灰重石からタングステンの抽出 (第2報)*

正 会 員 清 廉 平**
 正 会 員 中 沢 元 一**
 准 会 員 伊 藤 公 吉**

Extraction of Tungsten from Scheelite (2nd report)

Renpei SEI, Gen-ichi NAKAZAWA and Kōichi ITŌ

This paper describes the following results.

- 1) Solubilities of sodium carbonate at 19°C and 29°C were researched as the function of the concentration of sodium tungstate. These values serves as the foundation of recovery of excess sodium carbonate in the leach liquor obtained by the autoclave-soda process.
- 2) The addition of sodium hydroxide brought very good effect on the extraction from rich ore.
- 3) The tungsten in the leach liquor is reduced partly with impurities in the ore, therefore the yield of calcium tungstate from the leach liquor is 70~80% at the vicinity of pH 7. For the complete recovery, it is necessary to oxidize tungsten to hexavalent with an adequate oxidizing agent like sodium hypochlorite.

1. 緒 言

1) 前報において、強酸分解によらない灰重石の製錬法として、 Na_2CO_3 溶液による加圧抽出法が適当であることを述べたが、本報告では抽出液から過剰の Na_2CO_3 を回収する基礎となる Na_2WO_4 — Na_2CO_3 二塩共存の溶解度曲線、50% WO_3 程度の品位の高い精鉱からの抽出条件、過剰の Na_2CO_3 回収後の抽出液から CaCl_2 による CaWO_4 沈澱生成の条件を研究したので、その結果について報告する。

2. Na_2WO_4 — Na_2CO_3 二塩共存の溶解度曲線

灰重石を Na_2CO_3 溶液で加圧抽出する際に必要な Na_2CO_3 の量は理論量の4倍であるから、抽出液中には生成した約1当量の Na_2WO_4 と約3当量の Na_2CO_3 が含まれている。 Na_2CO_3 は Na_2WO_4 よりも溶解度が小であるから再結晶法により過剰の Na_2CO_3 を回収して抽出に再使用できる。そのためには Na_2WO_4 と Na_2CO_3 の二塩共存の溶解度を知る必要があるので、19°C、29°C における溶解度曲線を求めた。その結果を第1図に示す。溶解度は水100gに溶解する無水物の重量で表わしてある。19°Cの溶解度曲線は $A_1 B_1 C_1$ で、29°Cの溶解度曲線

第1図 Na_2WO_4 — Na_2CO_3 溶解度曲線

は $A_2 B_2 C_2$ である。 $A_1 B_1$, $A_2 B_2$ より下の領域の固相は Na_2CO_3 である。これは200cc三角フラスコを用い、水50ccに $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ を5~40g溶解し、これに同じく粉碎した $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を飽和になるまで溶解、後ゴム栓をして所定温度で時々振盪して固相の析出を促進しながら5時間放置する。これを濾過し秤量瓶に濾液1ccをとり、この重量測定後、 Na_2CO_3 を $\text{N}/10\text{HCl}$ 標準液で定量し、 Na_2WO_4 はシンコニンをうい酸沈澱法で定量し、溶液の重量から Na_2CO_3 と Na_2WO_4 の重量を差引いて水の重量を算出し、水100gに対する溶解度を求めた。 $B_1 C_1$, $B_2 C_2$ より下の領域の固相は Na_2WO_4 で、水50ccに粉碎した $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 30~40gを溶解し、これに $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ を飽和になるまで溶解し、同様にして求

* 昭和29年8月3日受理 昭和29年春季学術講演会講演

** 工業技術院資源技術試験所第2部

めたものである。

本系は三成分一変系であるから、 Na_2CO_3 、 Na_2WO_4 が同時に析出する B_1 、 B_2 は不変点である。

	NaCO_3 g/100g H_2O	Na_2WO_4 g/100g H_2O
B_1	14.2	50.0
B_2	22.5	56.0

19°C を例にとれば、抽出液の Na_2WO_4 が 50g/100g H_2O になるまで蒸発濃縮し、19°C に冷却すれば Na_2WO_4 は析出せずに Na_2CO_3 のみ析出して回収できるが、なお液中には Na_2CO_3 が約 15g/100g H_2O の割合で残ることになり、液中の Na_2WO_4 を CaCl_2 で CaWO_4 の沈澱にして回収する前に HCl でこの残存している Na_2CO_3 を中和せねばならない。

3. 高品位鉬の抽出におよぼす NaOH 添加の影響

30% WO_3 程度の低品位の灰重石精鉬は、 Na_2CO_3 濃度 20~25%、パルプ濃度 400g/l、温度 190°C、圧力 13 気圧、試験時間 4 時間、回転数毎分 45 回転の条件で比較的容易に 96~97% の高い抽出率を得ることができたので、50% WO_3 程度の高品位の精鉬に対し同様に Na_2CO_3 溶液による加圧抽出の実験を行つた結果、少量の NaOH の添加は極めて有効であることを見出した。30% 程度の低品位の灰重石精鉬の場合は、 Na_2CO_3 の溶解度、タングステンの抽出率、不純物の溶出率等を考慮して Na_2CO_3 濃度は 20~25% 溶液で理論量の 4 倍が必要であつたから高品位精鉬の場合も同様な条件で抽出を試みた。試料は大谷鉬山産灰重石浮選精鉬で粒度は -150 メッシュ、49.04% WO_3 である。鉬石 100g、 Na_2CO_3 20~25%、溶液 450cc のパルプで、前報の 30% WO_3 程度の低品位精鉬の場合 100g に対し Na_2CO_3 溶液 250cc であつたから、パルプ濃度は 1.8 倍に稀釈されている事になる。これを温度 190°C、圧力 13 気圧、試験時間 4 時間、回転数毎分 45 回転の条件で抽出した結果次に示す様に余り高い抽出率は得られなかつた。

$\text{Na}_2\text{CO}_3\%$	Na_2CO_3 当量	WO_3 抽出率
20	4	86.7
25	4.5	92.0

パルプ濃度は薄く、しかも抽出率は低いから、オートクレーブの効率を良くするためにはもつと濃いパルプ濃度で抽出率を上げねばならない。前報で述べた如く、NaOH 単独溶液の場合は、可溶性 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を生ずるために反応は進み難いが、 Na_2CO_3 と NaOH の混合溶液を用いると、NaOH は Na_2CO_3 よりもアルカリ性が高いから鉬石の分解を促進し、生じた Ca^{++} は CaCO_3 となり析出するから Na_2CO_3 単独溶液の場合よりも更に反応は進むと考えられる。 Na_2CO_3 と NaOH の混合溶液を用いた灰重石を常圧下で加熱溶解させる Rosenstein と Simonds の方法があるが、この鉬石 100g を Na_2CO_3 70g (3.1 当量)、

NaOH 17g (1 当量)、水 350cc と混合し、100°C、試験時間 4 時間、回転数毎分 45 回転の条件で抽出したが、抽出率は僅かに 19.7% であつた。 Na_2CO_3 と NaOH の混合溶液でも常圧では抽出率は低いので、次に加圧抽出を試みた。

鉬石 100g、水 250cc のパルプの場合、これに Na_2CO_3 と NaOH を加え、温度 190°C、圧力 13 気圧、試験時間 4 時間、回転数毎分 45 回転の条件で抽出した結果、第 2 図に示すように Na_2CO_3 45g (2 当量) 単独溶液の場合は抽出率

第 1 表 抽出率におよぼす NaOH 添加の影響

鉬石 100g (49.04% WO_3 -150 メッシュ)、水 350cc、温度 190°C、圧力 13 気圧、試験時間 4 時間、回転数毎分 45 回転

Na_2CO_3 添加量 (g)	Na_2CO_3 当量	NaOH 添加量 (g)	NaOH 当量	WO_3 抽出率
60	2.7	0	0	62
60	2.7	17	1	86.6
70	3.1	0	0	69.8
70	3.1	17	1	100
80	3.5	0	0	84.9
80	3.5	17	1	100

36.76% で、これに NaOH 17g (1 当量) 添加すると 64.42% に上りその影響は著しいが、NaOH を 2 当量添加しても、71.2% で余り上らない。更に Na_2CO_3 、NaOH の濃度を高くすると残渣が固化してくる。鉬石 100g、水 300cc のパルプの場合、溶液の濃度以外は前記と同じ条件で抽出した結果、第 2 図に示すように、 Na_2CO_3 67.5g (3 当量) 単独溶液の場合、抽出率は 54.1% で、これに NaOH 17g (1 当量) 添加すると 80.44% に上り、NaOH 添加の影響は顕著であるが、NaOH の添加量を 1 当量より増加してもその効果は少ない。

鉬石 100g、水 350cc のパルプの場合、溶液の濃度以外は前記と同じ条件で抽出した結果を第 1 表に示す。 Na_2CO_3 70g (3.1 当量) 単独溶液の場合は抽出率 69.8% であるが、これに NaOH 17g (1 当量) 添加すると 100% に上昇する。 Na_2CO_3 80g (3.5 当量) 単独溶液の場合も抽出率 84.9% であるが、NaOH 1 当量添加すると同様に 100% に上る。

鉬石 100g、水 350cc、 Na_2CO_3 70g (3.1 当量) のパルプ

に、添加する NaOH の量を変化しこれを液の濃度以外は前と同一条件で加圧抽出し、NaOH 添加量の影響をみた。その結果を第3図に示す。NaOH 6g (0.35当量) で

抽出率 70.54%, 12g (0.7当量) では 73.57% で、NaOH を添加しない場合の抽出率 68.97% と大差ないが、NaOH 15g (0.88当量) 添加すると 91.39% に上り、NaOH 添加の効果が現われ、NaOH 17g (1当量) で 100% になる。それ故、添加すべき NaOH の量は 1 当量で必要且十分である。以上の温度、圧力の条件は、 Na_2CO_3 単独溶液で 30% WO_3 程度の灰重石から WO_3 を抽出する条件と同一であるが、 Na_2CO_3 と NaOH の混合溶液の場合は、より低い圧力、温度でも高い抽出率が得られないかと鉱石 100g, 水 350cc のパルプに Na_2CO_3 70g (3.1当量), NaOH 17g (1当量) を加え温度、圧力の影響を見たが、第4図に示すように、やはり温度 190°C 、圧力 13 気圧が必要である。以上の実験結果より、50% WO_3 程度の品位の高い精鉱は、 Na_2CO_3 単独溶液で加圧抽出するには Na_2CO_3 20~25% 溶液でパルプ濃度を 1:5 位に薄くする必要がある、しかも余り高い抽出率は得られないが、 Na_2CO_3 と NaOH の混合溶液の場合は、パルプ濃度を 1:3.5 にし、 Na_2CO_3 を 3 当量、NaOH を 1 当量加え温度 190°C 、圧力 13 気圧、試験時間 4 時間、回転数毎分 45 回転の条件で抽出すれば 100% の抽出率が得られることが判つた。

4. CaWO_4 沈澱生成の条件

4.1 抽出液から CaWO_4 沈澱生成におよぼす pH の影響

品位 25.77% WO_3 , 0.08% Sn, 1.69% P, 粒度 -150 メッシュの大谷鉱山産灰重石浮選精鉱 200g を 20% Na_2CO_3 溶液 500cc と混合後、温度 190°C 、圧力 13 気圧、試験時間 4 時間の条件で抽出し、濾過、洗滌後抽出液を 1 l に稀釈した。この稀釈液 10cc (0.5088g WO_3 含有) に水 90cc を加え、これを dil HCl で pH を変化し、ガラス電極 pH メーターでその値を測定した。次に CaCl_2 溶液 (比重 1.24) を添加し CaWO_4 の沈澱を作り煮沸後再び CaCl_2 溶液を滴下し沈澱の生じないのを確かめ、濾過後沈澱をシンコニン溶液を用いる酸沈澱法で WO_3 を分析した。その結果を第5図に示す。pH 8.79 まではほとんど 100% の沈澱率を示しているが、それより中性になるにつれ、沈澱率は下り pH 7.75 で 96.6%, pH 7 で 77% である。

渡辺氏は、ソーダ焙焼後の抽出液に CaCl_2 を加え Na_2WO_4 を CaWO_4 にして沈澱する際、液の pH と沈澱率は密接な関係があり、塩基度 0.6 の時、沈澱率は最高で、それより塩基度が低くとも高くとも沈澱率は減少し塩基度は 0.6 より高い方が低いよりも沈澱率の減少は少ないと述べているが、その理由は明らかにされていない。この沈澱率の減少は、溶出した不純物のために 6 価のタンゲステンがある程度還元され低級原子価のタンゲステンが生じたために完全に沈澱しないのではないかと考えられる。これを確かめるために、抽出液 10cc をとり、これに水 90cc、濃度 8% NaClO 5cc を加え、dil HCl で pH を 7.3, 7.03 にし、 CaCl_2 を添加した。pH 7.03 のものは添加直後は沈澱を生じないが、加熱すると CaWO_4 を沈澱してくる。沈澱率は pH 7.3, 7.03 のいずれも 98.3% でほとんど 100% に近い。それ故抽出液中のタンゲステンの一部は還元されて 6 価より低い多分 5 価のタンゲステンが混じており、適当な酸化剤を加え、還元したタン

グステンを6価に酸化すれば pH 7 附近でも沈澱率はほとんど 100% である。

4.2 純粋な Na_2WO_4 水溶液から CaWO_4 沈澱生成におよぼす pH の影響

抽出液中の Na_2WO_4 を CaWO_4 にして沈澱させる時、pH 7 附近で沈澱率が低いのは還元されて 6 価でなくなつたタングステンが一部混じっているためであることが判明したが、更にこれを確認するため、試薬 Na_2WO_4 を種々の濃度の Na_2CO_3 および NaOH 溶液に溶解し、 CaWO_4 の沈澱率と pH との関係をみた。M/10 試薬 Na_2WO_4 水溶液 10cc と種々の濃度の Na_2CO_3 および NaOH 水溶液 90cc を混じ、pH 測定後 CaCl_2 水溶液(比重1.24)10cc を添加し、少し加温する。 CaWO_4 の沈澱率と pH の関係を第2表に示す。pH 7 以下の溶液は dil HCl を滴下し

第2表 CaWO_4 沈澱生成におよぼす pH の影響
(純粋な Na_2WO_4 の場合)

Na_2CO_3 溶液		NaOH 溶液	
pH	沈澱率%	pH	沈澱率%
10.95	98.6	11.80	99.9
10.62	98.8	11.51	99.8
10.04	98.7	11.12	99.7
9.88	99.2	10.34	100
9.57	99.7	9.96	99.9
9.08	100	9.43	99.7
8.09	99.4	8.69	99.7
7.13	98.5	8.04	99.8
6.18	0	7.42	100
4.98	0	—	—

以上の Na_2CO_3 又は NaOH 溶液では CaCl_2 により完全に CaWO_4 を沈澱し、アルカリ性溶液においては沈澱率は pH により変化しない。

4.3 CaWO_4 沈澱生成におよぼす酸化剤又は還元剤の影響

Na_2WO_4 の水溶液に酸化剤又は還元剤を添加してタングステンの原子価を変え、 CaWO_4 沈澱生成におよぼす影響をみた。

酸化剤の影響： Na_2WO_4 水溶液に H_2O_2 を添加すると、 Na_2WO_5 を生じ masking effect のため Ca^{++} 又は Ba^{++} を加えても沈澱を生じ難くなる⁵⁾。M/10 試薬 Na_2WO_4 水溶液 10cc をとり、これに $1\text{MH}_2\text{O}_2$ 10cc を添加すると溶液は澄明な黄色となる。次に種々の濃度の NaOH 溶液 80cc と混合し pH 又は塩基度測定後 CaCl_2 溶液 (比重1.24) 10cc を添加し沈澱を生じさせる。

アルカリ濃度の低い液はガラス電極 pH メーターで pH を測定し、アルカリ濃度の高い液はガラス電極 pH メーターでは不正確であるから HCl 標準液で滴定して塩基度を決定した。その結果、第6図に示すように 0.24N で沈澱率約 50% で最高であり、それよりアルカリ性が弱くなると沈澱率は急激に下り、pH 11.25 以下では沈澱は生じない。又 0.24N より大になつても沈澱率は下り、0.72N で 50% である。

第6図
酸化剤又は還元剤添加の場合、 NaOH 濃度と CaWO_4 沈澱率との関係

還元剤の影響： $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 3g を HCl に溶解し、これに過剰の NaOH を加えると Na_2SnO_2 となつて溶解する。これを 100cc に希釈して還元剤として使用した。この溶液 1cc は $\text{Sn} 0.01561\text{g}$ を含む。前記 Na_2SnO_2 溶液 1cc に水 10cc を加え、dil HCl で中和しこれに M/10 試薬 Na_2WO_4 溶液 10cc を加える。次に種々の濃度の Na_2CO_3 又は NaOH 溶液を加えて 100cc とし、静かに約 30 分間加温し aging する。aging を行わないで直ちに CaCl_2 溶液を加えると CaWO_4 の沈澱を多量に生じ還元が不十分であつた。aging 後、液の pH を測定し CaCl_2 溶液 (比重1.24) 10cc を加える。その結果を第3表に示す。

第3表 CaWO_4 沈澱生成におよぼす還元剤の影響
(M/10 Na_2WO_4 10cc に $\text{Sn}^{++} 0.01561\text{g}$ 添加)

Na_2CO_3 溶液		NaOH 溶液	
pH	沈澱率%	pH	沈澱率%
10.3	8.64	11.3	23.53
9.6	8.64	9.72	12.79
9.05	6.15	8.1	11.61
7.71	7.77	7.25	12.13

これらの液は青色を呈し、タングステンが 6 価から 5 価に幾分還元されていることを示す。pH 10 以上の液はほとんど沈澱を生成しない

が、暫時放置すると青色がなくなり沈澱を生じてくる。更に煮沸すると沈澱生成は速かである。次にアルカリ濃度が高い溶液は、HCl 標準液で滴定して塩基度を決定した。この場合の Sn^{++} の影響を第6図に示す。0.22N で沈澱率 51% で最高を示し、これよりアルカリ性が低くなると急激に沈澱率は減少し、アルカリ性が 0.22N より高くなつても沈澱率は下る。

以上の実験結果より、 Na_2WO_4 溶液に CaCl_2 を添加して CaWO_4 の沈澱を生成させる際、タングステンが 6 価の時は pH 7 以上で沈澱は完全であり、アルカリ濃度の差による影響はないが、タングステンが酸化又は還元されて 6 価でなくなると沈澱しなくなる。抽出液中のタングステンは不純物のために幾分還元されているから、適当な酸化剤を加えてタングステンを 6 価にする必要がある。

5. 結 言

(1) 灰重石よりタングステンを Na_2CO_3 溶液で加圧抽出した抽出液より過剰の Na_2CO_3 を回収する基礎とな

る19°C, 29°Cにおける Na_2WO_4 — Na_2CO_3 二塩共存の溶解度曲線を求めた。

(2) 50% WO_3 程度の品位の高い、鉬石に対しては、 Na_2CO_3 溶液に NaOH を添加するとその効果は著しく、鉬石100gと水350ccのバルブに Na_2CO_3 70g(3当量)、 NaOH 17g(1当量)を加え、190°C, 13気圧、試験時間4時間、回転数毎分45回転の条件で抽出すれば100%の抽出率が得られた。

(3) アルカリ性溶液中のタングステンが酸化又は還元されて6価でない時は CaCl_2 による沈澱生成は不完全である。抽出液中のタングステンは不純物のために幾分還元されており、pH7付近で CaWO_4 の沈澱率70~80

%であるから、完全に沈澱させるために、 NaClO の様な適当な酸化剤を添加してタングステンを完全に6価にする必要がある。

試料その他種々御援助を頂いた栗村鉱業所に対し深く謝意を表す。

参考文献

- 1) 著者：日本鉱業会誌，69巻，785号，昭和28年11月，505~508頁
- 2) Rosenstein and Simonds: U. S. Patent 1,244,082
- 3) 渡辺元雄：日本鉱業会誌，65巻，730号，昭和24年1月，18~27頁
- 4) Mellor: A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry vol XI, p. 764
- 5) Fritz Feigl: Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions, p.77

Book Review

グルックアウフ

Bd. 3 Nr. 7

• RITTER, NANS ULRICH: 近代切羽支保を使う場合に犯しやすい誤ち
• FRÖHLICH, KARL: 坑道支保用トーマス鋼の熱処理についての3間年の経験
• EISENSTECKEN, FRANZ: 圧気輸送管内の防食

Bd. 3 Nr. 8

• DOMKE, HANS: Ickern 炭鉱における新しいグレーベバルト列車運搬による急傾斜層の作業集約
• BRENDENBRUCH, ERNST: 坑内火災の制圧
• EPPING, GÜNTHER: 機関車運搬における災害と機関車の形態の改良によるその防止
• LORENZ, GERHARD: 高灰分燃料のガス化に関する新しい成果

地学雑誌

Vol. 63 No. 3

—75周年記念特別号—

• 創立75周年に当って(細川護立)
• 東京地学協会の沿革(大井上義近)
• 測地学75年(宮部直己) • 日本の地震学のあゆみ(松沢武雄) • 日本の火山研究の回顧(津屋弘達) • わが国の地質調査事業の沿革(山根新次・三士知芳) • 明治以後の鉱物学界(原田準平) • 考古学の回顧(鳥居竜蔵)

日本鉱業協会誌

7巻 10号

• 欧米の亜鉛ダイカスト工業技術に

ついて(松下一夫) • 銅鉬業合理化の現状とその推進対策(銅鉬業合理化推進委員会) • 国際錫協定の経緯と問題点(調査部) • 鉬業権擁護と資源開発のために

北海道鉱山学会誌

10巻 5号

• 電気応動装置によるコールピックの性能試験の1例(前野良久・鈴木勝・斎藤有一) • 天北炭の炭質調査結果について(柴岡道夫) • 北海道の炭鉱用ジーゼルロコの使用現況について(若林忠) • 北海道鉱山学会第5部鉱山地質部会第1回研究会報告

ERZMETALL

Sept. 1954

• KIZNICA eine neue Bleierzlagerstätte im Revier Janjevo, kosmet, Jugoslawien (Martin Donath) • Aufbereitung von Magnetit zu hochprozentigem Konzentrat und dessen Weiterverarbeitung zu Eisenschwamm in Persberg. • Über eine Schmelzfluss-Reaktion zwischen Zinkoxyd (Ernst Justus Kohlmeyer und Gerhard Goldschmidt) • Kohlenanoden für die Aluminium-Elektrolyse (Werner Helling, Robert)

SCHLÄGEL und EISEN

Aug. 1954

• Studium der Gebirgsbewegung

in einem Rückbau auf der Grube "Lancashire No. 15" Pa. (A. J. Barry und J. J. Woiciechowsky) • Über Versuche zur Staubbekämpfung mit Chlormagnesium-Lauge bei der Bergbau AG Constantin der Große. (J. Reusch)

Sept. 1954

• Die Deutsche Bergbau-Ausstellung 1954 • Die Maschine als Helfer des Bergmanns (Fritz Toussaint) • Betriebserfahrungen mit nachgiebigem Grubenausbau (K. H. Voss) • Der Starre Uerdinger Grubenstempel und sein Einsatz in den Niederlanden. • Gebirgsdruckmeßgeräte. • Verbesserung der Wirtschaftlichkeit von Lutzenventilatoren. (H. Meiners)

World Mining

Oct. 1954

• Use of Geophysics Pays Off at Pima With Disclosure of Copper Orebody. • New Mines and Plants In Surinam Assure Bauxite Supply For Alcoa. • How Santa Fe's Haystack Uranium Co. Plants and Schedules Uranium Mining.

Book Review