

銅製錬スラグへの FeS_2 添加、加熱・徐冷プロセスによる Mo および As の XAFS による形態評価

XAFS investigation for structure change of Mo and As in copper smelting slag by reheat and slow cooling process with pyrite addition

所千晴^{1*}、須藤俊佑¹、渋谷駿太¹、井澤彩¹、戸井龍太郎¹、二見文也¹、沼子千弥²

¹早稲田大学大学院創造理工学研究科 〒169-8555 新宿区大久保 3-4-1

²千葉大学大学院理学系研究科 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

1 はじめに

銅製錬では、熔融状態のスラグが大量に発生し、従来は水で急冷され、成分のほぼ均一な非晶質固体として処理されている。特にチリ国内では7つの銅製錬所から年間約400万トン発生しており、4000万トンから4500万トンものスラグが蓄積しているといわれている。¹⁾

銅製錬スラグは選鉱で回収されずにスラグに取り込まれたモリブデン (Mo) などのレアメタルや鉄、銅、亜鉛などの有用な元素を含むが非晶質固体として処理されるため、元素が散逸し選択的回収が困難である。一方国内の銅製錬スラグはセメント原料やサンドブラスト材としても利用されているが、供給量に対して有効利用例が少ないことが課題となっている。²⁾

そこで本研究ではスラグを徐冷した場合にスラグが結晶質になることに着目し、銅製錬スラグからの有用金属元素の選択的回収の可能性を検討した。特に熔融したスラグにパイライト (FeS_2) を添加して徐冷することで Mo を硫化して、硫化 Mo 結晶を得ることを目標とし実験を行なった。

本報ではその機構を、Mo K 端における XANES 解析によって検討した結果を報告する。

2 実験

本研究では、熔融体であるスラグに直接 FeS_2 を投入し、その後徐冷することを想定しているが、熔融状態のままの試料を実験室に持ち運ぶことは不可能である。そこで、製錬所から提供を受けた水砕スラグを使用し、改めて電気炉で熔融して実験を行なった。

まず Mo 濃度と FeS_2 添加量を調整するため、水砕スラグに MoO_3 試薬を添加し、Mo 品位が 2%, 1% になるように調整し、これをスーパーカンタル炉にて 1300°C, Ar 雰囲気中で 1 時間熔融し放冷したスラグ (徐冷スラグ) を作成した。このスラグを、 $-125\mu\text{m}$ に粉碎し Mo:S=1:2, 1:5 となるように FeS_2 を添加したものを 1300°C, Ar 雰囲気中で一時間熔融し、放冷して硫化スラグを作成した。

スラグ中のモリブデンが濃度が十分に高い場合には、硫化した際の形態は XRD など他の分析手法により MoS_2 : molybdenite であることがわかっている。また S 濃度が低い状態においては、各元素は酸化物として存在していると予測される。

本検討においては、スラグ中に少量含有する Mo の硫化・徐冷後の存在形態の割合を求めることにより、硫化に最適なパイライトの添加量の導出と Mo の硫化反応の過程を推測することを目的として XAFS 解析を実施した。特に XANES 解析を用いて Mo 形態別の存在量を考察した。

3 結果および考察

Mo K 端における XANES 領域での各試料の XAFS スペクトルを図 1 に示す。

分析したスラグは Mo 2%, 1%, S / Mo = 5, 2 で調整したものである。参照物質として、Mo 溶液に鉄イオンを添加し、加温攪拌して作成した Mo 入りフェライトスピネル (Mo-Spinel, $\text{Mo-Fe}_3\text{O}_4$) と MoO_2 , MoO_3 , MoS_2 , MoSi_2 , NaMoO_4 特級試薬を用いた。本実験では、パイライトの添加量は Mo の品位から決定した。S / Mo =5 は Mo に対してパイライトを過剰に添加している場合であり、S / Mo =2 は Mo 化合物から MoS_2 が生成するのに量論的にちょうどになる場合である。

図 1 より、 MoSi_2 と Na_2MoO_4 はスラグ中に含有されておらず、スラグ中の Mo は硫化物か酸化物の形態であることがわかる。また、S/Mo =5, Mo 2% ではエッジジャンプ後のスペクトルがなだらかであるのに対して、他のサンプルでは 2 つのピークに分裂している様子がみられた。さらに 20010eV および 20020eV 付近の 2 つのピークに注目すると、S の添加量の少ないサンプルでは位置が高エネルギー側にずれていることが確認できた。酸化物の参照物質はいずれもピークが 2 つに割れているが MoO_2 よりも MoO_3 の方がこれらのピークが高エネルギー側にずれているので、パイライトの添加量により、Mo が酸化物として析出する際でも酸化数が異なることがわかった。

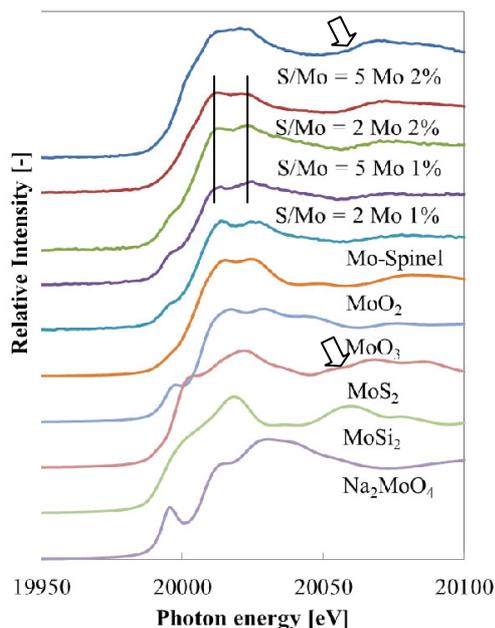


図1 Mo K 端における各参照物質とスラグの XANES スペクトル

また S/Mo =5, Mo 2%のサンプルでは、20070 [eV] 付近で見られる緩やかでブロードなピーク (図 1 の矢印) は MoS₂ で見られたものと一致し、他の試料に比べてより顕著に見られた。

また、これらをより詳細に確認するために、得られた参照物質の XANES スペクトルの重ね合わせにより、各スラグの XANES スペクトルのフィッティングを行った。解析ソフトとして REX2000 (リガク) のパターンフィッティングを用いて解析した。得られたスペクトルを図 2 に、フィッティングにより導出したモリブデン化合物の存在割合を表 1 に示す。

表 1 の結果より、S / Mo =5, Mo 2%の条件で硫化・除冷したサンプルには MoS₂ がかなり存在することが確認された。一方、過剰量のパイライトを添加しても一部が Spinel として存在することがわかった。さらに S / Mo =5, Mo 1%のサンプルでは大部分が Spinel であることも確認された。このことからパイライトの添加によって、Mo が S と反応するだけでなく、Fe と Mo が反応することでスピネルが生成することも示唆された。そして S が過剰量にあっても Mo はすべてが MoS₂ になるわけではないことが確認された。

S / Mo =2, Mo 2%のサンプルでは硫化しなかった Mo は MoO₂ の氧化物形態とどまり Spinel にはならなかったことがわかる。このことは、この条件では Spinel を生成するにはパイライトの量が少ないことを示唆している。また MoO₃ の形態は確認されなかったことから、S の一部が Mo の還元に使われ MoO₃ から MoO₂ に変化した可能性があることも示唆している。

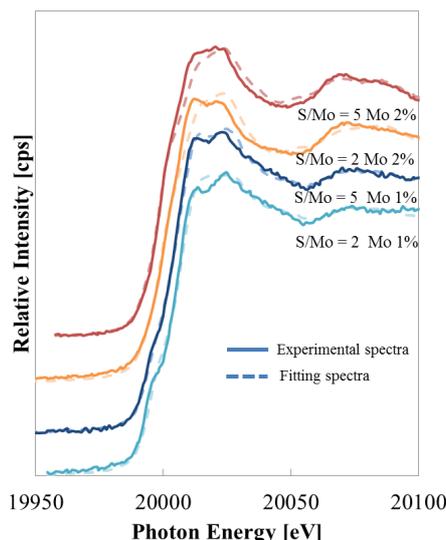


図2 各スラグ中の Mo K 端におけるスペクトルとフィッティングで得られたスペクトル

表 1 XANES フィッティングにより導出したスラグ中のモリブデン化合物の存在割合 (mol-%)

スラグ	MoS ₂	MoO ₃	MoO ₂	Mo-Spinel	R値
S/Mo=5 Mo 2%	71.9	-	-	28.1	0.031
S/Mo=2 Mo 2%	50.5	-	49.2	0.3	0.028
S/Mo=5 Mo 1%	31.0	8.7	-	60.4	0.017
S/Mo=2 Mo 1%	28.9	49.3	16.5	20.4	0.020

Fitting range: 19950~ 20100 [eV]

一方で S / Mo =2, Mo 1%の条件では大部分が初期 Mo 形態である MoO₃ のままであり、S があまり反応に寄与していないことがわかった。S はスラグに含まれる Cu などとも反応しやすいことが知られており、そちらで消費された可能性がある。

4 まとめ

銅製錬スラグにパイライト (FeS₂) を添加してゆっくり冷却 (除冷) した際に生成する Mo の化合物を XANES 解析することによって、各条件における Mo の反応経路を詳細に検討することができた。Mo が 2%程度存在する場合、パイライトを添加すると MoS₂ が析出したが、パイライトの添加量を過剰にしても必ずしもすべての Mo が MoS₂ とはならず、Mo 品位 1%程度のスラグでは、大部分が Spinel 形態になっていた。本検討により S/Mo 比のみならず、初期 Mo 濃度が Mo の硫化反応において重要なファクターであることが示唆された。

参考文献

- [1] D. Busolic et al, Recovery of iron from copper flash smelting slags, Trans. Inst. Min. Metall. C, Vol. 120 No.1: p32-36 (2011).
- [2] 棚橋 満他, 非鉄製錬スラグの現状と課題, 資源と素材, Vol. 119, p687-692 (2003)

* tokoro@waseda.jp