

超高合金よりタングステン及びタンタルの回収

山 本 作 次 郎

(島根大学文理学部化学教室)

(1969.10.20受理)

On the Recovery of Tangsten and Tantalum in Ultra Hard

Steel

Sakujirô YAMAMOTO

Abstract

In the process of the manufacture of Ultra Hard Steel with the Powder Metallurgy Method, it is unavoidable to produce the reluctant and abundant scraps, from which the expensive metals are not easily recovered. The author recovered tungsten and tantalum as oxides at the average rate of 97% (tungsten oxide) and 90% (tantalum oxide) from the scrap pieces which consisted of tungsten carbide (8%), titanium carbide (6%), tantalum carbide (4%) and cobalt (10%). The most important chemical treatments are to be experienced in the next processes ; the pieces are heated 800°C for 1.5-2 hours in the air, then they become powders of oxides not to be attainable with physical methods. Potassium hydroxide, five times as much, is added to the weighed sample, then fused at 800°C for about one time, and allowed to cool in the air. Next time, potassium carbonate, five times as much, is added to the cooled one, and then fused at 1100°C thoroughly. On this occasion, the iron crucible is less corroded. For the chemical separation of tungsten and tantalum, the greatest nervous attention is necessary so as not to fail to catch either of them completely.

(概 要)

現時粉末冶金の発展により超高合金の研究及び利用が盛んになって来ているが、その粉末冶金による成型の過程において不良品又は廃棄すべき品物が出来てそれらからの高価なタングステン及びタンタル又は酸化物又はカーバイドとしての効率のよい回収法が必要になって来ている。

著者はタングステン、タンタル、チタンの各の炭化物と粘結剤としての金属コバルトの粉末冶金法にて得られた廃品からタングステン及びタンタルの回収法を検討して次の結論を得た。

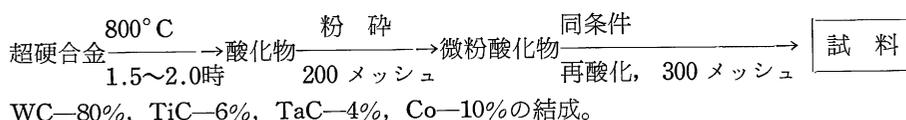
試料合金の成分組成は WC (80%), TiC (6%), TaC (4%) 及び Co (0%) のものであって、成型焼結の際にキレットを生じ廃品となったものである。

試料を800°Cで焼熟して酸化すれば容易に酸化粉末となり、これの5倍量のカセイカリと800°Cで融解し、次に再度5倍量の炭酸カリウムで1100°Cで融解すると鉄製ルツボの消耗も

少く、タンゲステン及びタンタルの回収率がよいことを発見した。その試料処理によるタンゲステン酸及びタンタル酸の分離及び高回収率を得るには相当困難を伴った。

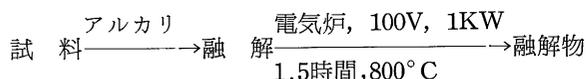
(1) 試料の調整

粉末冶金による合金片を電気炉にて 800°C 、1.5~2.0 時間加熱空気酸化すると、膨大してもろくなり粉碎しやすくなる。これを 200 メッシュの篩を通して微粉としたものを、再び同処理して酸化を完全ならしめ、冷後メノウ乳鉢ですりつぶして 300 メッシュを通したものを試料とする。



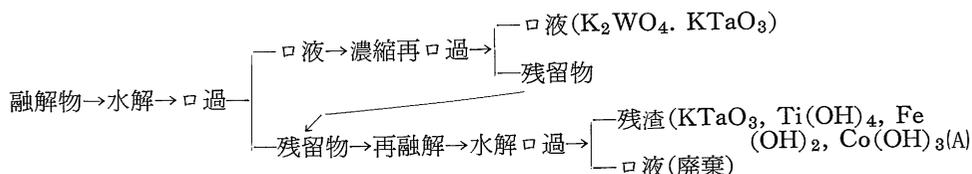
(2) 化学処理

(1) アルカリ融解



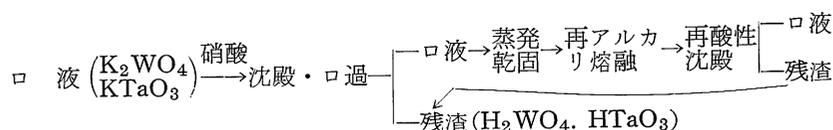
融解法にも酸性法とアルカリ法とあるが、前者はとかく容器その他の規模が大きくなるので便利なアルカリ融解法をえらんだ。アルカリもカセイカリ及び炭酸カリウム各単独で用いた場合でも、その試料との混合割合によって殊にタンタルが十分に融解できないものであることを知ったので、以下に示すように 800°C ではセイカリ融解を、 1100°C では K_2CO_3 融解を使用して始めてタンタルを完全融解せしめうることを知った。300 c.c. の鉄製ルツボを用いた。又添加するアルカリ量であるが試料の 3 倍量、及び 10 倍量を用いてその融解の完全融解を調べ、かつ鉄ルツボの消耗度を比較した。

(2) 融解物処理



ルツボに水を加え融解物を溶かす。これをろ過し未分解又は未融解の残渣は再融解しこの操作を繰り返す、タンゲステン及びタンタルアルカリ塩として水溶液を得る。

(3) タンゲステン酸塩とタンタル酸塩の処理



(2)で得たろ液を濃縮し、加熱した硝酸中に混入して沈殿を生ぜしめ、弱酸性にする。濃硝酸を

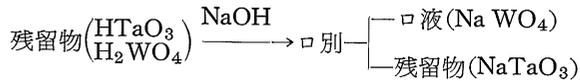
急速に混合すると粒子の大きな沈殿（黄色）が得られ口別しやすい。

ここで、酸に硝酸を用いたのは、塩酸に比して、沈殿生成率はタングステン酸では硝酸の方が良好であり、タンタル酸では塩酸の方が良好である。また加熱した場合の、溶解度は硝酸の方がよい。また濃縮してしまって水を加えた時の再溶解度は塩酸の方が大きい。

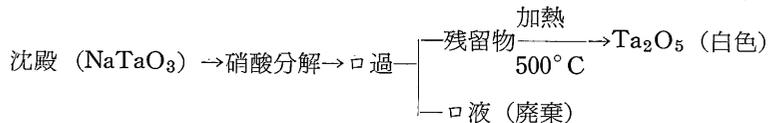
	硝 酸		塩 酸	
	H ₂ WO ₄	HTaO ₃	H ₂ WO ₄	HTaO ₃
沈 殿 率	良	不 良	良	不 良
溶 解 度	不 変		大	
再 溶 解 度	不 変		大	

この結果として沈殿化には硝酸を用い、また、この酸性沈殿を再度行うことにより両者の完全沈殿化をはかった。この場合酸性沈殿を水に再溶解して濃縮再結晶を繰り返して精製するよりは効率がよい。

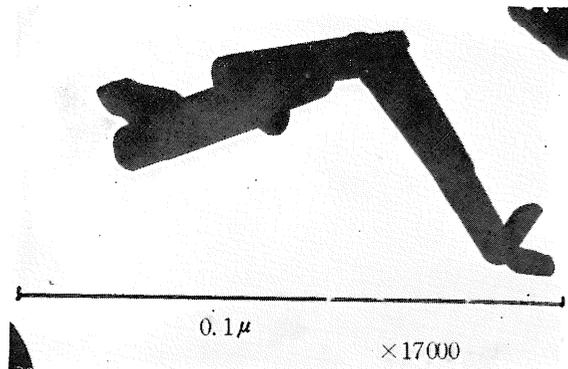
(4) タングステン酸及びタンタル酸の分離



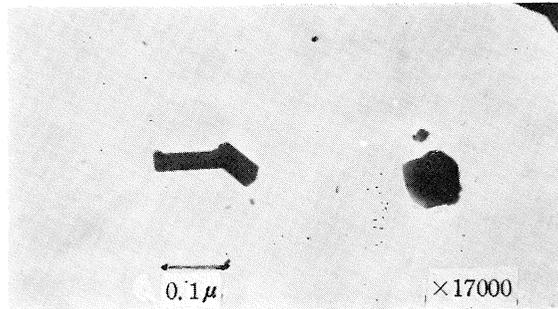
(3)で得た H₂WO₄ と HTaO₃ の混合物残留物にセイソーダ水溶液を加え、加熱攪拌して一部溶解口過する。口液には Na₂WO₄、残留物は NaTaO₃（コロイド状）を得る。残留物の NaTaO₃ は希セイソーダ水溶液でよく洗って Na₂WO₄ と分離する。



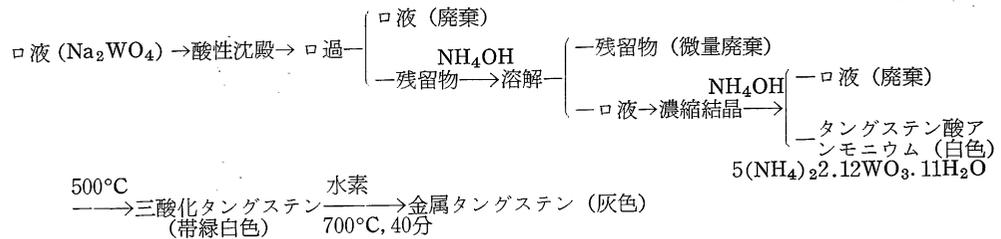
沈殿に硝酸を加え、タンタル酸ソーダをタンタル酸とし、これを乾燥し、磁製ルツボに入れて500°Cに熱し五酸化タンタルを得る。



五酸化タンタルの電子顕微鏡写真を示した。左側は17000倍、右側は1700倍。



一様によく結晶しているが、たまたま右側の写真を見るような異物らしきものを二三個混在した。次に



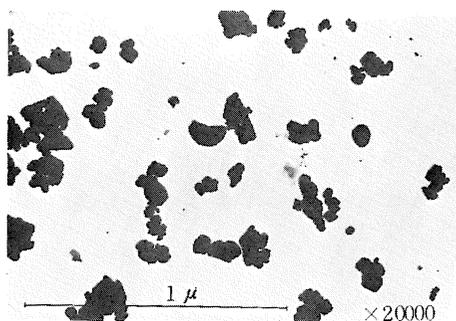
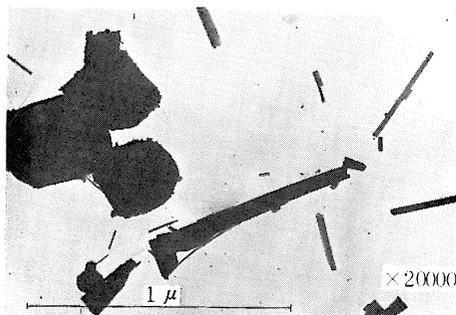
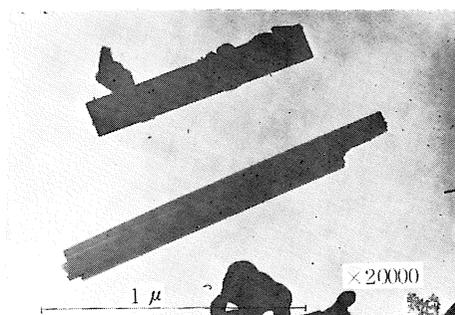
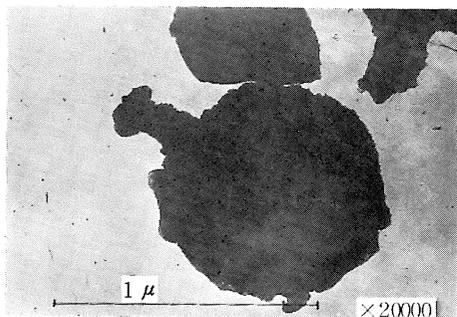
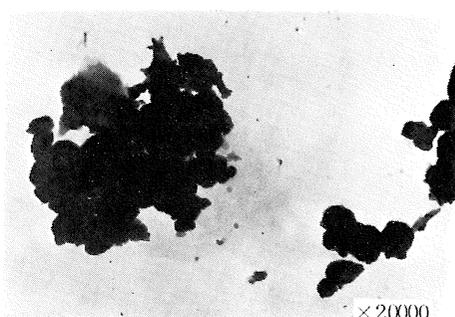
ロ液 (Na_2WO_4) に濃硝酸を急速添加混合し、タンゲステン酸ソーダをタンゲステン酸とする。これを焼成して WO_3 となしうが、不純物を含むことも有り得るとして、このタンゲステン酸に過剰のアンモニア水を加えて溶解せしめ、一昼夜放置してタンゲステン酸アンモニウムの結晶を得る。しかし完全に結晶化しないからロ別し、ロ液は更にこれに塩酸を加え次に過剰のアンモニア水を加え放置して精製タンゲステン酸アンモニウムの結晶を得る。この結晶を磁製ルツボに入れて焼いて WO_3 三酸化タンゲステンを得る。更にこれを石英管中で 850°C まで加熱して水素還元を行い灰状金属タンゲステン粉末を得た。時間は40分間。

文献によれば、 WO_3 = 黄色、 W_2O_5 = 深青色、 WO_2 = チョコレート色。温度による変化を一覧表にしてみると、

400°C	緑青色	$\text{WO}_3 + \text{W}_2\text{O}_5$	650°C	褐黒色	$\text{WO}_2 + \text{W}$
500°C	強青色	W_2O_5	700°C	灰黒色	W
55°C	暗青色	W_2O_5	800°C	灰色	W
575°C	紫褐色	$\text{W}_2\text{O}_5 + \text{WO}_2$	900°C	金属灰色	W
600°C	チョコレート色	WO_2	1000°C	金属色	W

電子顕微鏡写真(1)は精製された H_2WO_4 (黄色) の微針状晶であるが脱水酸化の際、温度を 700°C 位で行ったため、針状形が崩れている。

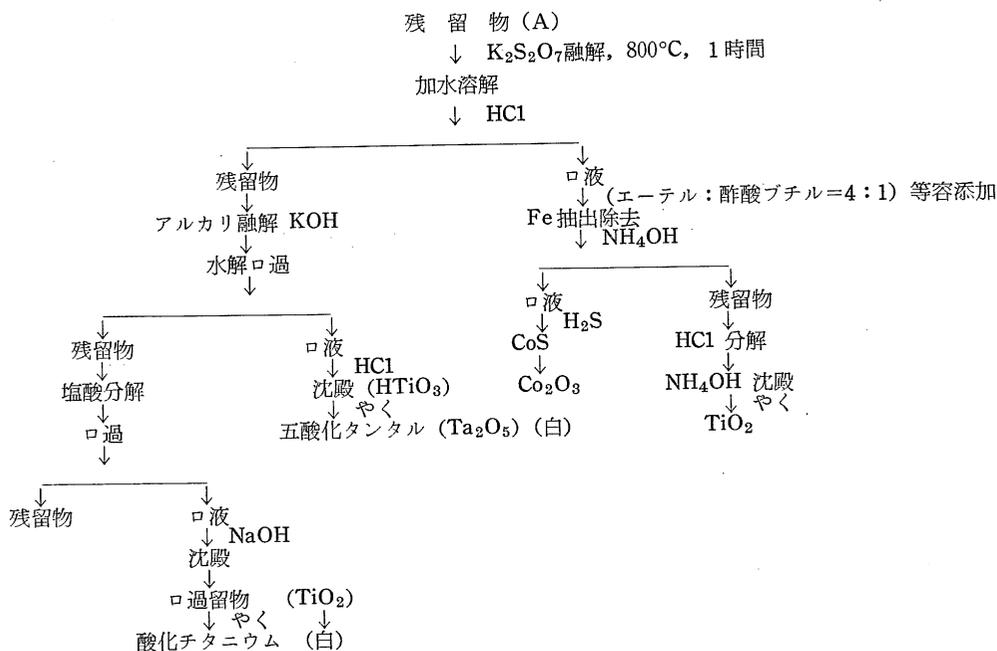
(2), (3)はまだ針状形が保たれている。

電頭 (1) 黒青色 W_2O_5 (未還元)電頭 (2) 黒青色 W_2O_5 ($500\sim 55^\circ C$)電頭 (3) 黒褐色 WO_2+W 又は WO_2
($600\sim 650^\circ C$)電頭 (4) 灰黒色 W ($700^\circ C$)電頭 (5) 金属光沢のある灰色 ($900^\circ C$)

(4), (5)共に $700^\circ C$ を越えると融解が始まり結晶形はみられなくなる。

(5) コバルト、チタニウム及び一部タンタルの回収。

(2)の融解物処理過程で得られた残留物(A)を白金ルツボに取り、あらかじめ $KHSO_4$ をやいて作った $K_2S_2O_7$ を試料の5~6倍量加え $800^\circ C$ で1時間融解する。以下に処理過程を表示する。



融解物をそのまま大量の水の入ったピーカー中にて融解物をルツボから分離するまで加熱溶解するには相当の時間を要するので、塩酸を適宜添加しながら溶解弱酸性とする。この過程で $Fe(OH)_2$ は $FeSO_4$, $Co(OH)_3$ は $CoSO_4$ となって容易に溶解し、Ti は一部が $Ti(SO_4)_2$ となって溶解し ($TiO_2 + 2K_2S_2O_7 = Ti(SO_4)_2 + 2K_2SO_4$)、大部は加水分解して不溶性の塩酸性 $TiO \cdot SO_3$ または $TiO_2 [TiO(OH)_2]$ となって白沈となる。また一部不溶残存含有の Ta_2O_5 は $K_2S_2O_7$ に溶解するが加水により $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$ となって沈降する。

塩酸を加えたのは未溶解の $Fe(OH)_2$, $Co(OH)_3$, TiO_2 をとくすためでもあり、次の抽出法による鉄除去の予備法でもある。

この溶液を加熱濃縮してろ過する。溶液は $CoSO_4$, $FeSO_4$ 及び一部の $Ti(SO_4)_2$ であり、残留物は $H_2TiCO_3(TiO_2 \cdot H_2O)$ の白沈である。

一回の融解では残留物の中に未溶解の $Co(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ があると思われるので再融解し上の処理を重複し、得られたそれぞれの物質は集計した。ろ液の方は普通の如く硫化水素によって硫化コバルトとしてこれをやいて酸化コバルトとした。

なお塩酸で溶解沈殿の際、生じた前記のアルカリ融解法で処理し溶液となし、タンタル検出及びタンゲステン検出を行うと、微量のタンタルが検出された。またチタンは容易に融解されないため、この過程にも出て来た。

(附記) (1) タングステン検出法

強酸性で $SnCl_2$ により還元。青色酸化物となる。過剰の $SnCl_2$ 共存でも不変。

試液 1~2 滴に $SnCl_2$ の希 HCl 酸性 $SnCl_2$ 液 3~4 滴添加。しばらくして青色。

確認限界：5 γ ，希釈限界：1：10000

試薬として Conc. HCl の SnCl₂ 25%溶液。

(2) タンタル検出法

アルカリ性の試液は，酒石酸等の有機酸を加えた後塩酸酸性にする。これに塩酸水溶液にピロガロールをとかした溶液を1～2滴加えると淡褐色～黒褐色を呈する。

試液がアルカリ性では，ピロガロール溶液は，ただちに黒色を呈するので，必ず酸性溶液で行なうこと。

(6) 回収率

試料10gに対して，KOH，K₂CO₃の倍量及びおのおのの混合アルカリでの回収率及び鉄ルツボの消耗量の測定値を表示する。

表 II

倍 量		WO ₃ -7.84(g)		Ta ₂ O ₅ -0.44(g)		Fe	解融温度 °C
KOH	K ₂ CO ₃	定量値(g)	回収率(%)	定量値(g)	回収値(%)	消耗量(g)	
3		3,927	50.1	0.098	22.3	1,785	800
	3	3,254	41.5	0.089	20.2	1,036	800
5		5,966	76.1	0.188	42.8	2,521	800
	5	6,311	80.5	0.301	68.4	1,590	800
10		6,711	85.6	0.299	68.1	5,712	800
	10	7,150	91.2	0.359	81.8	3,425	1000
※ 5+5		7,213	92.0	0.366	83.8	6,011	1000
5	5	7,653	97.6	0.397	90.2	4,523	1000

※ 2回に分けて加える。

(3) 考 察

以上は高価なタングステン及びタンタルの分離回収を主体にその化学処理の研究の一端を示したものであるが，なお Ti の回収はまた一つの問題であると同時に採算的には無視してよろしいが，高価なコバルトの回収は必要と思われると同時に，その方法は容易であると考えられるので今回の研究対称からはずした。

以上の研究結果からみるように回収率は高く，方法としては平凡のようにみえるが，各過程で充分厳正な態度で臨まないと殊にタンタルのごときは行方を見失うのである。また W, TiTa はそれぞれ分離しても相互に若干残存含有されていても，何れは再びカーバイドとして，粉末冶金に再使用されるので以上のような，厳密な相互分離は或は必要ないとも考えられる。

純度について

タングステン酸アンモニウムによる一回の結晶で得た WO₃ はピロガロール法で認められる

程度のタンタルを含んでいた。Ti に関しては過酸水素法で認められなかったので WO_3 の純度の高いものであったし、分光スペクトルでも不純物としてほとんど皆無なることを示した。

	Ca	Al	W	Cr	Co	Ti	Ta	Fe
タンゲステン(H_2WO_4 から)	?	—	++++	—	—	t	+	—
$WO_3((NH_4)_2WO_4$ から)	?	—	++++	—	—	t	+	—
Ta_2O_5 (アンモニウム法から)	?	—	?	—	—	t	+	—

+++ (大部) + (みとめられる) t (痕跡) ? (皆無であろう)

各関係金属の特殊波長は

Ca	3933.66	,	3968.468	Ti	3234.516	,	3236.573
Al	3944.032	,	3961.529		3241.986		
W	4074.791	,	3215.560	Ta	3311.162	,	3317.928
Co	3405.120	,	3894.081		3318.840	,	2675.9
	3995.313	,	4118.773	Fe	2599.4		
	4121.319	,	3502.279				

使用器機：Shimazu Spectrograph Type. QF—60.

発生条件：脈流孤光放電，露光45"

一次電圧：70 V， 二次電圧：10.5KV

電圧，電流：195V. 20A. 極間：1 mm

スリットの開き：0.007mm

終りに笠原龍雄・頼田沢二・生田誠吾の三君の協力を謝す。

試料を提供された日立金属埼玉県熊谷工場の原田英樹氏に謝意を表す。