

産業廃棄物からのモリブデン回収技術開発に関する 基礎研究

著者	TRAN VAN LONG
号	52
学位授与番号	3888
URL	http://hdl.handle.net/10097/37604

氏名	チャン バン ロン TRAN VAN LONG
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成19年9月12日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)金属フロンティア工学専攻
学位論文題目	産業廃棄物からのモリブデン回収技術開発に関する基礎研究
指導教員	東北大学教授 日野 光兀
論文審査委員	主査 東北大学教授 日野 光兀 東北大学教授 有山 達郎 東北大学教授 北村 信也

論文内容要旨

第1章 緒言

第1章は本研究の背景及び目的について述べている。

Moは、融点約2600°Cと溶融点が高いこと、機械的強度が大きいこと、剛性が強いこと、電気伝導、熱伝導が良いこと等の特性を持ち、Ni、Crと並んで特殊鋼の強度、耐食性などの特性を高めるために不可欠な原料である。近年、特殊鋼の増産で世界のMo総需要量は増加しつつある。また、2010年までは全世界のMoの総需要量は増加するとの見込みがある。

しかし、Moは中国、カナダ、南米などに偏在している。また、しばしば、Mo供給障害が起き、入手困難により国際価格が急騰してきている。特に、この数年間、Mo鉱石の酸化焙焼能力不足の問題が発生し、Mo国際価格が数倍に高騰した。

以上のことから世界規模のMo供給面は必ずしも安定しているとは言い難い。そのため、新たなMoの供給ソース確立が必要となってきた。

この観点から、本研究の目的は新たなMo回収技術開発のための基礎研究である。

第2章 モリブデン回収原理

第2章では、本研究で対象とするチリ製銅スラグ、及び使用済み潤滑剤からのMo回収原理について述べている。

まず、研究室でチリ製銅スラグとほぼ同じ化学組成の模擬スラグを作成し、予備実験を行った。初めに混合した模擬スラグをそのまま1673Kで還元した結果、メタル相とスラグ相には分離したが、スラグ相は完全には溶解しなかった。その原因としては、還元後に生成するスラグ組成が87.2%SiO₂-3.1%CaO-9.7%Al₂O₃となり、その融点は、CaO-SiO₂-Al₂O₃状態図からわかるように、非常に高く、高い温度で還元を行わなければならない、エネルギーロスが大きくなり、不利となる。

そこで、還元温度を低下させ、エネルギーの節約を計らなければならない。しかし、CaO-SiO₂-Al₂O₃系状態図の最低温度の共晶組成(1443K)に調節した場合、スラグの粘度が高く、還元後、生成したスラグ相とメタル相の相分離は困難である。そのため、CaO-SiO₂-Al₂O₃系状態図中で、もう1つの低融点の共晶組成を狙って、還元後のスラグ組成が40%SiO₂-48%CaO-12%Al₂O₃となるように、CaOとAl₂O₃を添加して混合した。これを使用して、Ar雰囲気下で改めて還元実験を行った。

本研究では、還元後、生成するFe相とCu相を分離したいと考えている。しかし、模擬スラグ中のCu₂Oの量が少ないために、還元後に生成するCuの量が少な過ぎて二相分離せず、Fe rich相中にCuが混入してしまうと予想される。

そこで、製銅スラグ中の Cu が Fe rich 相に混入しないよう、予め C 飽和系とし、Cu 浴を生成させ、模擬スラグ中の Cu を Cu 相として分離させることを考えた。そのため、還元前に予め坩堝中に Cu を充填してから還元を行うことを考えた。Fe と Cu の分離具合は Fe と Cu との比によって変化することが知られている。そこで、2 相分離が起こる最適な Fe、Cu 比を見出した結果を考慮して、還元実験を行う際には、還元後の Fe と Cu の比が 1:2 (重量比) になるように予め Cu を坩堝に充填してから還元を行うこととした。

その結果、Fe rich 相には Mo、Cu がそれぞれ 0.7%、5.5%程度が分配した。Cu rich 相中の Mo 濃度は定量限界以下しか含まれなかった。Mo の回収率は 96%以上であった。つまり、スラグを還元すると、Cu 相が別相として出現してもほぼ全量 Mo は Fe 相に分配された。

しかし、還元温度によらず、Fe 相には 5.5%Cu 程度が混入した。この結果から推算すると、Cu 浴を作らずにスラグのみを還元する場合は、Fe 相中には 2.4%程度の Cu を含有する結果となる筈である。つまり、クリーニング炉スラグを還元した時は、Fe 相にはスラグ中の Cu からだけではなく Cu 浴からの Cu も混入してしまったことが分かった。

この予備実験結果から、チリ製銅スラグに Al_2O_3 や CaO 添加した後、炭材によりクリーニング炉スラグを直接熔融還元し、Mo を Fe-Mo 合金として回収することにした。これは本研究のチリ製銅スラグからの Mo 回収の原理となる。

廃潤滑剤からの Mo 回収に関しては、これまでの硫化モリブデンから Mo を回収する他の研究者による研究結果を考慮して、本研究では、安価な炭材を用いて高温還元を行うことを考えている。また、Mo を Fe-Mo 合金として回収することが望ましいと考えている。そのため、本研究では、これまでまだ Mo 回収を行っていない廃潤滑剤を対象にして、石灰石、酸化鉄源を添加し、炭材による高温還元を行い、廃潤滑剤からの Mo 回収を試みた。

第 3 章 チリ製銅スラグからの Mo 回収

第 3 章はチリ製銅スラグからの Mo 回収について述べている。

予備実験結果を受けて、模擬スラグに Al_2O_3 及び CaO を添加剤として添加し還元実験を行なった。スラグを高温で還元するとスラグ相中の Fe_2O_3 は還元され Fe 相を形成した。スラグ相には還元温度によらずに Fe は 1.5%前後、Cu は 200ppm 程度しか含まれていなかった。また Mo の濃度は非常に低く、分析限界以下の低濃度であった。Fe 相中には、Mo は 0.65%程度が分配された。また、初期配合組成、及び各相中の Fe、Mo の濃度分析結果から、Mo はほぼ全量還元され、Fe 相に分配されたことがわかった。しかし、Fe 相には Mo 以外に 2.4%程度の Cu が含まれおり、このままでは Fe-Mo 合金として使用は不可能であり、Fe-Mo から Cu を取り除く必要があった。

SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO は還元されずに、ほぼ全量が残って、スラグ相を形成した。このスラグはセメントの組成に近いので、セメントの材料として最適であった。

*チリ製銅スラグの実験： 模擬スラグの実験結果を基にすると、チリ製銅スラグに CaO や Al_2O_3 を添加した後、強還元剤である炭材により高温還元するとチリ製銅から Mo を Fe-Mo 合金として回収することが可能であることが分かったため、実際に産出しているチリ製銅スラグを対象にして還元実験を行なった。

模擬スラグ実験と同様に、還元後のスラグ組成は 48% CaO -40% SiO_2 -12% Al_2O_3 になるように CaO および Al_2O_3 を添加し、還元を行なった。

実験に使ったチリ製銅スラグの化学組成は模擬スラグの組成とは多少異なったため、Fe 相に分配された Mo や Cu の濃度も違って来た。しかし、模擬スラグの実験と同様に、スラグ相中の Mo 濃度は極めて低いため分析不能であった。また Cu の濃度は 1773K や 1823K の実験結果は 200ppm 前後で、Fe 濃度は 1.1%程度であった。しかし、1723K においては 1773K や 1823K の実験結果と比べると濃度がやや高かった。1723K ではスラグまだ十分に溶解していないため、Fe や Cu は懸濁していたと考えられる。また、スラグ中の Fe、Cu、Mo 濃度から計算すると、1773K や 1823K では Fe_2O_3 、 Cu_2O 、 MoO_2 は完全に還元されたことがわかった。

*脱銅実験： Fe rich 相には 2.4% Cu が分配されたため、このままでは Fe-Mo 合金として使用できない。そこで、引き続き得られた Fe-Mo 合金からの脱銅実験が必要であった。本実験では 15 年程前、本研究室で開発した $\text{FeS}-\text{Na}_2\text{S}$

系フラックスを用いて、実験を行なった。実験結果によると、FeS 基フラックス中への Na₂S 添加量を増加させるとフラックス-溶鋼間の銅分配比は最初は大きくなるがそれ以上増加させると銅分配は逆に減少する傾向があった。しかし、フラックス中への Na₂S 添加量を増加させると溶鉄中の S が著しく減少する傾向が認められた。また、脱銅後、Fe 相中の Cu 濃度は 0.1%程度となった。

本研究での結果によると、C 還元によりチリ製銅スラグ中の Fe₂O₃、Cu₂O、MoO₂ はほぼ全量還元され、Fe rich 相を形成し、Fe 相は 0.65%Mo 及び約 2.4%Cu を含有した。この Fe rich 相を対象にして FeS-Na₂S 系フラックスを用いて脱銅実験を行なった結果、Fe 相中の Cu は 0.1%まで低下することができ、Fe-0.65%Mo-4.4%C の合金を回収することができた。また、還元後のスラグは Fe₂O₃ を殆ど含まず、主成分は SiO₂-CaO-Al₂O₃ 系であり、セメント材料に相應しいことがわかった。従って、チリ国内に大量蓄積している製銅スラグを工業的に処理できることを原理的に証明した。

第 4 章 廃潤滑剤からの Mo 回収

第 4 章は使用済み潤滑剤からの Mo 回収について述べている。

Mo 全体の 80%が鉄鋼産業で使用されている。その他は化学分野や製油触媒に使われている。この化学分野での廃棄物からは、硝酸処理法、アルカリリーチング法、塩化法、石灰石あるいは苛性ソーダ焙焼などの回収法により、Mo は回収されている^{2,3,4,5)}。しかし、湿式製錬法は、溶液の pH、密度、温度の厳密制御、あるいは Mo を溶解する設備などが求められ、工業的には厳格な制御が必要である。また乾式製錬法では、塩化製錬法は Mo を MoCl₅、あるいは MoOCl₂ に塩化する方法であるが、S₂Cl₂、あるいは SO₂ ガスが発生し、環境問題を起こしている。本研究では、廃潤滑剤に酸化鉄や石灰石を添加し、高温で炭材により還元すれば使用済み潤滑剤から Mo を Fe-Mo 合金として回収することが可能であると考えられる。そのため、廃潤滑剤に CaCO₃ 及び Fe₃O₄ を添加し、第 3 章と同様に C による高温還元を行うことにした。

本実験で、高温ではどんな反応が起きるかを把握する必要がある。しかし、試料中には、多くの成分が含まれているため、簡単に反応機構は解明できない。そのため、先ず、研究室で試薬を使用し、四重極型質量分析 (Q-mass)、示差熱分析 (DTA) 及びエックス線回折 (XRD) で解析を行い、反応機構を考察した。

廃潤滑剤中には主に CaCO₃、MoS₂、Fe₃O₄、SiO₂ 及び C が含まれるが、これらの成分同士の相互反応が起きる可能性があるため、これらの試料を全て配合し、高温で反応を起こし、Mo 回収機構を解明することは難しいことである。そのため、先ず、市販の試薬を使用し、試料中と同じモル比で CaCO₃/MoS₂/C 及び CaCO₃/MoS₂/Fe₃O₄/C の混合物を作成し、各温度で過熱した後、X 線回折を行った。同時に、これらの混合物に対して Q-mass 及び DTA 解析を行った。試薬での測定結果を踏まえ、CaCO₃ 及び Fe₃O₄ を添加した廃潤滑剤について XRD、Q-mass 及び DTA 測定を行った。その結果、CaCO₃ 及び Fe₃O₄ を添加した廃潤滑剤を高温溶融還元することにより、使用済み潤滑剤から Mo を Fe-Mo 合金として回収することは可能であることを証明できた。

高温還元反応機構についての考察結果を踏まえて、MgO 坩堝に試料を装入し、Ar 雰囲気下で加熱し、1773K に 2 時間保持した。還元後、試料はメタル相とスラグ相との 2 相に分離した。両相中の各成分を ICP 及び LECO を用いて定量した。

本実験条件下では、スラグ中にはまだ 5%程度のモリブデンが残留した。また、メタル相中には 6%程度の硫黄も混入していた。その結果、硫化モリブデンは完全に還元されなかったことがわかった。これは両相中のカーボン濃度が低く、還元過程で還元に必要な C 量が不足で、反応が完全に進まなかったことに起因していると推察した。

この結果より、還元する際、C を過剰状態にすべく、C 坩堝を用いて、Ar 雰囲気下で 1773K で還元を行った。メタル相とスラグ相は完全に 2 相分離した。両相中の Mo, Fe, Ca, Si, Al を ICP で、C, S を LECO を用いて定量した。メタル相中の Fe, Mo 濃度はそれぞれ 53.53%、42.15%であった。また、スラグ相中には 5%Fe が確認できたが、Mo 濃度は低く 0.5%程度であった。この結果から C 飽和状態では MoS₂ は殆ど還元されたことがわかった。

XRD、Q-mass 及び DTA 測定結果ならびに高温還元実験結果から、本実験条件下では回収したメタル相は Fe-Mo

-C 合金であることがわかった。また、本実験の Q-mass 結果では高温で硫黄ガス生成が確認できなかったため、本研究は下記の反応により二硫化モリブデンから Mo を Fe-Mo 合金として回収できたと考えられる。



$$\Delta G^0 = 382114 - 412.18 T(\text{J}) \quad (4.2)$$

第 5 章 総括

本研究は、C による高温溶融還元プロセスにより、チリ製銅スラグおよび使用済み潤滑剤中に含有される Mo を Fe-Mo-C 合金として回収する技術開発のための基礎研究である。

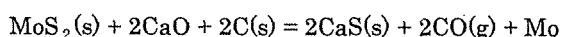
1. 本研究では、先ず予備実験として Cu 浴を作っておいてから、チリ製銅スラグに CaO と Al₂O₃ を添加し、炭材により高温溶融還元を行った。その結果、Fe-rich 相、Cu-rich 相及び slag 相の 3 相分離が生じることを確認した。その時、製銅スラグ中の酸化モリブデンは還元され、ほぼ全量が Fe-rich 相に分配し、Mo を Fe-Mo-C 合金として高回収率でできることに成功した。しかし、Fe-rich 相には Cu 浴からの Cu も混入した。この Cu の含有量は 5.5% であり、Fe-Mo-C 製品として高濃度過ぎた。

2. そこで、予備実験結果を踏まえ、スラグに CaO と Al₂O₃ を添加し、Cu 浴を作らずに、炭素により高温還元をした。その結果、製銅スラグ中の酸化鉄、酸化銅、酸化モリブデンは殆んど全量還元され、メタル相を形成した。メタル相中には 0.65% 程度の Mo が分配されたが、製銅スラグ中の残留酸化銅は還元され、Fe 相に 2.4% 程度も Cu が混入した。そのため、最終製品とするためには Fe 相からの Cu 除去が必要であった。そこで、FeS-Na₂S 系フラックスを用いて脱銅を行ったところ、Mo を Fe-0.65%Mo-4.4%C 合金として回収することが可能であることを実証した。

還元後のスラグには、Fe、Cu は僅かしか含まれておらず、主成分は SiO₂-Al₂O₃-CaO 系であり、セメント原材料として相応しいことがわかった。この方法によりチリ製銅スラグを大量、かつ経済的に、処理できる方法を提案した。

3. 使用済み潤滑剤に石灰石、酸化鉄および炭材を添加した後、高温還元すると、Fe-40%Mo-4.3%C 合金として Mo を回収できることを証明した。本研究で、潤滑剤中の二硫化モリブデンの還元機構を考察した。その結果、還元過程では硫黄はガス化されず、CO₂ ガス及び CO ガスだけが発生することを確認した。

本実験条件下では下記の反応により、Mo を Fe-Mo-C 合金として回収できたと考えられる。



以上の結果から、本研究で提案したプロセスにより、チリ製銅スラグからは Mo 濃度が 0.65% と低値であるが年間 2 百万トンと大量に Fe-Mo 合金が回収可能であり、使用済み廃潤滑剤からは生産量は少ないが、53.32%Fe-42.15%Mo-4.34%C 合金が回収できることを実証した。

参考文献

- 1) Chao Wang, Tetsuya NAGASAKA, Mitsutaka HINO and Shiro.BAN-YA: Copper Distribution between Molten FeS-NaSO_{0.5} Flux and Carbon Saturated Iron Melt. ISIJ International. 31 (1991), pp. 1300-1308.
- 2) P.K. Tripathy and R.H.Rakhasia: Chemical processing of a low grade molybdenite concentrate to recover molybdenum. Mineral Processing and Extractive Metallurgy. 115 (2006), pp. 8-14.
- 3) Tsembe DARJAA, Toru.H.OKABE, Yoshio WASEDA and Yoshiaki UMETSU: Recovery of Molybdenum from Sulfide Concentrate by Electro-Oxidation and Precipitation. Shigen-to-Sozai, 116 (2000), pp. 203-210.
- 4) Kyung Ho Park, B.Ramachandra Reddy, D.Mohapatra, Chul-Woo Nam: Hydrometallurgical processing and recovery of molybdenum trioxide from spent catalyst. International Journal of Mineral Processing. 80 (2006), pp. 261-265.
- 5) B.B.Kar: Carbonthermic reduction of Hydro-refining spent catalyst to extract molybdenum. International Journal of Mineral Processing. 75 (2005), pp. 249-153.

論文審査結果の要旨

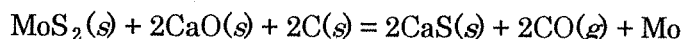
本論文は5章より成る。

第1章は緒論である。世界で産出される鉬石資源が偏在している、希少金属のMoは最近急速に価格が高騰しているため、産業廃棄物に含有されているMoも有効にリサイクルする必要があるという、本研究の目的と意義を述べている。

第2章では、本研究で対象とする産業廃棄物からのMoの回収原理について述べている。現在、様々なMo回収法が提案されているが、多くの深刻な環境問題を抱えており、実用化はまだ成功していない。本研究で対象とした産業廃棄物の1つは、世界一の製銅国であるチリ国内で、造滓期に引き続く、スラグ・クリーニング炉から大量に排出されるスラグである。このスラグ中には、Mo鉬石とほぼ同程度の0.3%のMoが含有されている。もう1つは、廃棄量は僅かであるが、Mo含有量が25%程度と高濃度である、廃潤滑剤である。Moの80%は鉄鋼産業で使用されているため、本研究では、MoをFe-Mo合金として回収することとした。従って本章では、廃棄物を高温で炭素還元し、Fe-Mo合金として回収する原理を述べた。

第3章では先ず、チリ製銅スラグに、 Al_2O_3 及びCaOを溶剤として添加し、炭素還元実験を行なった。その結果、Moをほぼ全量還元することに成功し、Moはスラグ中の Fe_2O が還元されて生成したFe相に分配されることを明らかにした。しかし、Fe相には2.4%程度のCuも分配されており、このままではFe-Mo合金としての商品価値がなく、得られたFe-Mo合金からCuを取り除く必要があった。そこで引き続き、 $FeS-Na_2S$ 系フラックスを用いて脱銅を試みた。その結果、Fe相中のCuは0.1%まで低下することができ、最終的には製銅スラグからFe-0.65%Mo-4.4%C合金を回収することができた。また、還元後のスラグは Fe_2O を殆ど含んでおらず、主成分が $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ であり、セメント材料として相応しいことが判明した。従って、本研究結果から、チリ国内に大量蓄積されている製銅スラグを工業的に十分処理できることを原理的に証明した。

第4章は使用済み潤滑剤からのMo回収について述べている。潤滑剤中にはMoは MoS_2 として添加されている。この廃潤滑剤に酸化鉄、 $CaCO_3$ を添加し、炭素で溶融還元する工程での、潤滑剤中の MoS_2 の還元機構を考察した。四重極質量分析計による反応生成ガスの測定結果によると、還元過程で MoS_2 中のSはガス化されず、 CO_2 及びCOだけが発生した。さらに同時に行った、熱分析、XRD、EDAXによる測定結果も考慮すると、本実験条件下では、下記の反応により、廃潤滑剤中のMoをFe-42.2%Mo-4.3%C合金として回収できていることが判明した。



第5章では、本研究の全体を総括した。

以上本研究は、産業廃棄物から高価な希少金属であるMoを高効率で回収する技術開発のための基礎研究であり、工学分野に寄与するところ大である。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。