★★ 論文・報告 ★★

UDC 669.271+622.7: 622.346

タングステン等特殊鉱物製錬の合理化*

—— 昭和31年度渡辺賞牌受賞 ——

正 会 員 那 須 重 治**

Metallurgical Improvements in the Treatment of the Low Grade Complex Ores Including Tungsten and the other Metals

Juji NASU

The metallic tungsten of the highest purity has been required in the fields of hard metals, electronics and special alloy steels, so the ores which include the impurities only a little have been selected as the raw materials.

But the low grade complex ores containing many kinds of impurities such as Mo, P, Cu, Sn, Ni, or As, of Otani Mine were treated successfully by the improved processes to yield the high purity metal.

The physical treatments of the gravity concentration, the flotation and the electrostatic separation were applied and the concentrates of WO_3 , Cu-sulfide, Fe-sulfide and $Sn+WO_3$ were obtained at a high recovery. The concentrates of WO_3 and $Sn+WO_3$ were treated by the method of the autoclave leaching of Na_2CO_3 solution at Kanzakigawa and the impurities above mentioned were removed from the leaching solution by the chemical methods and the artificial $CaWO_4$ of the high purity were precipitated.

Furthermore this artificial $CaWO_4$ was dissolved with HCl solution and from this solution the WO_3 was prepared and it was reduced to metallic W in the hydrogen furnace.

At Uji factory the covered type electric furnace were adapted for smelting ferro-tungsten and by this method the flue dusts were completely recovered, so the total recovery percent of tungsten were increased.

These procedures and also other refining methods for low grade complex ores from abroad are reported in this paper.

1. 大谷鉱山における選鉱の概要

当社の大谷鉱山は京都府下の亀岡の近くにあるが、坑内の各坑道より搬出された粗鉱は、一旦粗鉱庫に入れる。

鉱石はフィーダーによつて給鉱され、ブレーキクラッシュ及びヂャイレトリ・クラッシュで破碎し、これを乾式トロンメルでふるい、オーバーサイズはコーン・クラッシュでさらに破碎してトロンメルに繰返し、閉回路運

転によつて25mm以下に破碎する。破碎された鉱石は、ウォッシング・トロンメルで洗滌フルイ分け、5mm以上のオーバーサイズはさらに一次タイロック・スクリーンでフルイ分け、水切りを行い、比重2.72~2.75に調整した重液セパレーツ・コーンに導く。コーン内にて選別された浮鉱及び沈鉱は、二次タイロック・スクリーンでメディアムはコーンに繰返し、その他の付着せるメディアムはさらに洗滌フルイ分け以上オーバーサイズはさらに一次タイロック・スクリーンでフルイ分け、水切りを行い、比重2.72~2.75に調整した重液セパレーツ・コーンに導く。コーン内にて選別された浮鉱及び沈鉱は二

* 昭和32年5月15日受理 昭和32年4月25日 本会春季大会講演

** 株式会社栗村鉱業所常務取締役

次タイロックス・スクリーンによりメディアムはコーンに繰返し、その他の付着したメディアムはさらに洗滌の上クロケット磁選機に導入回収し、デンシファイヤを通じコーン内の比重調節を行う。ウォッシング・トロンメル及び一次タイロックス・スクリーンのアンダーサイズは、ミネラル・ジガーにより、ハッチを採り、ジガー精鉱(J_1)とする。片刃鉱はドラッグ分級機により分級の上、掻上サンドは重液コーン沈鉱とともに摩鉱原鉱として摩鉱庫に送り、オーバーフロースライムはシクナに流送する。重液コーン浮鉱は素石庫に送り、砕石として外部販売する。

摩鉱庫に貯鉱された鉱石は、ロッドミルに給鉱し、摩鉱

された鉱液はミネラル・ジガーにより、ハッチ鉱を採り、ジガー精鉱(J_2)とする。ジガー片刃鉱はレーキ分級機で分級し、掻上サンドは振動フルイによつてフルイ別けオーバーサイズはウィルフレー・テーブルで、片刃鉱と尾鉱に分離し、片刃鉱は摩鉱機に繰返し、尾鉱は粗粒最終尾鉱とする。分級機オーバーフローと振動フルイアンダーサイズは、シクナ・スピゴットとともに硫化浮選機に導入し、硫化浮選精鉱を採り、再処理系の硫化浮選精鉱とともに再摩鉱し、銅・鉄優先浮選を行い、フロスを銅精鉱、シンクスを硫化鉄精鉱とする。

硫化浮選尾鉱は次に重石浮選機に導入し、重石精鉱を採り、当社神崎川工場に送る。重石浮選尾鉱はウィルフ

第1図 大谷鉱山選鉱系統図

写真1 静電選鉱機ロール部

写真2 静電選鉱機フィード部

第1表 選鉱成績表 (昭和31年7月~12月)

	鉱 量		品 位 %			含 有 量 kg			分 布 率 %		
	乾量 t	%	WO ₃	Cu	Sn	WO ₃	Cu	Sn	WO ₃	Cu	Sn
粗 鉱	24,780	100.0	0.54	0.32	0.13	135,000	80,200	31,700	100.0	100.0	100.0
(1) ジガー精鉱	157	0.6	28.0	2.3	4.4	44,000	3,700	6,900	32.5	4.6	21.9
(2) ジガー精鉱計	136	0.5	14.8	3.2	4.5	20,200	4,400	6,200	14.9	5.4	19.4
ジガー精鉱計	293	1.1	22.0	2.7	4.4	64,500	8,100	13,100	47.4	10.0	41.3
浮選精鉱	136	0.8	25.0	0.1	0.02	46,500	200	40	34.4	0.3	-
テーブルWO ₃ Sn混合精鉱計	30	0.1	23.1	0.1	19.2	7,000	40	5,800	5.2	-	18.2
重液選鉱	509	2.0	23.5	1.6	3.7	117,700	8,340	18,940	87.0	10.3	59.5
重 選 鉱	6,500	26.3	0.07	0.08	0.03	4,700	5,300	2,000	3.5	7.0	6.2
尾 選 鉱	6,210	25.1	0.06	0.16	0.04	3,700	10,100	2,400	2.8	12.5	7.6
最 終 計	10,930	44.1	0.07	0.03	0.05	8,200	3,400	5,000	6.1	4.2	15.8
	23,640	95.5	0.07	0.08	0.04	16,600	18,800	9,400	12.4	23.7	29.6
再 処 理 原 鉱	395	-	2.5	3.6	3.0	9,700	14,300	11,900	(100.0)	(100.0)	(100.0)
再 混 合 精 鉱	55	-	16.9	0.1	19.6	9,300	70	10,800	(95.9)	(0.5)	(90.7)
銅 精 鉱	85	-	19.0	0.1	19.4	16,300	110	16,600			
硫 化 鉄 精 鉱	556	-	0.08	12.0	0.4	440	66,700	2,100			
	413	-	0.2	0.35	0.5	860	1,500	2,200			

註 再処理原鉱：ジガー精鉱の静電選鉱尾鉱（当社宇治及び神崎川工場における）である。

混合精鉱B：再処理原鉱を摩鉱後、硫化浮選を行い、そのシンクスである。

混合精鉱計：銅精鉱、硫化鉄精鉱：粗鉱と再処理原鉱とより産出されたものである。

第2表 最近1ヵ月間の選鉱成績表（昭和32年3月）

		重 量		タ ン グ ス テ ン			銅			錫		
		t 数	分布率	品位%	WO ₃ 量	分布率	品位%	Cu 量	分布率	品位%	Sn 量	分布率
①	坑内粗鉱	5000.000	100.0	0.53	26,500	100.0	0.35	17,500	100.0	0.12	6,000	100.0
タ ン グ ス 精 鉱	② E. S. C	16,500	0.33	75.00	12,400	46.8	-	-	-	-	-	-
	③ F	30,000	0.60	27.00	8,100	30.5	-	-	-	-	-	-
	④ WO ₃ +Sn 混合精鉱	11,500	0.23	21.60	2,480	9.4	-	-	-	33.7	3,870	64.5
	計	58,000	1.16	39.7	22,980	86.7	-	-	-	-	-	-
⑤	銅 精 鉱	105,000	2.1	0.06	-	0.2	13.50	14,150	81.0	-	-	-
⑥	硫化鉄精鉱	71,000	1.4	0.18	-	0.3	0.30	-	-	S 32.00	-	-
廃 石	⑦ 重液選鉱	1400.000	28.0	0.07	1,000	3.7	-	-	-	-	-	-
	⑧ テーブル	1350.000	27.0	0.06	810	3.5	-	-	-	-	-	-
	⑨ 浮 選	2016.000	40.34	0.07	1,540	5.6	-	-	-	-	-	-
	計	4766.000	95.34	0.07	3,350	12.8	-	-	-	-	-	-

註 ② E.S.C=ジガー精鉱より静電選鉱により分離されたタングステン精鉱とす。

③ F =重石浮選により回収されたタングステン精鉱とす。

④ WO₃+Sn混合精鉱=重石浮選後の尾鉱よりウイルフレー及びゼームステーブルにより回収した WO₃+Sn と静電選鉱滓より硫化浮選により硫化物を回収した残り沈鉱 (WO₃+Sn) 混合精鉱とす。

第2図 静電選鉱のフローシート

レー・テーブル、ハンフレー・スパイラル選鉱器、ゼームス・テーブルにより、錫及び浮選で回収出来なかつた重石を回収し Sn-W 混合精鉱とし、神崎川工場に送る。尾鉱は最終尾鉱としてトラックで堆積場に放棄する。

ジガー精鉱は乾燥後フルイ機にかけて、各サイズ別に静電選鉱機で精鉱と尾鉱に分離し、精鉱は当所宇治製錬所に送り、尾鉱は再処理原鉱として別系統のボールミル、ドラッグ分級機で閉回路摩砕し硫化浮選を行い、硫化鉄精鉱は前記本系統硫化精鉱とともに銅・鉄優先浮選を行い、シンクスを Sn-W 混合精鉱として当社神崎川工場に送る。

第1図に大谷鉱山における選鉱系統図を、第1表に同山における昨年後半の成績表を、第2表に本年3月の成績表を示す。

2. 静電選鉱法実施による合理化

ミネラル・ジガーよりの精鉱は従来当社宇治工場に送り静電選鉱法によつて、W精鉱とその他の鉱物に分離を行い、W精鉱は Ferro-W となし、その他の鉱物は従来

第3表 宇治工場における静電選鉱(32年1月迄操業)

	期 間	鉱 量	品 位				
			WO ₃ %	As %	Cu %	Sn %	Fe %
受入 鉱	4/30—3/31	396.2t	28.24	4.20	1.74	4.76	23.13
	4/31—1/32	443.9	22.37	3.09	2.75	4.49	25.58
精 鉱	4/30—3/31	140.4	72.32	0.10	0.05	0.40	0.52
	4/31—1/32	100.3	68.41	0.12	0.09	0.69	1.08
実 収 率	期 間	期中受入 純 分 量	処理純分量	精鉱純分量	実 収 率		
	4/30—3/31 4/31—1/32	111.89t 99.30	107.27t 74.40	101.54t 68.61	94.66% 92.22%		

(WO₃ 純分による)

大谷鉱山に逆送の上再処理を行い、Sn 鉱並びに Cu, Fe 硫化物精鉱の副産物を回収する他、静電選鉱尾鉱中の少量のWをも製錬法の化学処理の改良と相俟つて浮選法で回収可能となり、現在ほとんど100%近く回収して来た。しかし工程の合理化上から、昭和28年以来操業して来た宇治の静電選鉱の設備をそのまま大谷鉱山に移し、一部改良を加えて本年2月中旬より運転を開始した。

静電選鉱法の特長としては、非常に高能率にW鉱中に含まれる硫化物(As, Cu, Fe等)や錫石を分離し、極めて高品位のW精鉱が得られることである。写真1に静電選鉱機のロール部を、写真2に同じく鉱石のフィード部分を示す。第2図は静電選鉱のフローシートで、この選鉱法で大切なことは処理鉱石の粒度でこれによつて、処理条件が変つて来る。第3表に宇治工場における実例を、第4表に大谷鉱山に移転してからの実績例を示す。

3. 化学選鉱法の実施による合理化及び低品位特殊鉱の有効利用

当社では化学処理も一種の選鉱と考え、実収率を主目的として、物理選鉱で完全に除去出来なかつた不純物を用途に応じて化学選鉱を行い、高度の実収率で高純度化

第4表 (1) 処理鉱内訳 (2月中旬～3月末)

鉱種別	重量		品位 %			含有量 kg			分布率 %		
	kg	%	WO ₃	Cu	Sn	WO ₃	Cu	Sn	WO ₃	Cu	Sn
原鉱 (J1+J2)	88,011	100.0	22.84	2.70	4.89	20,105	2,372	4,303	100.0	100.0	100.0
粉 (-100 mesh)	2,191	2.5	25.88	1.87	10.00	567	41	218	2.8	1.7	5.1
静電選鉱	85,820	97.5	22.77	2.72	4.76	19,538	2,331	4,085	97.2	98.3	94.9
精鉱	24,578	28.6	75.02	0.04	0.42	18,439	10	103	94.4	0.4	2.5
尾鉱	61,242	71.4	1.80	3.56	6.50	1,099	2,321	3,982	5.6	99.6	97.5
(再処理浮選原鉱)											

(2) 静電選鉱原鉱の粒子別分布表

粒子の大きさ mesh	重量		品位 %			含有量 kg			分布率 %		
	kg	%	WO ₃	Cu	Sn	WO ₃	Cu	Sn	WO ₃	Cu	Sn
-10 ~ +20	28,454	32.3	29.57	2.40	3.93	8,414	683	1,119	41.9	28.8	26.0
-20 ~ +40	36,936	42.0	23.70	3.90	5.97	6,741	1,109	1,699	33.5	46.8	39.5
-40 ~ +60	14,942	17.0	20.84	2.66	6.10	3,114	399	911	15.5	16.8	21.2
-60 ~ +100	5,438	6.2	23.34	2.58	6.55	1,269	140	356	6.3	5.9	8.3
-100 計	2,191	2.5	25.88	1.87	10.00	567	41	218	2.8	1.7	5.0
計	88,011	100.0	22.84	2.70	4.89	20,105	2,372	4,303	100.0	100.0	100.0

(3) 精鉱粒子分布

種 別 mesh	重 量		品 位 %				含 有 量 kg			分 布 率 %		
	kg	%	WO ₃	Cu	Sn	As	WO ₃	Cu	Sn	WO ₃	Cu	Sn
- 10 ~ + 20	10,468	42.6	77.00	0.03	0.04	0.15	8,062	3	4	43.7	30	3.9
- 20 ~ + 40	8,468	34.5	75.10	0.03	0.24	0.14	6,359	3	21	34.5	30	20.4
- 40 ~ + 60	3,910	15.9	71.50	0.07	1.38	0.06	2,795	3	54	15.2	30	52.4
- 60 ~ +100	1,732	7.0	70.64	0.08	1.41	0.19	1,223	1	24	6.6	10	23.3
計	24,578	100.0	75.02	0.04	0.42	0.14	18,439	10	103	100.0	100.0	100.0

(4) 静電選鉱総合成績表 (-100mesh を除く)

種別	重量		品位 %			含有量 kg			分布率 %		
	kg	%	WO ₃	Cu	Sn	WO ₃	Cu	Sn	WO ₃	Cu	Sn
原精	85,820	100.0	22.77	2.72	4.76	19,538	2,331	4,085	100.0	100.0	100.0
尾	24,578	28.6	75.02	0.04	0.42	18,439	10	103	94.4	0.4	2.5
計	61,242	71.4	1.80	3.56	6.50	1,099	2,321	3,982	5.6	99.6	97.5

第3図 人工シーライトの系統図

している。

当社で行っている湿式処理法に関してはすでに著者が発表した¹⁾ので詳細は略すが、不純物の多い低品位鉱処理の実例についてその概要を紹介する。第5,6表に示し

第5表 大谷鉱山原鉱石分析例 (%)

WO ₃	Cu	Sn	P	ZnO	CaO	MgO	Fe	Al ₂ O ₃	S	SiO ₂
0.50	0.25	0.10	0.25	0.30	1.00	0.50	3.50	5.60	1.70	85.80

第6表 外国産低品位タングステン鉱分析例 (%)

産地	WO ₃	P	As	S	Sn	Cu	Mo
ポリビヤ	34.55	0.179	0.17	1.19	9.25	0.01	0.004
カナダ	20.30	0.115	0.57	17.60	-	21.45	0.99
韓国	69.10	0.020	0.05	0.38	0.03	0.01	0.86
メキシコ	65.82	0.002	0.10	0.25	0.10	0.04	3.85

第7表 使用高圧釜の明細

内容積	基数	缶体材質	缶体大きさ	最高圧力	撹拌回転数
6,000 l	2	SB-45	1,800×2,600mm	20kg/cm ²	50rpm
1,000 l	1	SB-45	1,000×1,500mm	20kg/cm ²	50rpm

たのは、当社及び外国産鉱石の1例であるが、当社では適当な物理選鉱後、第7表に示すような2種の高圧釜により高圧分解を行っている。

写真3はこの高圧釜 (Autoclave) の写真で、これで20%のソーダ灰溶液約4当量で、15kg/cm²、197°Cで4時間分解し、第3図に示すフローシートに従って不純

1) 日本鉱業会誌, 72巻 (1956) 920号

物を除去している。すなわち SiO_2 は $70\sim 80^\circ\text{C}$ に温め pH $8\sim 8.4$ にて H_2SiO_3 の沈澱を作り除去し、P, As の除去は過剰の Na_2CO_3 を塩酸により分解後、pH6 にてマグネシヤ混液を添加、後pHを9にし 30°C 以下に冷却して濾別する。この場合溶液は充分酸化しておく、S の除去は溶液を充分稀釈して CaSO_4 の共沈を防止しながら CaWO_4 を作るようにする。Mo の除去は Na_2S を加え、液温 80°C 、pH 3.0 に調節すると大部分の Mo が W を余り随伴せずに沈澱する。第8表に低品位W鉱の操業例を、第9表に昨年度の低品位W鉱処理実績を示す。

4. 高純度化学製品 及び金属 W の 製造

上記のようにして作られた高純度的人工シーライトは第4図のフローシートにしたがつて一層純化する。超硬用、フィラメント用、接点用等に用いる金属Wにもつとも要求されるものは品質の均一性であるので、当社では上記の用途用の原料は大谷鉱山の浮選精鉱に一応限定し品質の管理を行っている。上記フローシートには他山鉱石の不純物を除去する行程をも併記した故、鉱石により適当な方法を選んで処理するのである。第10表に示したのは各工程において

写真3 高压釜 (600 l)

第4図 金属タングステンの系統図

第8表 低品位タングステン鉱の操業例 (%)

	WO ₃	P	As	S	Sn	Cu	Mo	実収率
大谷浮選粗精鉱	18.12	2.05	0.056	1.20	0.10	0.18	tr	
人工灰重石	75.00	0.007	tr	0.04	tr	tr	tr	98.8
大谷錫混合鉱	17.18	0.08	1.52	4.08	18.43	0.13	tr	
人工灰重石	71.43	0.006	0.21	0.37	tr	tr	tr	98.3
ボリビヤ錫混合鉱	34.55	0.179	0.17	1.19	9.25	0.01	tr	
人工灰重石	76.32	0.026	0.01	0.05	tr	tr	tr	98.6
カナダ含銅鉱	35.85	0.116	0.61	16.78	-	15.15	0.84	
人工灰重石	75.63	0.080	0.05	0.03	tr	tr	0.10	98.7
韓国含Mo鉱	69.10	0.02	0.05	0.38	-	-	0.86	
人工灰重石(1)	72.70	-	-	0.04	-	-	0.08	99.9
ク (2)	70.45	-	-	0.09	-	-	0.03	98.7
含Niタングステン鉱	47.23	0.02	0.15	19.58	-	(Ni) 15.61	0.07	
人工灰重石	70.60	0.04	0.06	0.27	-	-	0.09	99.5

第9表 昭和31年 (1月~12月) 低品位タングステン鉱処理実績

	大谷浮選粗精鉱	大谷含錫混合鉱	購入低品位鉱	合 計
処理鉱量 (t)	289.8	146.5	209.2	645.5
平均品位 (WO ₃ %)	22.33	24.80	33.10	26.38
含有純分量 (WO ₃ kg)	64,724	36,332	69,250	170,306
製造人工灰重石量 (kg)	82,499	48,807	95,086	226,392
平均品位 (WO ₃ %)	75.63	73.25	70.80	73.09
含有純分量 (WO ₃ kg)	62,394	55,751	67,321	165,466
実 収 率 (%)	96.4	98.4	97.21	97.16

第10表 高純度製品不純物除去行程表

	WO ₃	P	As	Mo	SiO ₂	Fe	S	Sn	Cu	CaO	アルカリ
灰重石精鉱	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	-
アルカリによる高圧釜分解	1	63.2	68.7	3.4	86.2	99.8	91.3	100	100	100	(100)
塩酸中マッダネシヤ混液処理	1.5	46.6	30.5	-	13.2	-	-	-	-	-	-
硫化ソーダ処理	0.5	-	-	96.5	-	-	5.2	-	-	-	99
石灰沈澱	-	-	-	-	-	-	-	-	-	(100)	1
酸分解	0.2	0.2	0.8	-	-	0.1	3.2	-	-	99.5	-
アンモニア溶解	0.5	-	-	-	0.6	0.1	0.3	-	-	0.5	-
パラソルト品出水素還元	4.5	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-
0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
除去率合計	8.3	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

写真4 酸分解釜

写真5 アンモニア溶解槽

写真6 パラソルト連続乾燥炉

写真7 回転型水素還元炉

← 写真8
回転炉フィード部 写真9 →
水素ガス脱水装置

第11表 昭和31年度高純度製品製造実績

製 品 名	年間製造量	収 率	備 考
人工ソーライト	226 t	97.16 %	
パラソルト	28.8 t	95.00 %	
高純度タングステン酸	14.2 t	99.00 %	残余の5%は回収して Ferro-W 原料とす
その他の化学製品	0.4 t	-	微細金属タングステン用原料
金属タングステン (chem. pure)	27.3 t	97.0 %	主としてソーダ塩
金属タングステン (tech. pure)	4.5 t	99.0 %	残余の3%は tech 用に使用
			主として溶解用の塊状製品

(註) 鉱石から金属タングステン迄の実収率: 89.53%

第12表 高純度製品分析例

	平均粒度 μ	見掛容量 cc/100g	敲打容量 cc/100g	N.V.R. %	Fe %	Mo %
酸化タングステン	0.5	120	60	0.007	0.003	0.0005
タングステン酸	0.5	180	80	0.005	0.003	0.0005
パラタングステン酸アンモン	10.0	70	50	0.001	0.001	0.0005

	平均粒度 μ	見掛容量 cc/100g	敲打容量 cc/100g	O ₂ %	SiO ₂ %	CaO %	Na ₂ O %	As %	P %	Mo %	Fe %	N.V.R. %
金 属 タ ン グ ス テ ン	0.5	100	60	0.5	0.005	0.003	0.001	nil	nil	0.002	0.006	0.01
〃	1.0	60	30	0.3	0.005	0.003	0.001	nil	nil	0.002	0.004	0.01
〃	2.0	40	20	0.2	0.003	0.0009	0.0002	nil	nil	0.002	0.004	0.00±

第13表 溶解用金属製品規格及び分析例

溶解用金属タングステン

	W %	C %	Mn %	As %	S %	P %	Sn %	Cu %
栗村規格例	98.0 以上	0.20 以下	0.01 以下	0.01 以下	0.02 以下	0.02 以下	0.02 以下	0.02 以下
分析	98.81	nil	nil	0.004	tr	0.007	0.01	tr

溶解用金属モリブデン

	Mo %	C %	Si %	P %	S %	Cu %	Fe %	Al %
栗村規格特号例	99.0 以上	0.03 以下	0.10 以下	0.01 以下	0.01 以下	0.03 以下	0.5 以下	0.01 以下
同上分析	99.2	0.01	0.08	0.006	0.01	0.007	0.30	0.005
栗村規格1号例	98.0 以上	0.05 以下	0.50 以下	0.02 以下	0.08 以下	0.10 以下	0.8 以下	0.10 以下
同上分析	95.0 "	0.05 "	1.50 "	0.04 "	0.10 "	0.50 "	2.5 "	0.20 "
	98.49	0.02	0.41	0.02	0.05	0.10	0.7	0.09

どの程度の不純物が除去されるか、大体の状態を示したもので、鋳石の種類によつてこれらは大いに変動する。写真4に示したのは人工灰重石の酸分解に用いている釜の写真で、これは2種使用している。すなわちテフロン樹脂の焼付塗装したものと、石炭酸樹脂と酸処理したアスベストを固めて作ったヘベックで、いずれも好結果を示している。これでタングステン酸を作り水で混和した後アンモニアガスで溶解し比重が1.12~1.14になるよう調節し濾過後結晶せしめる。写真5はNH₃ガスによる溶解槽で、約2気圧で溶解している。写真6はパラソルトの乾燥に用いている連続式の炉で、写真7は水素還元炉を写真8はそれのチャージ部の写真である。写真9は活性アルミナ及びシリカゲルによる水素ガスの脱水装置の一部を示す。第11表に昨年度の高純度製品の製造実績例を、第12表に製品の純度分析例を示した。

最近特殊合金にWを添加するのに溶解用の金属Wなるものも多く使われるようになって来た。この純度は化学純度よりやや劣るが、金属粉末を一定の形に成型焼結したもので、W及びMoについて溶解用製品を作っているもので、その純度の一例を第13表に示した。

5. フェロタングステン製造方法並びに設備の合理化

従来、特に戦前Fe-Wの製造においては極めて高品位のW鋳の入手が容易であつた事及び製品の規格においても、余り厳格でなかつたため、酸性または中性スラグによる一段製錬が最も多く行われていた。しかし次第に原料の品質低下のため電気炉製錬時の不純物除去に重点がおかれ、種々研究がなされて、二段製錬が普通に実施せられるようになった。すなわち第一次的に強塩基性スラグによる、強還元製錬をなし、主としてSを除去製錬しこのC、P及びSをさらに強塩素性スラグにより酸化製錬を行つて除去する方法により、かなりの高品位Fe-Wの製造に成功したのである。しかるにその後当社においては実収率の向上及び熱効率の上昇の目的をもつて

写真10 密閉型ジロー式電気炉

写真11 密閉型エルー式電気炉

完全密閉式を採用するとともにそのダストの回収を行いかつこの再処理を行つて実収率の向上を図っている。そして静電選鉱並びに化学選鉱の実施により、根本的に考え方を変え、電気炉による不純物の除去は最少限に止め

第5図 フェロタングステン製造系統図

極めて高品位の鉱石を電気炉に供給して、そのスラグ及びダストの処理を容易にし、不純物が繰返し循環するのを最少にして、製品の品質を向上し、高能率に操業している。第5図にFe—Wの製造系統図を示し、第14表に開放型と密閉型電気炉の操業比較を、第15表にFe—Wの規格分析例を示す。写真10及び11に示したのは密閉型のジョー及びメル型電気炉の写真である。上述のフローシートからも見られるように、電気炉の密閉化により炉より発生するダストを捕収し、これを回収して実収率の向上を見ているが、使用鉱石の品位により、当然ダストの品位も変化して来る。

P, Sn, Cu等の極めて低い原鉱石を使用した場合のダストは、団鉱機に戻して直接一次還元用を使用するがP, Sn等の高い原鉱石を使用した場合のダストは湿式処理

第14表 フェロタングステン用電気炉の比較

1. 主成分Wの回収率

	開放式電気炉	密閉式電気炉
一次還元電気炉装入物中 W%	100	100
一次粗製フェロタングステン中 繰返フェロタングステン屑中 ダストより回収量 ダストとして飛散ロス スラグロス	70 23 0 4 1	90 4 5 0.5 0.5
二次精製電気炉装入可能量	95	99
二次精製フェロタングステン中 スラグより回収量 ダストより回収量 ダストロス	87 3.7 0 3.3	91 4 2.5 0.5
処理ロスその他雑ロス	1	1
総合回収率	90.7	97.5

2. 不純物の除去率、使用電力量及び工数原単位の比較

(開放式電気炉を100として)

	開放式電気炉	密閉式電気炉
一次還元電気炉におけるPの除去	100	122
〃 Cu	100	108
〃 As	100	136
〃 Sn	100	50
〃 Mn	100	45
一次還元電気炉におけるt当電力量	100	70
二次精製電気炉におけるt当電力量	100	81
最終製品t当電力量	100	73
最終製品t当工数	100	75

第6図 フェロモリブデン製造系統図

第15表 フェロタングステンの規格並びに分析例

	W	C	Si	Mn	P	S	Sn	Cu	As	Sb
JIS (1953年) 時号	70.0	0.60	1.0	0.75	0.06	0.06	0.10	0.10	0.10	0.08
〃 1号	70.0	1.0	1.0	1.0	0.06	0.06	-	-	-	-
〃 2号	70.0	1.5	1.5	1.0	0.10	0.10	-	-	-	-
JIS (1956年) 1号	75~85	0.60	0.50	0.50	0.05	0.05	0.08	0.10	0.10	0.05
〃 2号	75~85	0.60	1.0	0.75	0.06	0.06	0.10	0.10	0.10	0.08
ASTM-Agrade	70~80	0.60	1.0	0.75	0.06	0.06	0.10	0.10	0.10	0.08
栗村社内規格時号	75~85	0.60	0.10	0.10	0.02	0.01	0.05	0.05	0.05	tr
分 析 値	80.22	0.56	0.08	0.06	0.02	tr	0.03	0.05	0.03	tr

規格中のW: %以上 その他不純物は%以下 分析例は%

第16表 フェロタングステン電気炉製錬のダスト分析例及び処理例

ダスト分析例

成分 (%)	WO ₃	As	P	S	Sn	Fe	Mn	SiO ₂	CaO
ダスト(1)	18.60	0.05	0.163	0.93	0.58	7.23	7.58	8.98	20.78
ダスト(2)	7.24	0.08	0.169	0.78	0.72	6.34	12.14	16.66	15.62

上記ダストの湿式精錬による人工灰重石品位及びその実収率

	WO ₃	P	As	S	実収率%
ダスト(1)より生成せる人工灰重石	72.78%	0.05%	0.10%	0.37%	97.34
ダスト(2)より生成せる人工灰重石	70.25	0.10	0.72	0.62	98.02

(ただし本例人工灰重石は一次還元電気炉に使用する)

により人工灰重石を作りこれを使用している。第16表にダストの分析例並びに湿式精錬により製造した人工灰重石の分析例を示す。写真12に示したのは、密閉型電気炉の集塵機である。

写真12 密閉型電気炉の集塵装置

第17表 フェロモリブデン製造実績例

	重量 kg	品 位 Mo %	含 有 Mo kg	分布率 %
使 用 鋳 石 量	134,684	59.69	80,405	100
製 品 出 来 高	117,855	66.03	77,824	96.78
屑 棄 生 高	2,099	54.07	1,135	1.41
回 収 滓 発 生 高	1,106	15.82	175	0.22
回 収 ダスト発 生 高	1,848	26.84	496	0.62
計			79,630	99.03
焼 滓 及 び 雜 損 失			775	0.97

第18表 フェロモリブデン規格並びに分析例

	Mo	C	Si	P	Al	Cu	S
JIS (1953年) 1 号	55.0~65.0	0.40	3.0	0.10	2.0	0.5	0.10
JIS (1953年) 2 号	55.0~65.0	6.0	4.0	0.10	-	0.5	0.25
JIS (1956年) 高炭素	55.0~65.0	6.0	3.0	0.10	-	0.50	0.20
JIS (1956年) 低炭素	60.0~70.0	0.10	2.0	0.06	0.5	0.50	0.08
ASTM-A	55.0~70.0	2.50	1.50	0.10	-	1.00	0.25
ASTM-B	55.0~70.0	0.25	1.50	0.10	-	1.00	0.25
栗村社内規格 特号	75以上	0.04	1.0	0.03	0.10	0.50	0.08
栗村社内規格 1号	65.0~75.0	0.04	2.0	0.03	0.10	0.50	0.08
分 析 例	70.84	0.02	0.17	0.03	0.01	0.37	0.08

ただし規格不純物については%以下を示し分析例は%を示す

第19表 フェロモリブデン精錬のダスト分析例及び処理例

	Mo %	P %	S %	Cu %	Fe %	SiO ₂ %	CaO %	Al ₂ O ₃ %	As %
ダ ス ト	23.85	0.062	0.12	1.10	1.77	29.88	0.08	11.64	0.007
CaMoO ₄	45.64	0.09	0.04	tr.	0.01	0.32	-	-	0.01

Mo 実収率: 96.67%

6. フェロモリブデンの製造方法 並びに設備の合理化

従来当社においては電気炉法により輝水鉛鋅を直接脱硫還元して、高炭素Fe—Moの製造を行うとともに、テ

ルミット法により、低炭素 Fe—Mo の製造をも行つて来た。現在は製品品位並びに品質の均一性及び実収率の点より、電気炉還元による製造を中止し、テルミット法による Fe—Mo の製造に転換している。

輝水鉛鋅を焙焼して得られた酸化モリブデン精鋅に、Al 粉末及びFe—Si粉末を加え、かつ所要量の鉄源を加えて混合機により充分混合し、これをテルミット炉に装入し過酸化ソーダにより点火すると、テルミット反応を起して、Fe—Mo が出来る。この時発生するダストは捕収装置により完全に回収し、製品は炉より取出す。第6図に Fe—Mo の製造系統図を、第17表にこの製造実績例、第18表に Fe—Mo の規格並びに分析例を示す。捕収されたダストは、銅等の不純物が少ない場合そのままテルミットに返されるが、不純物の多い場合は湿式処理して、Ca MoO₄ を作り (第19表) 他の用途に向けられる。

7. 結 語

当社が大谷鋳山における選鋳法と神崎川工場における化学製錬並びに宇治工場における電気炉製錬を緊密に結合する事によつて自山の灰重石から品質優良な金属タンゲステン及びフェロタンゲステン等を極めて高実収率で製造し得たと同時に化学製錬の効果的な活用により外国産低品位不純鋳から有用成分の分離または除去を行い得たので、その一端を報告した次第である。最後に本報告の発表を許可された当社社長栗村敏家氏並びに本件の研究並びに実施に協力された当社技術職員に深甚の感謝を捧げる次第である。

最近10年間の非鉄製錬技術の進歩

日 本 鋳 業 会 誌 特 集 号

B5判 300頁 頒価 300円 〒30円

本会では昭和31年の「日本鋳業会誌」の特集号として非鉄製錬技術の進歩を取上げた。内容は下記目次でも分るように、現在操業中の製錬所をほとんど網羅し、その報告は実際にその現場を担当している技術者の筆によつたので、最近10年間にわが国の非鉄製錬技術が如何に進歩して来たかが平易にしかも実際のデータ豊富に書かれており、その方面に携わる技術者、学生の好個の資料と思われる。

— 目 次 —

非鉄製錬10年の歩み

銅製錬 (国富・発盛・小坂・尾去沢・足尾・日立・尾小屋・日比・直島・別子・佐賀関・日光・大阪・竹原・尼崎・岡山)

鉛・亜鉛製錬 (国富・村上・契島・別子・佐賀関・秋田・細倉・会津・三日市・神岡・直島・彦島・三池)

金銀青化製錬 (鴻之舞・大谷・高玉・持越・串木野)

錫製錬 (生野)

水銀製錬 (イトムカ)

アンチモン製錬 (日比野・三国・中瀬)

ニッケル製錬 (志村化工・別子)

タンゲステン・モリブデン精錬 (三菱新潟・東芝砂町・栗村・住友電工伊丹)

チタン製錬工業

製錬関係文献集・製錬所一覧

東京・銀座・西 8-7 社団法人 日 本 鋳 業 会 振替口座 東京 14181 番
電 話 (57) 0903・3797