低品位灰重石鉍の処理について*

正 会 員 那 須 重 治**

On the Treating of Low grade Scheelite Ore

Juji NASU

An economical treating method to produce metallic tungsten from domestic low grade scheelite for hard metals and electric filament was investigated. The impurities, such as S and As in scheelite are removed by roasting and by mixing a magnesia mixture on leaching procedure in autoclave. Soluble SiO_2 is precipitated by controlling pH of leached solution. Mo is controlled when para-tungstate is precipitated after purifying it by acid precipitation. Thus produced tungsten can be used as well as metal produced from wolframite for above uses.

1. 緒 言

タングステンの普通処理される鉍石としては、大部分が鉄マンガン重石及び灰重石であるが、日本の産出鉍石の約7割は灰重石であるにもかかわらず、超硬用、フィラメント用の金属タングステンの製造はほとんど鉄マンガン重石に依存している。金属タングステンの製造用原鉍に灰重石が嫌われる理由として Blair T. Burwell 氏¹⁾は第1に大抵の灰重石には金属タングステン使用者の嫌う Mo, P, As, Cu, Sb, Bi 等の多くの不純物がありこれらの除去が仲々厄介である。第2には灰重石が極めて砕け易いのでテーブルやジガー等の機械的選鉍時にスライム損失が多くなる。第3に灰重石は他のタングステン鉍より浮選し易いが、浮選剤は Mo や Cu の酸化鉍物をも浮かせて精鉍中に不純物が多くなる。最後に灰重石の鉍床が他の鉍床に比してしばしば大きい、大抵は低品位で、開発及び設備に大資本の投下が必要である。という4つの理由を挙げている。以下に記すような研究により灰重石中の不純物が、経済的にどれ程まで除去可能であるかを、当社の京都府下の大谷鉍山の灰重石を原料にして、調査して見た。

2. 鉍石の前処理

2.1 酸化焙焼試験

ニクロム線加熱による 5 kVA のマッフル炉にて第1表の原鉍を、150mesh 以下に砕き、600°C より 1000°C までの温度で空気酸化焙焼を行い、後水洗し、As, S, Mo, P の4元素に関して不純物の除去率を試験した。

焙焼条件は上記温度にて磁器灰皿を用いて、2時間焙

焼、30分毎に混合した。水洗条件は室温にて焙焼鉍 20g に対して水 250cc を加え、攪拌・静置・沈降後傾斜洗浄を3回行い、これを濾紙上に移し、濾液及び洗浄液と合して、1 l とした。その試験結果を第2表に示す。

本表に見るように、除砒率は 850°C 以上において著

第1表 原鉍分析例

成 分	WO ₃	SiO ₂	As	P	S	Cu
%	46.43	7.34	2.43	0.17	4.75	0.11
成 分	Mn	Fe	Sn	Mo	CaO	
%	1.51	11.54	5.40	0.005	8.92	

第2表 酸化焙焼及び同水洗鉍の温度変化による不純物の影響

鉍種	焙焼温度 °C	As		S		P		Mo	
		%	除去率%	%	除去率%	%	除去率%	%	除去率%
焙焼鉍	600	0.68	72.0	0.52	89.1	0.17	0	0.004	0
水洗鉍	600	0.68	72.0	0.12	97.5	0.17	0	0.003	0
焙焼鉍	650	0.67	72.3	0.42	91.2	0.18	0	0.005	0
水洗鉍	650	0.66	72.6	0.10	97.9	0.17	0	0.003	0
焙焼鉍	700	0.63	74.0	0.22	95.4	0.18	0	0.005	0
水洗鉍	700	0.63	74.0	0.05	98.5	0.17	0	0.003	0
焙焼鉍	750	0.61	74.8	0.11	97.7	0.17	0	0.005	0
水洗鉍	750	0.60	75.2	0.03	99.4	0.17	0	0.003	0
焙焼鉍	800	0.55	77.3	0.09	98.1	0.17	0	0.005	0
水洗鉍	800	0.54	77.6	0.03	99.4	0.17	0	0.003	0
焙焼鉍	850	0.50	79.3	0.03	99.4	0.17	0	0.003	0
水洗鉍	850	0.49	80.1	0.02	99.6	0.17	0	0.003	0
焙焼鉍	900	0.18	93.0	—	—	—	—	—	—
水洗鉍	950	0.09	96.3	—	—	—	—	—	—
焙焼鉍	1,000	0.07	97.1	—	—	—	—	—	—

第3表 硫化焙焼及び同水洗鉍の温度変化及び硫黄華の添加量による不純物の動向

硫黄華 添加量	焙焼温度 °C	鉍 種	As		S		P	
			%	除去率	%	除去率	%	除去率
5%	750	焙焼鉍	0.28	88.4	0.11	97.7	0.17	0
5%	750	水洗鉍	0.25	89.6	0.04	99.2	0.17	0
5%	850	焙焼鉍	0.13	94.6	0.04	99.2	0.17	0
5%	850	水洗鉍	0.11	95.5	0.02	99.6	0.17	0
10%	750	焙焼鉍	0.16	93.4	0.13	97.2	0.17	0
10%	750	水洗鉍	0.08	96.8	0.02	99.6	0.18	0
10%	850	焙焼鉍	0.09	96.4	0.03	99.4	0.17	0
10%	850	水洗鉍	0.08	96.8	0.01	99.8	0.17	0

* 昭和31年4月16日受理、昭和30年10月地下資源関係学会合同秋季大会（於京都大学）講演会にて発表

** 株式会社栗村鉍業所 常務取締役

1) Mining World, June, 1955. pp. 44/9.

しく増大している。

2・2 硫化焙焼試験

上記マッフル炉にて単体硫黄各 5%, 10% (重量比) を添加して, 750°C, 850°C にて焙焼を行い, 水洗した鉱石と, 水洗しない鉱石とを比較した。

本焙焼においても As に顕著なる脱砒率が見られ, 10 %のS添加による 850°C の結果は酸化焙焼 1000°C の除砒率に匹敵する。

3. オートクレーブによる灰重石の分解

3・1 添加剤を加えざる場合の分解

1 l のオートクレーブを用い, 圧力約 13, 14 及び 16 kg/cm², 温度 190°C, 195°C 及び 200°C とし, 攪拌器の回転速度 90 rpm に 4hr. 原鉱は第 4 表のような浮選鉱及び同 900°C 酸化焙焼鉱を用い分解した。

第 4 表 オートクレーブ分解に用いた原鉱品位

	WO ₃	SiO ₂	As	P	S	Cu	Mn	Fe	Sn	CaO	CO ₂
生 鉱 石	18.12	3.77	0.056	2.05	1.20	0.18	0.54	1.59	0.10	41.02	24.26
900°C 焙 焼 鉱 石	23.99	4.74	0.011	2.64	1.40	0.22	0.70	2.00	0.15	52.84	—

分解は 300 g (—150mesh) の鉱石に対して 20%Na₂CO₃ 溶液 4 当量を用い, 分解後抽出液と洗浄液と合して 2 l とした。第 5 表に生鉱石及び焙焼鉱石の各場合における分解条件の差による各種成分の抽出率を表にして示した。

第 5 表 鉱種及び分解条件の差による各種成分の溶出率

鉱 種	分解の 条 件	溶 出 率 (%)						
		WO ₃	As	S	P	Sn	SiO ₂	Cu
生 鉱 石	130°C	95.69	0	7.44	0.33	0	10.21	0
	195°C	98.99	0	8.47	0.36	0	11.41	0
	200°C	99.96	1.19	8.78	0.39	0	13.88	0
焙 焼 鉱	197°C	19.87	0	9.07	0	0	1.31	0

上表の生鉱石 200°C 分解における As の溶出率 1.19 %もこの抽出液より生産した CaWO₄ 中には trace で好成绩であった。焙焼鉱中の CaO は 200 g 中 105.68 g を含み 4 当量の Na₂CO₃ を全部 NaOH に分解してなお CaO が過剰となり, 結局 CaWO₄ が NaOH で分解され難いことはわかるが, 約 20 %は Na₂CO₃ として存在する間に分解したものであろう。S は焙焼の際 SO₂ となり CaO に含まれたものが溶出して, 約 91 %の溶出率を示した。Calcite を含む鉱石の焙焼は, 特別の場合を除いて, 必要ないものと思われる。なお両鉱種とも, 採用せる分解条件は, 工業技術院資源技術試験所の, 清中沢, 伊藤 3 氏の報告にしたがった。

2) 日本鉱業会誌 69 (昭28) 505/8

3) Maslenitzki, I. N., Tzvetny Metal, 4-5 (1939) 140/3.

第 6 表 各種添加剤を加えた場合の各成分溶出率

添 加 剤	添加量 (重量%)	溶 出 率 (%)					
		WO ₃	As	S	P	Sn	SiO ₂
KClO ₃	10	99.76	2.99	72.25	0.37	0	8.84
活性炭素	10	99.98	0	14.53	0.44	0	10.74
SiO ₂	0.92	99.87	0	7.36	0.28	0	12.57
SiO ₂	5	100.00	0	5.64	0.20	0	9.00
SiO ₂	10	99.85	0	6.86	0.23	0	4.21
CaO	3.5	96.30	0	16.56	0.78	0	29.31
CaO	4.4	99.74	0	17.64	0.78	0	29.58

3・2 添加剤を加えた場合の分解

原鉱は浮選鉱の生鉱石を使用し, 分解条件は 15kg/cm² 温度 197°C, その他の条件は前記同様として, 酸化剤, 還元剤, SiO₂ 及び CaO を添加した場合の各種成分の溶出率は第 6 表のようである。

使用せる活性炭素は, 水分; 14.30%, 灰分; 6.20%, 可溶硫酸塩中の S; 0.44% のもの。珪石は, SiO₂; 99.26 %のもので, 0.92 %の添加は鉱石中の SiO₂ と合して CaWO₄ 中の CaO と CaSiO₃ を生成するものと仮定して 1 当量としての添加量である。

SiO₂ の添加は Maslenitzki 氏の提案せるもので, 灰重石がソーダ灰のみにては相当量使用しても, 仲々完全分解が出来ないが, SiO₂ を加えると次式の分解が起り反応が促進されとの意見によつたものである。

CaO の添加はこの逆で SiO₂ 抑制のために加えたのである。いずれの添加剤も第 6 表に見られるように一長一短あり, 鉱石の種類, 及び最終製品の用途により, いずれを採用するかを定むべきで, 当社の大谷鉱山の浮選鉱には, 添加の必要を認めない。

4. 溶液中より As 及び P の除去

第 4 表の生鉱石及び焙焼鉱をオートクレーブで分解しそのまま CaWO₄ を生成させると, 第 7 表のような CaWO₄ の組成となる。CaWO₄ の生成条件は CaCl₂ 溶液 (比重 1.160, CaCl₂ 207g/l, pH 5.6) を WO₃ に対し 1.1 当量加え, アンモニア水にて pH 9~10 とし, 温度 80°C で生成した。

第 7 表 除砒, 除磷しない場合の CaWO₄ の品位

	CaWO ₄ %	Ca ₃ (AsO ₄) ₂ %	Ca ₃ (PO ₄) ₂ %	CaCO ₃ %	灼熱損失 %	WO ₃ 收率 %
生原鉱より	91.15	3.90	0.10	0.98	3.48	99.96
焙焼鉱より	93.77	2.29	0.56	0.12	2.80	99.98

表に見る通り As, P の含有率は相当多いので, Na₂WO₄ 溶液中よりマグネシア混合物で除去する方法を試みた。

第8表 マグネシア混液添加量と P, As の除去率の関係

Mag. mix 添加量	WO ₃ %	As %	P %	S %
2	74.92	0.088	tr	0.125
4	74.16	0.019	tr	0.125
6	73.36	tr	tr	0.145
8	74.52	0.024	tr	0.106
10	73.98	0.022	tr	0.063

すなわち WO₃; 25.39 g/l, As; 0.461 g/l, P; 0.059 g/l の組成の抽出液を用い、マグネシア混合物を As, 及び P の 2, 4, 6, 8 および 10 当量を加え処理後、それぞれ CaWO₄ を生成した CaWO₄ 中の As, P は第8表のようである。

第8表に見る通り As, P を 0.05 % 以下にするためには、上記の溶液ではマグネシア混合物 4 当量を添加すればよいことがわかった。

5. 溶液中より SiO₂ の除去

オートクレープよりの抽出液を HCl にて中和の際、H₂SiO₃ の膠状沈澱が析出する。この場合どのような条件

第9表 単独溶液よりの SiO₂ の析出

溶液中可溶性 SiO ₂ 量 (g/l)	pH	温度 (°C)	H ₂ SiO ₃ の析出状態
39.56	>9.6	室温	膠状となり濾過不能
19.78	8	"	"
9.89	8	"	混濁液となる
9.89	8	70~80	膠状沈澱となるも濾過可能
6.80	8	室温	安定
6.80	8	70~80	やや混濁する

が最適であるかを確かめるため、次の実験を試みた。

5・1 珪酸ソーダ単独液の場合、 HCl (1+1) 添加による

H₂SiO₂ の析出状態

Na₂SiO₃ の溶液を調整して SiO₂ 量を定量し、第9表のように4種の濃度の溶液を作つて供試料とした。

SiO₂ 単独液の場合は 6.8g/l まで pH を酸性側に移行する間も

第10表 合成液よりの SiO₂ の析出

合成液の組成 (g/l)	No.	pH	温度(°C)	析出せる SiO ₂ (g/l)	除去率 (%)
SiO ₂ : 1.70 WO ₃ : 100	1	8	70~80	1.35	79.4
Na ₂ CO ₃ : 100	2	8.6	70~80	1.42	83.5
SiO ₂ : 3.40 WO ₃ : 100	1	7	70~80	1.51	44.3
Na ₂ CO ₃ : 100	2	8	70~80	2.42	71.2
	3	8	70~80	2.65	77.9
	4	8.4	70~80	3.18	93.6

H₂SiO₃ の析出を見ず。この場合遊離アルカリ及び、酸による塩の生成も少なく、H₂SiO₃ の凝析を促す電解質の不足、溶液濃度の稀薄等のためと考えられる。

5・2 Na₂SiO₃ に Na₂WO₄・2H₂O 及び Na₂CO₃ を加えた合成液の場合

上記同様に HCl による H₂SiO₃ の析出状態を調べ、分離した H₂SiO₃ を定量し、同時に pH を測定した。第10表にその結果を示す。

析出せる H₂SiO₃ は定量形でなく、塩類除去洗滌の際若干溶液中に移行するから、定量した除去率は、実際より低値を示す。定量した SiO₂ はすべて弗酸処理より純 SiO₂ として秤量したものである。H₂SiO₃ の析出時の pH は 8.4 付近が最もよく、温度が低い場合は凝析し難く 80°C 程度に加熱する必要がある。

6. CaWO₄ 生成時における pH と 不純物の動向

鉍石を分解して Na₂WO₄ 溶液を作つた時、なお純化する目的で、一般には CaWO₄ を作る。この際、P 及び As も、カルシウム塩として沈澱するが、その生成 pH と CaWO₄ 生成 pH に差異があれば、この際に不純物との分離が可能となるわけである。試験せる Na₂WO₄ の溶液の組成は、

WO ₃	As	P	S
25.39 g/l	0.461 g/l	0.059 g/l	0.165g/l

のもので、これを 500cc とり過剰の Na₂CO₃ を HCl にて分解し pH1~2 とした後、CaCl₂ を WO₃ の 2 当量加えて 80°C に加熱し NH₄OH (1+1) 水を滴下して pH を 5~10 に調節し、生じた沈澱を濾別し、組成または不純物の動向を調べ第11表のような結果となつた。

第11表 CaWO₄ の生成時における pH と不純物の関係

pH	沈澱の生成状態	得たる沈澱重量 (g)	生成物の生成及び生成率							
			WO ₃ % 同生成 率 %	As % 同生成 率 %	P % 同生成 率 %	S % 同生成 率 %	WO ₃ % 同生成 率 %	As % 同生成 率 %	P % 同生成 率 %	S % 同生成 率 %
5	生ぜず	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	"	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	"	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7.1	やや白濁する	0.9	70.30	1.7	—	—	—	—	—	—
8	多量に沈澱する	47.1	73.52	95.6	1.47	100	0.161	85.4	0.221	41.9
9~10	沈澱する	1.5	64.54	2.7	—	—	0.007	0.1	0.209	1.2

第11表は3回の試験結果で、pH 8 において WO₃ の大部分が沈澱し、同時に As は 100%, P は 85 %, S は 42% が沈澱する。したがつて抽出液中の不純物を pH によつて CaWO₄ と分離する適当な点を認められず不可能である。pH 7.1 の沈澱の主成分は、CaWO₄ であつて、pH 9~10 の沈澱は CaCO₃ を相当含んだ CaWO₄ を形成している。

7. 蒸発法によるパラタングステン酸 アンモンの精製

下記品位の人造シーライト (−200mesh) 200 g を温湯 100cc にて泥状となし、これを濃塩酸 300cc を湯煎上

第1図 パラタングステン酸アンモン晶出装置

WO ₃ %	P %	As %	S %
75.70	0.012	0.026	0.146

第12表 タングステン酸の分析例

灼熱減量 %	Fe %	P %	As %	S %	N.V.R. %	WO ₃ %
0.01	0.002	0.004	tr	tr	0.283	rest

第13表 蒸発量の変化によるパラ塩の不純物

蒸 発 量 %	分 析 値					tap vol. cc/100g	収 率 %
	灼熱減量	WO ₃	Fe	P	N.V.R.		
54	11.12	88.87	0.0005	0.0005	0.0010	38.8	68.05
68	11.01	88.98	0.0005	0.0005	0.0010	39.1	77.40
72	11.11	88.88	0.0003	0.0005	0.0014	38.3	78.10
80.1	11.04	88.95	0.0007	0.0005	0.0004	38.5	79.30
89.5	11.14	88.85	0.0005	0.0005	0.0005	36.1	85.20

に、85~90°C に加熱中に攪拌しながら徐々に加え、2時間後 8cc の濃硝酸を添加、30分間なお加熱を続けた後 1 l に、熱湯にて稀釈し、一夜静置する。生成した H₂WO₃ を稀塩酸 10+100, 5+100, 2+100 及び水にて充分洗滌し濾過せるタングステン酸中の不純物は第12表のようである。ただし試料は灼熱して、WO₃ となしたるものにつき試験した。

この含水タングステン酸をアンモニア水に溶解、濾過し、原液となした溶液は 150.06 g/l WO₃ を含む、比重 1.135 のタングステン酸アンモンの溶液である。本実験においては、この原液を 500cc づつ使用し、試験設備は第1図に示した。得られたパラ塩の結晶は濾過により母

第14表 蒸発速度変化による不純物の動向

蒸発速度 cc/hr	蒸発量 %	分 析					tap vol cc/100g	収率 %	備 考
		灼熱減量	WO ₃	Fe	P	N.V.R.			
153	92	11.09	88.90	0.0002	0.0005	0.0004	40.5	84.6	open にて 100°C open にて 70°C 減圧蒸発攪拌なし
113	95.8	11.08	88.90	0.0003	0.0005	0.0003	37.9	85.8	
18	53.4	11.09	88.90	0.0005	0.0005	0.0004	42.8	67.5	
145	85.6	11.21	88.78	0.0004	0.0005	0.0012	42.4	78.1	

液と分別し、稀アンモニア水 (3%) にて 2 度濾紙上より洗滌した。この試料は 70°C にて乾燥して、分析その他の検定を行った。第1図の結晶生成装置を略説すると、ガラス製の攪拌棒を有する水銀シールのフラスコに、ポンプにより中の空気を吸出し一端より自由に空気が入る様にしたものをを用いた。

7・1 蒸発速度を一定にして蒸発量を変化させた場合

蒸発速度を 75cc/hr に保ちながら蒸発量を 54%, 68%, 72%, 80% 及び 89.5% と変化して得られたパラ塩の分析例を第13表に示す。

第13表によると Fe, P の不純物については、蒸発量の変化に影響はないが、0.0005% 程度は混入する。N. V. R. (不揮発性残渣) は 90% 蒸発量程度までならば、影響はほとんどなく、その他の因子、例えば不純物の混入等の影響の方が大であると思われる。

7・2 蒸発速度を変化させた場合

実験装置の不備から蒸発量は一定に出来なかつたが、蒸発速度を種々に変えた分析結果を第14表に示す。

第14表に見るように蒸発速度等には不純物は余り影響が見られない。結晶形については攪拌の影響が大なるた

め一般的結論が出せなかつたが、全く攪拌しない場合は大きな結晶のものが得られる。

前記試験において Mo が原液中に少なかつたので、次のような合成液を作つて Mo の動向を明らかにした。別に調製した 168.03 g/l の WO₃ を含む比

重 1.1495 のタングステン酸アンモン溶液 930cc に対し、1cc 中に 0.04296 g の Mo を含むモリブデン酸アンモン溶液 70cc を加え、1 l につき WO₃ 及び Mo をそれぞれ 156.27 g, 3.0072 g を含む溶液を調製した。試験にはこの合成液 300cc づつ使用し開放にて 100°C の湯煎上に、蒸発速度を 100cc/hr に一定にして蒸発量を 56.7, 65.7 及び 95.0% と変え、前同様の試験条件にてパラ塩を晶出した。その結果を第2図及び第3図に示す。第2図によると WO₃: Mo = 50:1 の原液よりパラ塩を晶出するに 56% の蒸発量で 0.152% Mo のものとなり、蒸発量の増加と共に急激に Mo % が増加する。

また原溶液よりパラ塩に混入する Mo の混入率は第3図に示す。この曲線は Mo の量の多少により若干変化あるものと考えられるがその傾向は原液中の Mo の量に変化なく現われるものと思われる。

8. 結 言

各項目に亘つては、すでにそれぞれ一応の成果を述べたが、要約する

第2図 蒸発量と Mo 含有率の関係曲線

と、鉬石中の S 及び As は、酸化または硫化焙焼の前処理を行つて抽出液に溶出することを防止しなければならない。焙焼鉬または焙焼の必要のない鉬石をオートクレーブにて分解した抽出液中の As 及び P の含有量を下げ、ためマグネシア混合物を用いたが、その添加量により、主として As の量は調節可能である。可溶性の SiO_2 は過剰の Na_2CO_3 を HCl にて分解の際、pH を 8.4 前後に調節して、 SiO_2 を析出せしめ得る。かくして生成された不純物の少ない人造シーライトを、なお酸沈により純化しさらにパラ塩を晶出して、高純度のタングステ

第3図 蒸発量と Mo 混入率の関係曲線

ン塩となし得る。Mo の含有量はパラ塩の析出時に調節し得る。以上により国内産低品位灰重石鉬より、金属タングステンを製造し、W線、棒その他の超硬質合金工具用の素材として、現在相当量使用しているが、充分使用可能である。

終りに本研究は昭和30年度の応用研究に指定され、補助金を戴いてなされたものである事を付記するとともに本研究を指導、担当された栗村鋳業所神崎川工場長、村本豊四郎氏及び同研究課長山田孝一氏等に深謝する次第である。

特 許 出 願 公 告 (鋳業関係)

公告番号	分 類	願書番号	発 明 の 名 称	出 願 人	
				都府県 国 籍	氏 名 (名称)
抗4901	10 A521 (10 J121.1)	28-22040	鋅解炉における銑鉄粉装入装置	香 川	富 家 茂
4902	10 B 2 (10 A402) (10 A 21)	30-11555	金属リチウム、ナトリウム及びカリウムの製造装置	大 阪	(株)本莊亜鉛工業所
4904	10 J223.2	29- 9656	ニッケル電解液中よりのコバルトの回収方法	東 京	住友金属鋳山 (株)
4907	10 P 21	30- 5066	ゲルマニウムの揮発製錬法	福 岡	岡 元 敬 蔵
4908	10 P 21	30- 5783	ゲルマニウム鉬石の製煉法	東 京	菅 謙 一
4910	10 R121	30- 3638	硫黄乾餾精製装置	東 京	金 井 雄 治外1名
5051	9 C 22 (72 C122)	28- 5646	沈降式分離機	徳 島	近 藤 敏 博
5052	9 C 22 (72 C122)	28- 5712	同 上	同	同
5053	10 J121	29-21677	含Ti鉬石の熔鋳炉処理法	東 京	金 森 九 郎外1名
5055	10 J161	29- 8515	燐ニッケル鉄合金の脱燐方法	千 葉	堀 居 太 郎
5206	10 R122.3	29- 5992	湿式硫黄製煉法	東 京	中 西 伸 次外2名
5217	13 F 5 (10 J222.5)	29-24030	ニッケル腐蝕媒からニッケルを回収する方法	東 京	桑 田 勉