may be useful and applied to other metals, because it has the potential for reducing the chlorine loss caused by chloride waste generation in chloride metallurgy.

KEYWORDS: Tantalum, Recycling, Capacitor, Chlorination, Refining

1. はじめに

タンタルコンデンサは小型大容量で安定性にも優れた高性能コンデンサであり、携帯電話やノート型パソコンなどの電子機器の小型化に伴い近年その需要は増大している。現在のタンタルの世界生産量は非常に少なく年間 2000 トン程度であるが、その大部分がコンデンサ用材料として消費されている。また、コンデンサ用に使用されるタンタル粉末の材料価格は 1 kg あたり数万円と非常に高価である。生産量が少なく価格が高いタンタルは、素材価格の変動も激しく、2000 年にはタンタルの急激な需要の高まりから、原料の鉭石の価格が一時数倍にも跳ね上がり、タンタルの供給不安が生じた¹⁾。

現在、コンデンサの製造過程において相当量の規格外のスクラップが発生しているが、コンデンサスクラップ中のタンタルを効率よく回収し再利用する有効なプロセスは存在しない。このためこれらのスクラップは製錬の最上流に戻され、鉭石とともに処理されているのが現状である。タンタルの鉭石には化学的性質が

よく似ている同族元素のニオブが多量に含まれており、その分離には大きなエネルギーを必要とするが、コンデンサ用のタンタル粉末はニオブを含まず極めて高品位であるため、コンデンサからタンタルを直接回収するプロセスの開発は重要である。

本研究ではタンタルコンデンサから直接タンタルを回収するプロセスについて基礎的な実験を行った。さらに、チタン製錬などの塩化プロセスから発生する塩化物廃棄物を利用して、回収したタンタルを高純度化するプロセスについても多角的な検討を行った。

2. コンデンサスクラップからのタンタルの回収

コンデンサスクラップからタンタルを効率よく回収するプロセスとして、コンデンサを高温の大気中で酸化して内部のタンタルを分離する手法について基礎実験を行った。Fig. 1 にタンタルコンデンサの概略図を示す。タンタルコンデンサは、コンデンサの電極となる微細なタンタル粉末を焼結した焼結体、シリカ (SiO_2) 粉末が配合され高い難燃性を有するエポキシ樹脂製のケース、および電極につながれた端子からなる²⁾。図中にはケースのサイズが $6 \times 3.2 \times 2.5$ mm のコンデンサ各部の質量の代表例を示した。コンデンサ中のタンタルはコンデンサ質量の 40 ~ 50 % 程度を占め、電極である焼結体に極めて高い濃度で集中しているため、これを簡便な方法で直接回収するプロセスの開発を目的とし実験を行った。

* 2004 年 3 月 31 日受付 2005 年 5 月 24 日受理

1. 東京大学大学院生 工学系研究科 マテリアル工学専攻 (現 マツダ株式会社)

2. 普通会员 東京大学助教授 生産技術研究所

[著者連絡先] FAX: 03-5452-6313 (東大・岡部)

E-mail: okabe@iis.u-tokyo.ac.jp

キーワード: タンタル, 塩化, リサイクル, コンデンサ, 製錬

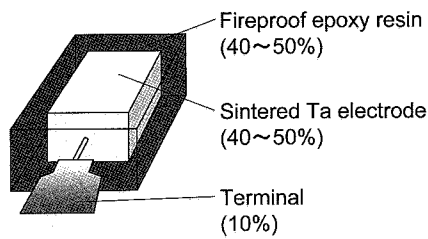


Fig.1 Schematic illustration of a tantalum capacitor. The percentages in the parenthesis are the relative mass ratio of each component in capacitor.

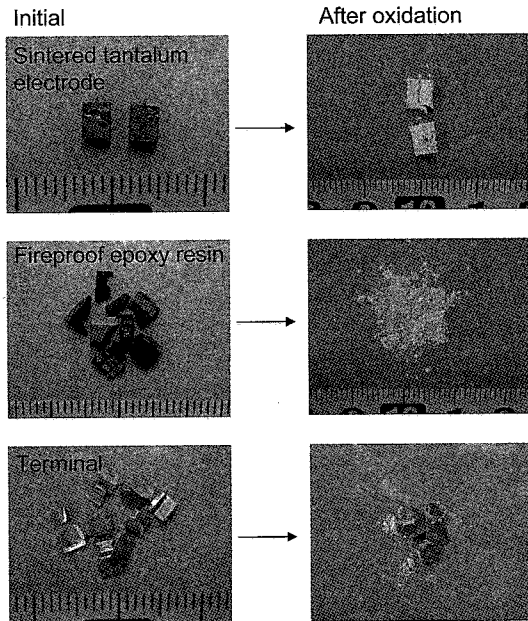


Fig.2 Observation of components of tantalum capacitor before and after oxidation at 1273 K for an hour.

予備実験としてあらかじめ手作業で分解したコンデンサの各部を 1273 K の大気中で 1 h 酸化した³⁾。酸化処理前後の各部の外観の変化を Fig. 2 に示す。温度や時間を調整すれば、タンタル粉末焼結体は酸化処理後も電極素子としての原形を保つのにに対し、難燃性エポキシ樹脂は SiO₂ を主成分とする粉末状の物質に変化することがわかった。コンデンサの電極は前述のとおり高純度なタンタル粉末の焼結体であり、外部のケースや端子にはタンタルが含まれないため、中心部の焼結体およびリード線を物理的に直接取り出すことが最も効率が良いと考えられる。本研究では酸化後の試料をふるいにかけることにより焼結体と SiO₂ を主成分とする粉末とを分離した。

本研究で開発したプロセスのフローチャートを Fig. 3 に、プロセスの各段階における試料の写真を Fig. 4 に示す。まず、20 個のコンデンサスクラップ (約 5.7 g/20 個) をセラミック製の皿に載せ、大気中で 773 ~ 1273 K の間の一定温度で 0.5 ~ 3 h の範囲で一定時間酸化した。酸化処理後のコンデンサは各部が分離し、鉄やニッケルからなる端子は磁選処理することにより分離した。難燃性エポキシ樹脂には SiO₂ が配合されているため、酸化処理後は SiO₂ を主成分とする粉末状の物質が生成したが、これらはふるい分けにより機械的に分離した。以上の処理により得られた試料を粉砕し、再度ふるいにかけることにより除去できない銅製の端子を除去した。次に、得られた試料を 1 N 硝酸によりリーチング処理を行い、酸化タンタル以外の残留物質を溶出除去したのち、1273 K の大気中で 1 時間加熱して水分や炭素分などを除

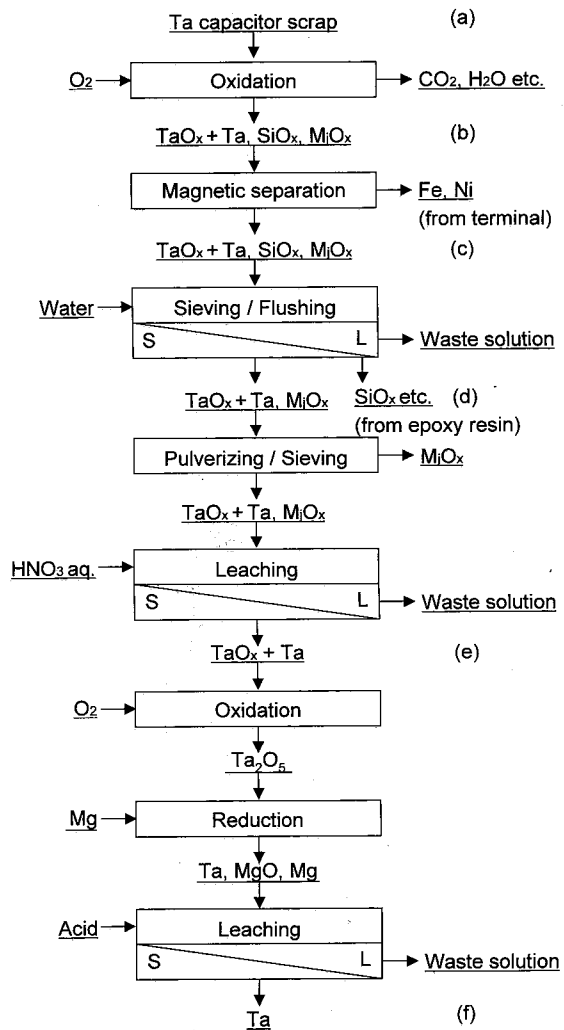


Fig.3 Flowchart of the tantalum recovery process from capacitor scraps using oxidation treatment.

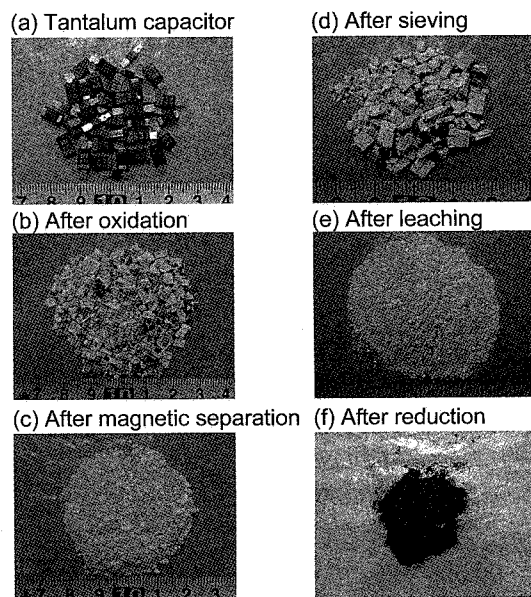


Fig.4 (a) Tantalum capacitor scrap. (b) Tantalum capacitor after oxidation (Temperature: 1150 K, holding time: 30 min.). (c) After magnetic separation. (d) After removal of SiO₂ powder by sieving. (e) Obtained Ta₂O₅ powder after leaching. (f) Obtained Ta powder after reduction.

去し、粉末状の酸化タンタル (Ta_2O_5) を得た。得られた Ta_2O_5 は 1273 K のマグネシウム蒸気で 6 h 還元し、金属熱還元反応を利用して金属タンタルを得た⁴⁾。実験で得られた試料は走査型電子顕微鏡 (SEM) による形態観察、粉末 X 線回折装置 (XRD) による相の同定、誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES) による化学分析を行った。

3. タンタル回収実験の結果

コンデンサを各条件下で酸化処理した結果、30 分程度の酸化で外観上十分に酸化された。また、異なる温度で 30 分間コンデンサを酸化した後のコンデンサの外観の代表例を Fig. 5 に示す。酸化温度が比較的低い場合には Fig. 5(a) に示すように焼結体が粉末状に崩れ、ふるい分けによって SiO_2 粉末と分離することが困難になる傾向があった。一方で比較的高温で酸化処理した場合、Fig. 5(c) に示すように焼結体は原形を保ったまま酸化されたが、一部のエポキシ樹脂が黒い塊状の物質に変化し粉末状にならなかったため、ふるい分けにより焼結体と分離することができなかった。これは、コンデンサ中に含まれる銀が高温の酸化処理の過程で溶解し、酸化後のエポキシ樹脂由来の粉末と固着したものと

と思われる。Fig. 5(b) に示すように、1150 K 程度でコンデンサを酸化処理したところ、酸化されたエポキシ樹脂は粉末に変化した一方で、タンタル粉末焼結体は素子としての原形を保ったまま酸化されたため、ふるい分けによって両者を効率よく分離することができた。

コンデンサから回収した酸化タンタルおよび還元して得られた金属タンタルを XRD によって分析した結果を Fig. 6 に示す。Fig. 3 に示す一連の手順による最終的なタンタルの回収率は約 93 % であった。主なロスとしては、ふるい分けによる SiO_2 の分離の際にタンタル焼結体の一部が粉末となって SiO_2 とともにふるい落とされてしまう点や、焼結体と端子とを繋ぐタンタルワイヤの一部が酸化処理時に端子と分離されず、磁選処理時に端子とともに除去されている点が要因として挙げられる。

得られた酸化タンタルをマグネシウムで還元して得たタンタル粉末の SEM 像を Fig. 7 に示す。図からわかるように、一次粒径が 0.3 μm 程度のタンタル粉末が得られた。また、ICP-AES により分析した結果、Table 1 に示すように得られたタンタルは純度 99 mass% 程度であることがわかった。主な不純物はシリコンであり、エポキシ樹脂中に配合されている SiO_2 から混入している

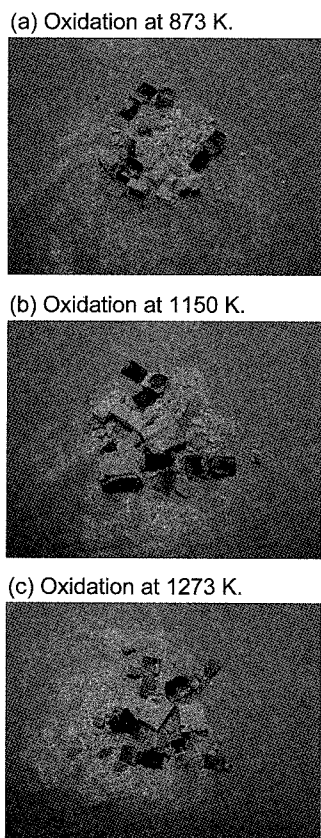


Fig.5 Comparison of capacitors after oxidation at various temperatures.

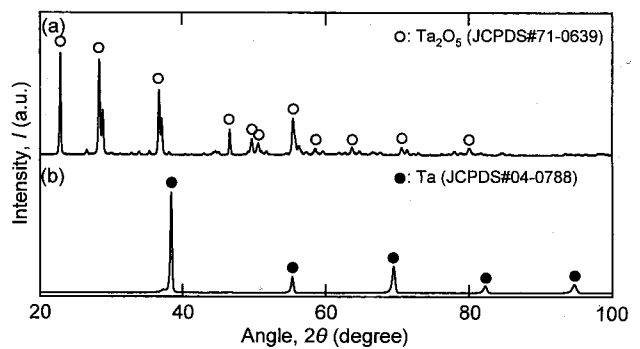


Fig.6 XRD patterns of sample recovered from capacitor scrap. (a) Recovered oxide from capacitor. (b) Obtained tantalum after reduction.

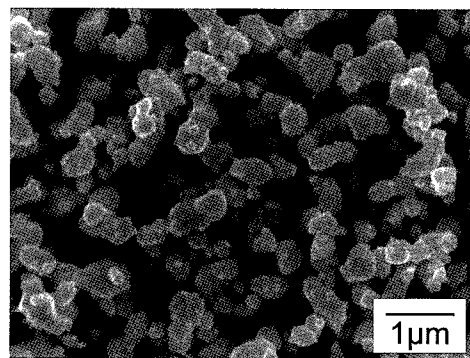


Fig.7 A SEM image of tantalum powder recovered from capacitor scraps.

Table 1 Comparison of the content of metallic components before and after the recovery process.

	Concentration of elements i , C_i (mass%)					
	Ta	Si	Cu	Ag	Fe	Mn
Capacitor scraps	(40 ~ 50) ^a	(10 ~ 20) ^a	(~ 5) ^a	(-) ^a	(5 ~ 10) ^a	(-) ^a
Obtained Ta powder	98.6 ^b	0.93 ^c	0.07 ^c	0.16 ^c	0.25 ^c	0.02 ^c

a: Estimated value.

b: Value determined by balancing the concentration of analyzed impurities.

c: Determined by ICP-AES.

ものと考えられる。本手法によりコンデンサスクラップから銅や銀などの不純物を含まないタンタルが簡便な方法で得られるのは興味深い。シリコンを含まない高純度のタンタルを得るには、本研究で用いたふるい分け操作だけでは限界がある。従って、更なる高純度化には塩化製錬などの精製能の高い化学的な処理が必要であると考えられる。

4. チタン製錬から発生する塩化物廃棄物の利用

近年のレアメタル製錬の状況と上述のタンタルのリサイクル技術の研究結果を踏まえ、コンデンサから回収したタンタルの高純度化を目的とした研究を行った。具体的には、チタン製錬などの塩化プロセスから発生する塩化物廃棄物に着目し、これを塩素源としてタンタルを塩化し、得られた塩化タンタル (TaCl₅) を蒸留・精製することによって高純度の TaCl₅ を得るプロセスについて検討した。塩素ガスを用いてコンデンサスクラップを塩化してタンタルを分離・回収するプロセスは過去に Sato らにより検討されているが⁵⁾、塩化物廃棄物を塩化剤として積極的に利用する新しいタイプの環境調和型プロセスは著者らの知る限り検討されていない。

現在、チタンは工業的にクロール法により生産されている。クロール法はチタン鉱石を炭素の存在下で塩素ガスにより塩化し高純度の四塩化チタン (TiCl₄) を製造したのち、これを金属マグネシウムで還元してスポンジチタンを製造するプロセスである^{6,7)}。クロール法は塩素とマグネシウムのサイクルが確立しており極めて完成度の高いプロセスであるが、チタン鉱石中には不純物として鉄が多く含まれるため、クロール法の塩化工程では塩化鉄を主成分とする産業廃棄物が大量に発生しており、この廃棄物の処理によるコストや環境負荷が大きな問題となっている。さらに、塩化物廃棄物が発生し系外に排出されるとクロール法において循環している塩素のロスが生じるため、塩素ロスを補うため新たに塩素を外部から供給する必要がある。現状ではこれらの問題を最小限に留めるため、鉱石中の TiO₂ の濃度を 95% 以上にまで高めた高価なアップグレード鉱石 (チタン富化鉱) をチタン製錬の原料として使用している。しかし、今後は高品位鉱の不足や環境規制が強化されることが予想されるため、鉄を多く含む低品位鉱の利用や塩化物廃棄物の処理問題の解決は極めて重要な課題である。

チタン鉱石の塩化により発生する塩化物廃棄物をタンタルの塩化剤として有効利用できれば、安価にタンタルを高純度化することができると同時に、環境負荷が大きい塩化物廃棄物の減量や効率のよい塩素サイクルの構築が可能となる。また、本塩化プロセ

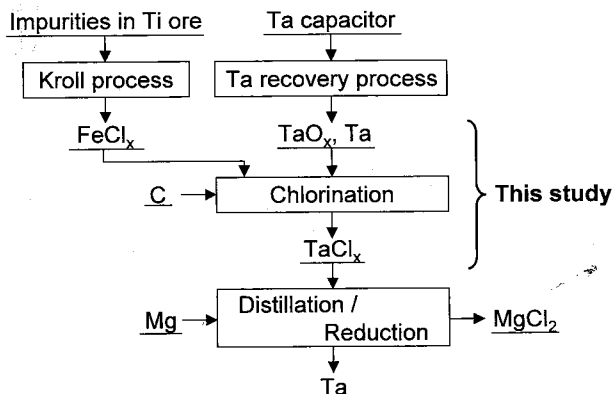


Fig.8 Flowchart of tantalum purification process using iron chloride from the Kroll process.

スはタンタルスクラップだけでなく、チタンなど他のレアメタルスクラップにも応用できると考えられ、塩化物廃棄物からの効率のよい塩素の回収が可能になれば、廃棄物の処理問題を解決すると同時に、積極的に低品位の鉱石をチタン製錬に使用することも可能となるため、より低コストで高効率な新しいタイプの塩化プロセスの構築も期待できる。

Fig. 8 に本研究の塩化プロセスのフローチャートを示す。このプロセスはチタン製錬から発生する塩化物廃棄物を有効利用してタンタルを塩化し、高純度の塩化タンタルを製造し、さらに、還元には金属マグネシウムを使用して反応生成物の塩化マグネシウム (MgCl₂) を再びチタン製錬の MgCl₂ 電解工程に戻し、金属マグネシウムと塩素ガスに再生することにより高効率の塩素サイクルの実現を目指すものである。そこで本研究では塩化鉄 (FeCl_x) を用いてタンタルや Ta₂O₅ を塩化し、高純度の TaCl₅ を得るプロセスの開発を目的として基礎研究を行った。

5. 塩化反応の熱力学的検討

塩化実験に先立って塩化反応の実現可能性について、報告されている熱力学的なデータ⁸⁾を用いて平衡論的な検討を行った。Fig. 9 は塩素分圧, p_{Cl₂}, が 0.1 atm の一定条件下の塩素ポテンシャルが高い条件下での Ta-Cl-O 系の化学ポテンシャル図である。縦軸には酸素分圧, p_{O₂}, 横軸には温度, T, を示し、図には熱力学的に最も安定な相を表示している。また、図には C (s), CO (g) (p_{CO} = 1 atm) および CO (g), CO₂ (g) (p_{CO}, p_{CO₂} = 1 atm) 共存下における酸素ポテンシャルをそれぞれ C / CO eq., CO / CO₂ eq. として示した。なお、安定相となるガス種については、その分圧が 1 atm の条件で平衡計算を行い作図した。

Fig. 9 より、Ta₂O₅ (s) は酸素分圧が高い場合は高い塩素分圧下でも塩化されることはないが、高温の系内に炭素などを加え酸素ポテンシャルを下げた場合、Ta₂O₅ (s) の塩化反応 (Carbochlorination) が進み TaCl₅ (g) が生成することがわかる。また、Fig. 9 からは、酸素分圧が 10⁻¹⁰ atm 程度の場合には TaOCl₃ (g) などのオキシクロライドが生成する可能性があることがわかる。

本研究の反応系内に存在すると考えられる主な塩化物の蒸気圧の温度依存性を Fig. 10 に示す⁸⁾。塩化反応によって生成すると考えられる TaCl₅ の蒸気圧は、塩化鉄やコンデンサから回収したタンタルの主な不純物であるシリコンの塩化物 (SiCl₄) の蒸気圧とは大きく異なるため、析出部位の温度を適切に制御すること

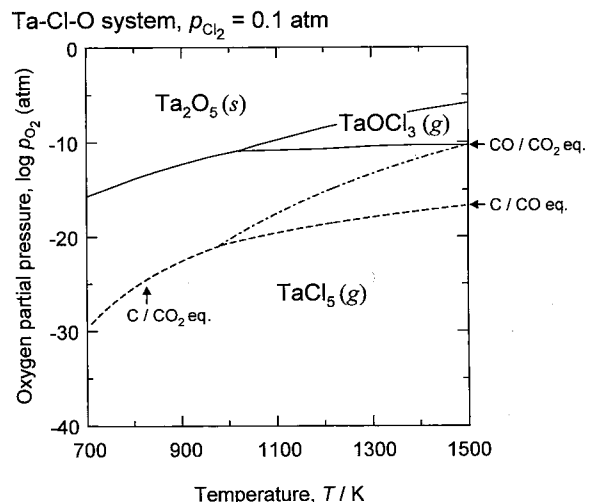


Fig.9 Chemical potential diagram for Ta-Cl-O system under high chlorine partial pressure (p_{Cl₂} = 0.1 atm).

で、鉄やシリコンを含まない高純度の $TaCl_5$ が得られると考えられる。

Fig. 11 は 900 K における Ta-Cl-O 系の化学ポテンシャル図である。縦軸には酸素分圧, p_{O_2} , 横軸には塩素分圧, p_{Cl_2} , の対数を示した。この図も、安定相となるガス種については、その分圧が 1 atm の条件で平衡計算を行い、Fig. 9 と同様に C (s), CO (g) および CO (g), CO_2 (g) 共存下における酸素分圧を C / CO eq. ($p_{CO} = 1$ atm), CO / CO_2 eq. ($p_{CO}, p_{CO_2} = 1$ atm) として図中に示した。さらに、図には Fe (s), $FeCl_2$ (s) および $FeCl_2$ (s), $FeCl_3$ (g) 共存下における塩素ポテンシャルについても Fe / $FeCl_2$ eq., $FeCl_2$ / $FeCl_3$ eq. として示した。Fig. 11 より Fe / $FeCl_2$ 平衡下での塩素分圧下では金属タングスタルの塩化は進み $TaCl_5$ (g) が生成するが、 Ta_2O_5 (s) と $FeCl_2$ (s) を反応させる場合は系内に炭素を加え酸素分圧を下げて平衡論的には塩化反応は進まないことが予想される。しかしながら、先に Fig. 10 に示したように $TaCl_5$ の蒸気圧が高いことや、熱力学データの誤差などを考慮すると、系内を減圧するなどして

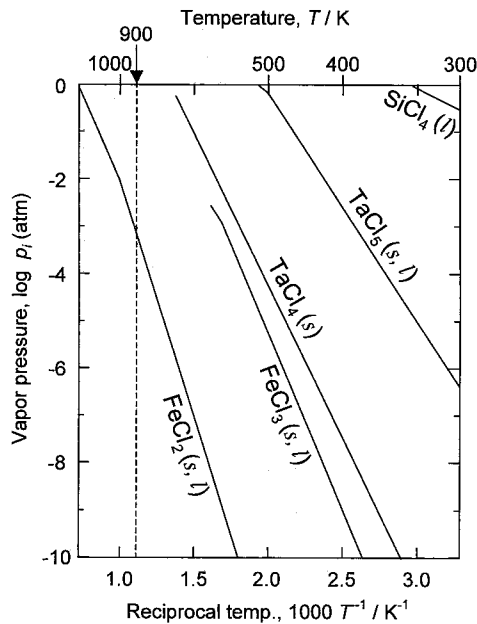


Fig.10 Vapor pressure of the chlorides of iron, tantalum, and silicon as a function of reciprocal temperature.

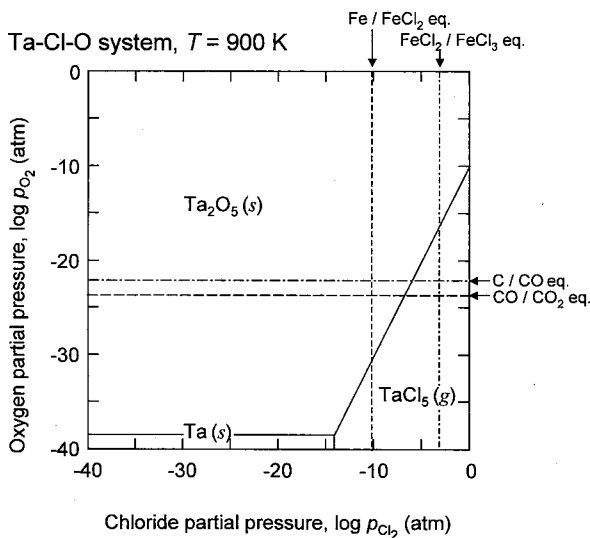


Fig.11 Chemical potential diagram for Ta-Cl-O system at 900 K.

$TaCl_5$ (g) を反応系外へ連続的に排出すれば、炭素の存在下では $FeCl_2$ による Ta_2O_5 の塩化が進む可能性があると考えられる。

Fig. 12 は 900 K における Ta-Fe-Cl 系の 3 次元等温化学ポテンシャル図である。図の各軸は鉄の活量, a_{Fe} , タングスタルの活量, a_{Ta} , および塩素分圧, p_{Cl_2} , の対数であり、系内で熱力学的に最も安定な化学種が面として示されている。この図からわかるように、金属タングスタル (図中の Ta(s)) の安定面と塩化鉄の安定面には交点が存在しないため、平衡論的には金属タングスタルと塩化鉄 ($FeCl_2$) が系内に共存できず、一方で、塩化鉄は $TaCl_5$ (g) と平衡することがわかる。つまり、900 K では塩化鉄を用いて金属タングスタルを塩化し、 $TaCl_5$ (g) が得られることがわかる。また、 $FeCl_2$ によってタングスタルを塩化した場合、条件によっては $TaCl_5$ のほかに Fe_2Ta などの金属間化合物も生成する可能性があることがこの図よりわかる。しかし、先に述べたように実際の塩化反応においては $TaCl_5$ の蒸気圧が高いため、系内に $FeCl_x$ が存在する限りタングスタルは塩化物ガスとして揮発除去されるため、金属間化合物が生成するよりもむしろ $TaCl_5$ 生成が継続して進行するものと考えられる。

6. 塩化実験方法

上記の熱力学的考察を踏まえ、本研究では比較的蒸気圧が低くハンドリングが容易な $FeCl_2$ (s) を用いてタングスタルや Ta_2O_5 を塩化する実験を行った。塩化実験前後の塩化物試料の分別や秤量などの操作は、雰囲気中の酸素および水分の濃度が 1 ppm 以下に管理された不活性ガス雰囲気のグローブボックス内で行った。

Fig. 13 は塩化実験に使用した装置図である。独立して温度制御が可能な発熱体が二つある横型の電気炉を使用し、塩化反応部 (Heater 1) は反応管ごと試料を 900 K に保持して、片方 (Heater 2) は 700 K に保持して試料から蒸発した $FeCl_2$ を凝縮させ、炉外の反応管に析出する $TaCl_5$ に鉄分が混入しないように工夫した。塩化反応部は炭素製のろつばにタングスタルあるいは Ta_2O_5 粉末と $FeCl_2$ 粉末とを混合した試料を入れ、アルゴン雰囲気下で 900 K に加熱し 3 ~ 6 時間反応させた。 Ta_2O_5 の塩化の場合には炭素粉末を加え、多くの実験は常圧 (1 atm) で行ったが、一部の Ta_2O_5 の塩化の場合には反応を促進するために反応管内をロータリーポンプで 0.1 atm 以下に減圧して加熱した。塩化反応は式 (6-1), (6-2) に示す化学反応式を想定し、タングスタルの塩化の場合にはタングスタル 1.0 g に対しそのタングスタルを完全に $TaCl_5$ に塩化するのに必要な

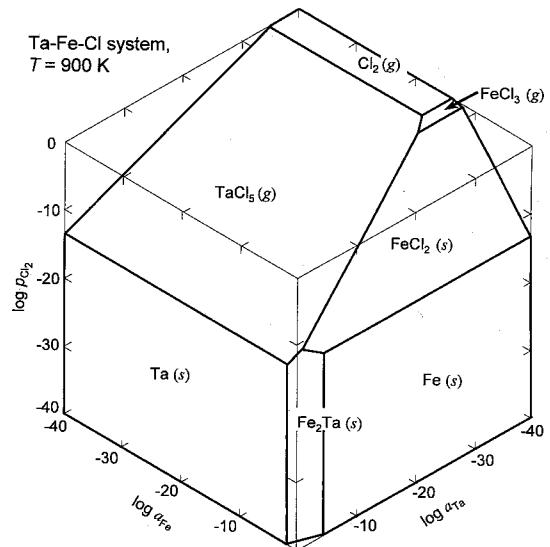


Fig.12 Three-dimensional chemical potential diagram for Ta-Fe-Cl system at 900 K.

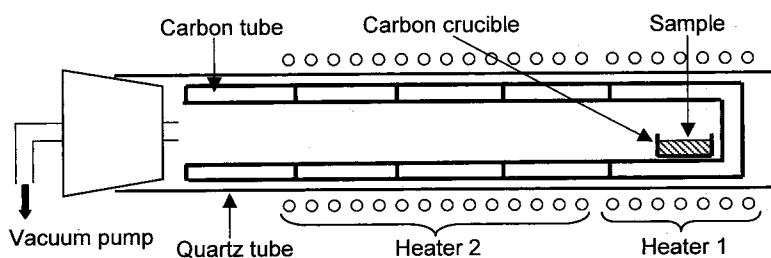


Fig. 13 Experimental apparatus for chlorination of tantalum using FeCl₂ as a chlorine source.

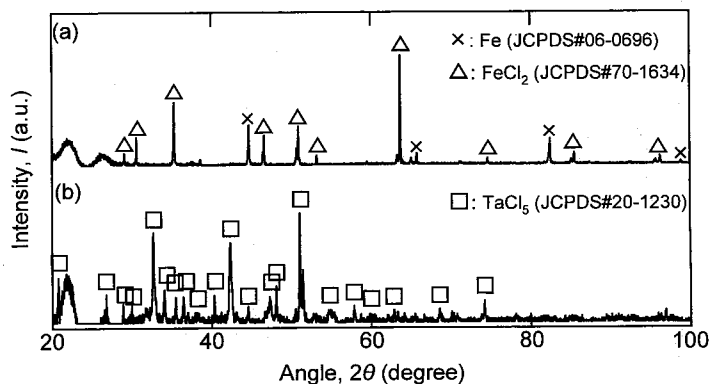
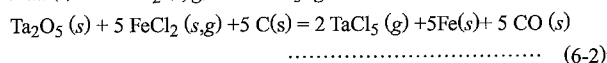
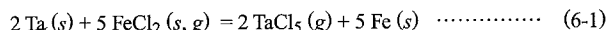


Fig. 14 XRD patterns of the obtained sample.
(a) Residual sample after reaction.
(b) Condensed sample obtained after reaction.

化学両論量の約3倍である5.1 gのFeCl₂を混合し、Ta₂O₅の塩化の場合にも同じくTa₂O₅を1.0 gに対し塩化に必要なFeCl₂の約3.5倍の5.0 gのFeCl₂と炭素0.50 gとを混合し、塩化実験を行った。



実験終了後、反応管内に析出した物質やろつぼ内に残った試料はグローブボックス内でカプトンフィルムに封入した後、XRDによって相を同定し、得られたTaCl₅中の鉄濃度の測定や、炭素ろつぼ内に残っている試料のタンタルの濃度はICP-AESによって定量し反応率の評価を行った。

7. 塩化実験結果と考察

金属タンタルをFeCl₂と反応させた結果、低温部に白色で刺激臭のある物質が析出した。この析出物と反応部の炭素ろつぼ内に残っていた試料をXRDにより相の同定を行った結果をFig. 14に示す。実験後に得られた析出物はTaCl₅であり、反応部には鉄が生成したことが確認できた。回収したTaCl₅に含まれる鉄分はICP-AESによる分析の結果、数10 mass ppmのオーダーであった。本実験で得られたタンタルの化合物は電子材料用の原料としての純度としては不十分であるが、タンタルと鉄の塩化物の蒸気圧は大きく異なるため、装置の改善によってさらに高純度のTaCl₅が得られるものと考えられる。また、タンタルの反応率は3 hの反応時間では約90%、6 h反応させた場合には約98%であることがわかった。

一方、Ta₂O₅をFeCl₂と炭素とともに混合し加熱しても低温部に析出物は得られず、塩化反応は進行しなかった。また、系内を0.1 atm以下に減圧に保持した条件下でも塩化反応が進行した様

子は観察されなかった。本研究でコンデンサから回収したタンタルは酸化されTa₂O₅となるため、酸化物を直接塩化してTaCl₅(g)が得られれば効率が良いと考えられるが、FeCl₂によってTa₂O₅からTaCl₅を製造することは本実験条件では困難であることがわかった。この実験結果は、Fig. 11に示す熱力学的な検討結果と一致している。後述するように酸化タンタル(V)中のTaの塩化が塩化鉄(II)により実際に可能となるような温度、圧力、その他の実験条件を探索することは、今後の検討課題である。

本研究では塩化剤としてFeCl₂を検討したが、より強力な塩化剤であるFeCl₃を用いればTa₂O₅の塩化も十分に可能であることが熱力学的検討や実験結果から明らかである。しかしながら、本実験の条件ではTa₂O₅の塩化反応はFeCl₃がFeCl₂に還元された時点で止まってしまうため、塩化鉄中の塩素を完全に回収しながらTa₂O₅を塩化してTaCl₅を製造するプロセスの構築は困難であると考えられる。今後は、全圧や反応温度、酸素分圧などを調整することにより、FeCl₂を塩化剤として用いてTa₂O₅の塩化反応を進行させることができる条件を見出すことが重要であると考えられる。その一方で、金属タンタルを用いる場合は、FeCl₂でも塩化剤として働きTaCl₅が生成するため高効率の塩素サイクルを確立できる。したがって、本研究で検討したプロセスは金属タンタルスクラップのリサイクルにも適用可能であると考えられる。

8. まとめ

本研究ではタンタルのリサイクルプロセスとして、タンタルコンデンサから直接タンタルを回収するプロセスと、クロール法などの塩化製錬から排出される塩化鉄を主成分とする塩化物廃棄物を利用したタンタルの塩化精錬法について、実験および熱力学的考察をもとに多角的に検討した。コンデンサを大気中で酸化処理したのち、ふるい分けなどの簡便な手法によって、90%以上の歩留まりで99 mass %程度の純度のタンタルを回収できることを

実証した。さらに、コンデンサから回収したタンタルの高純度化だけでなく、チタン製錬の塩素サイクルをも高効率化する新しい環境調和型プロセスについて検討した。 Ta_2O_5 を $FeCl_2$ によって直接塩化することはできなかったが、金属タンタルと $FeCl_2$ を反応させることにより塩化物廃棄物中の塩素を効率よく回収すると同時に鉄を含まない $TaCl_5$ を製造することが可能であることを実証し、塩化物廃棄物を利用する新しいタイプの塩化製錬の可能性を示した。

謝辞 本研究を遂行するにあたり、NECトーキン株式会社の岡英雄氏、吉田勝洋氏にタンタルコンデンサ試料ならびに各種情報の提供をしていただき、キャボットスーパーメタル株式会社の泉知夫氏に様々な助言をいただいた。さらに、チタンの塩化製錬に関しては東邦チタニウム株式会社の小瀬村晋氏に多々ご教示いただいた。また、本研究の一部は財団法人JFE21世紀財団

2003年度技術研究助成のもとに行われた。ここに記し深く感謝の意を表す。

References

- 1) H. Oka: *Metals & Technology*, Agne, Tokyo, Japan, Vol. 72 (2002), 211-215.
- 2) T. Izumi: *Metals & Technology*, Agne, Tokyo, Japan, Vol. 69 (1999), 875-880.
- 3) K. Mineta, T. H. Okabe: *Proc. International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry-XI*, Tokyo, May 19-23 (2003) p.150.
- 4) T. H. Okabe: *The Japan Institute of Metals*, Vol. 43 (2004), 34-42.
- 5) N. Sato, T. Takenaka, Y. Wei and M. Nanjo: "Pyrometallurgical Treatment of Tantalum Capacitor Scrap via Chlorides", *Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University*, 46 (1990), pp. 96-104.
- 6) A. Moriya and A. Kanai: "Titanium Sponge Production at Sumitomo Sitix Corporation", *Shigen-to-Sozai (Journal of MMLJ)*, Vol. 109 (1993), 1164-1169.
- 7) T. Fukuyama, M. Koizumi, M. Hanaki and S. Kosemura: "Production of Titanium Sponge and Ingot at Toho Titanium Co., Ltd.", *Shigen-to-Sozai (Journal of MMLJ)*, Vol. 109 (1993) 1157-1163.
- 8) I. Barin: *Thermochemical Data of Pure Substances*, 3rd ed., VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Federal Republic of Germany, (1995).