プラズマ加熱直接溶融熱分解によるモリブデナイト精鉱 からのMo生成ならびにMoのプラズマ溶解精製*

三 村 耕 司¹ 南 條 道 夫²

[UDC 669.283]

Direct Production of Pure Molybdenum Metal from Molybdenite Concentration (MoS₂) by using a Plasma-Arc Melting Method

by Kouji MIMURA¹ and Michio NANJO¹

1. Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy (SENKEN), Tohoku University, Aoba-ku, Sendai 980

The direct thermal decomposition of molybdenite concentration (MoS₂ = 92.3 mass%, SiO₂ = 3.2 mass%, Fe = 0.65 mass%) in molten state has been carried out under Ar plasma-arc heating to produce the molybdenum metal product. The product was then refined to pure molybdenum metal above 99.9 mass% by H₂-Ar plasma-arc melting method.

Sulfur was removed rapidly as small bubbles from the molybdenite melt under Ar plasma-arc heating. The products above 98 mass% Mo containing 0.6~0.7 mass% S, 0.1~0.2 mass% O, 0.05~0.1 mass% C, were obtained by thermal decomposition for 12 minutes. Oxygen and carbon in the products are probably due to the content of oil and SiO₂ in the concentration. For metallic impurities, silicon can be separated as a slag and eliminated as a SiO-vapor from the molybdenite melt. Then the silicon content in the products was reduced to below 0.05 mass%. However, over 60% of iron contained in the concentration was retained in the products, so that the iron content reached to 0.7~0.8 mass%.

On H₂-Ar plasma-arc melting of thermally decomposed molybdenum products, it is found that non-metallic and iron impurities can be removed quickly to the low level. Therefore, the sum of non-metallic impurities, such as (S + O + C + N) and the iron content of the molybdenum products after 10 minutes of melting decreased to below 150 mass ppm and 50 mass ppm, respectively. These excellent refining progresses are considered to be mainly caused by dissociated and activated hydrogen atoms in a H₂-Ar arc plasma.

KEY WORDS: Molybdenite, Molybdenum Sulfide, Molybdenum, Thermal Decomposition, Plasma Metallurgy, Refining

1. 緒 言

金属Moの主要鉱石は、南北アメリカの銅鉱石に随伴し副産物として回収されるモリブデナイト鉱 (Molybdenite, 輝水鉛鉱) である。浮選等によりMoS₂含有量80~95%の精鉱が得られ、これがMo製錬の出発原料となる。

金属Moの製造に関しては、モリブデナイト精鉱を酸化焙焼してMoO₃に変換後、酸浸出さらにアンモニウム塩に変換しSi, Cu, Fe等の不純物を除き高品位MoO₃またはパラモリブデン酸アンモニウムとした後、水素還元により粉末状金属Moを得る方法が通常採用されている。さらに塊状Moを得るには、粉末冶金やアーク溶解工程が必要であり、Moを得るまでに多段階の工程を要する。

これに対し、単一な処理で金属Moを得る方法としてモリブデナ

イト精鉱 (MoS₂)の熱分解が知られ、現行法と同等の金属Moが得られるならば経済的に有用な方法と報告されている^{1)~3)}。また、近年低品位モリブデナイト鉱の産出が増加し、SiO₂, Cu等の不純物を除き高品位精鉱を得るには複雑な湿式処理等の工程と労力を要する⁴⁾。従って、低品位精鉱を原料に熱分解を経て金属Moの回収が可能であれば、省工程化により有望なMo製造法として期待される。

本研究では、安定した高温加熱源として知られるArプラズマアークを用い、モリブデナイト精鉱 (以後「精鉱」と略す)を直接加熱溶融して熱分解を行い、金属Moの回収を試みた。さらに、低品位精鉱を想定し、また主要不純物であるSi, Cu, Feの溶融熱分解時における挙動を検討する目的で、精鉱にSiO₂, CuS, FeS, Feを少量添加した場合についても同様な熱分解実験を行った。

さらに、熱分解で得たMo生成物のArおよびH₂-Arプラズマ溶解精製を行い、硫黄、酸素など非金属不純物およびFeなど金属不純物の低減化を検討し、より純度の高い金属Moの回収を図った。

2. MoS₂熱分解の可能性および報告例

2・1 熱分解反応の予測

図1にMoS₂, Mo₂S₃の生成自由エネルギー変化を温度に対して示す⁵⁾。Mo硫化物に関しては、2,300K以上での加熱処理により、

* 1991年7月29日受付 11月8日受理 1987年9月, 8th International Symposium on Plasma Chemistry, Tokyo (1987) にて一部発表

1. 正会員 東北大学助手 選鉱製錬研究所
2. 故正会員 理博 東北大学教授 選鉱製錬研究所 平成2年5月26日逝去)

キーワード: モリブデナイト (輝水鉛鉱), 硫化モリブデン, モリブデン, 熱分解, プラズマ製錬, 精製

Fig. 1
Changes in
standard free
energy with
temperature for
the formation
of molybdenum
sulfides.

また、2,300 K以下でも減圧下での加熱処理により、熱分解が進行し金属Moが得られると予測される。なお、MoS₂には正確な融点がなく、1,600 K付近から熱分解が始まり、1,973 Kまで加熱すると急激に硫黄ガスを放出しながら融解し、Mo₂S₃等の低級硫化物に変換するといわれる⁶⁾。また、Mo₂S₃の熱分解開始温度は1,873 K程度と報告されている。従って、2,300 K以上でのMoS₂の熱分解では、Mo硫化物融体を形成し急激に硫黄ガスを分離放出しながら、(1)、(2)式を経て短時間内に金属Moが生成すると期待される。

なお、高揮発性のMo酸化物(MoO₃)と比べ、Mo硫化物(MoS₂, Mo₂S₃)自体の蒸気圧はほとんどなく、高温では直ちに熱分解反応が進行し、Mo硫化物の蒸発によるMo損失は非常に小さいと予測される。

2.2 熱分解によるMo製造の試験報告例

Scholzら¹⁾は高品位精鉱(潤滑剤用MoS₂, 脈石分0.5%以下)をペレットとし高温減圧下(約1,923 K, 2.6×10^{-3} Pa以下)で固相熱分解を試み、S < 0.02%の金属Moを得た。また、分離された硫黄ガスをコンデンサにより元素状硫黄として回収した。ただし、連続排気下で3時間以上の長時間加熱が必要であり、またSiO₂分の低減化は困難であった。

その後、高温加熱源として高周波プラズマ炉を用い、連続的に精鉱を熱分解する実験がHuskaら⁷⁾, Charlesら⁸⁾, Colbeyら⁹⁾により試みられた。外径30~75 mmの石英管内に発生させたプラズマ高温内に約 5×10^{-5} ~ 1.4×10^{-3} kg/minで粉状精鉱を投入した場合、Moへの変換率は最高60%程度であった。連続熱分解の可能性は示唆されたものの、プラズマ高温内のMo硫化物の滞留時間が短く熱伝達速度も小さく、反応効率が著しく低い結果が報告されている。

これに対しDe Vynck¹⁰⁾, Gauvinら²⁾は、本研究と同様に精鉱をプラズマ高温下で直接加熱融解し迅速な熱分解によりMoを得る有用性を示唆している。また、Gauvinらは融熱分解で得られた粗MoとFeを合金化するフェロモリブデン製造法を提案している。ただし、融熱分解時のSiO₂, Fe, Cu, 酸素, 窒素等の各不純物の低減化挙動や生成Moの品位をどこまで向上できるか等の具体的な検討はほとんどなされていない。

3. 実験方法

3.1 熱分解用試料の作成

表1には原料に用いたCodelco(チリ)産粉状精鉱の組成を示す。MoS₂含有量は92.3%(Mo = 55.3%, S = 37.0%)、不純物はSiO₂が3.2%と最も多く、その他少量のFe, Cuおよび選鉱剤のオイル分

Table 1 Chemical composition of molybdenite concentration.

(mass%)						
MnO ₂	SiO ₂	Fe	Cu	Pb	P	Oil
92.3	3.2	0.65	0.033	0.003	0.002	1.26

が1.3%程度含まれる。精鉱 1×10^{-2} kgを30 MPaで加圧成型し直径15 mm, 高さ約14 mmのペレットとした後、0.1 MPaのAr雰囲気中873 K, 60 minの予備焼成を行い、熱分解用の出発原料とした。なお、予備焼成による試料減量率は1.5~2.0%と小さく、水分や有機物の揮発によると考えられる。

次に、低品位精鉱を想定した場合の出発原料としては、精鉱に品位99.5%以上の粉状SiO₂, CuS, FeS, Feをおのおの別個に重量比2~5%の割合で配合し充分に混和後、同様に 1×10^{-2} kgのペレットに加圧成型し予備焼成を施し、熱分解処理に供した。

3.2 Arプラズマ加熱による融熱分解

使用したプラズマ炉は、直流アーク放電方式で最大出力20 kWである。炉の形状等詳細は前報に記した¹¹⁾。炉内の直径45 mmの水冷銅ルツボ上に精鉱ペレットを置き、Arプラズマアークで加熱融熱分解を行った。プラズマガスには市販の高純度Arガス(純度99.9995%以上)を用い、流量は5 l/minとした。熱分解時の炉内圧は0.1 MPaである。トーチ先端と溶融試料上端との距離は約20 mmとした。プラズマ出力は約3.4 kW(37 V, 92 A)とし、急激な熱分解反応による試料飛散を抑えるために試料溶融温度は2,500~2,700 K程度とした。金属Moの融点は2,883 Kであり、従って熱分解を経て得られるMo生成物は固体状態で回収された。なお、熱分解時に放出された硫黄ガスの一部はArガスとともに炉外にてシリカ繊維製円筒フィルタで捕集されたが、大半は炉壁側面上に淡緑色の蒸着物として回収された。

本実験ではプラズマ加熱開始時点を熱分解反応時間ゼロとし、以後加熱融熱2 min毎に炉を停止し生成物の形状観察および重量測定を行い、再度裏返して同一条件下で加熱融熱処理を繰り返し、熱分解時間としては最高16 minまで行った。

3.3 プラズマ溶解精製

熱分解時間12 minで得たMo生成物をArおよびH₂(10, 20 vol%) - ArプラズマアークによりMoの融点以上である3,000~3,200 Kの高温下で加熱溶解し、硫黄, 酸素等の非金属不純物およびFe等の金属不純物の除去低減化を試みた。プラズマ出力は約4.8 kWに上げ、プラズマ生成ガスには高純度Ar, H₂ガスを混合して用い、流量は5 l/min一定とした。なお、溶解時間2 minおきに試料を裏返し同一条件にて溶解を繰り返し、最高10 minの溶解処理を行った。

3.4 Mo生成物の分析, 評価

Mo生成物中の硫黄, 炭素は酸素ガス燃焼-赤外線吸収法(LECO社製CS-46型使用)、酸素, 窒素は不活性ガス融解-赤外線吸収法(LECO社製TC-36型使用)により分析した。Fe, Cu, Si等の金属不純物は原子吸光法, ICP発光分光法により分析した。また、X線回折測定, ビッカース硬度も並行して行った。

4. 実験結果および考察

4.1 モリブデナイト精鉱の直接融熱分解

4.1.1 熱分解の進行状況 予備焼成後精鉱ペレットをArプラズマアークで加熱開始後、直ちに硫黄蒸気を発生しながらペレットは上部より溶け始め、約1.5 minで溶け落ち融体が形成された。以後、融体表面から硫黄蒸気が小気泡として連続的に発生した。8 minを過ぎる頃から気泡は大きく断続的となり、生成物全体に粘性が増し始め一部に固体状のMoが見られた。10 min以降、鈍い

Fig. 2 A sintered pellet of molybdenite concentration (A) and the products obtained by thermal decomposition for 2 min. (B) and 10 min. (C) in molten state.

Fig. 3 Mass loss of the products as a function of thermal decomposition time.

金属外観を呈すMo生成物約 $5.35 \sim 5.45 \times 10^{-3}$ kgが得られた。図2に熱分解処理前後の試料外観の変化を示す。(A)は焼成後精鉱ペレット、(B)は加熱開始後2minの試料で硫化物特有の光沢を帯び、さらに表面上にはガラス質で濃赤色の粒状物質が認められた。(C)は熱分解10minのMo生成物で、鈍い薄茶色を帯びているが既に金属の外観を呈している。

融体となった時点で生成物上に形成された $1 \sim 2 \times 10^{-4}$ kgの濃赤色粒状物質の組成分析をEPMAで行った。主成分は SiO_2 であり、その他 Fe_2O_3 、 TiO_2 が0.4%程度含まれたが、Moの存在は認められなかった。 SiO_2 の融点約2,000Kであり、精鉱中に3%程度含まれた SiO_2 が溶け出しスラグ状に凝集したものと考えられる。この粒状物質は軽く押すことで容易に生成物から分離除去された。

図3には熱分解に伴う試料減量率(焼成前のペレット重量を基準とした)の平均値を時間に対して示す。硫黄の分離放出に伴う減量、すなわち熱分解の進行状況を見ることができる。なお、図中には原料ペレット中のMoが全量回収され、硫黄、 SiO_2 等の不純物がすべて除かれた場合の理論減量率44.7%を熱分解終了時期の日安として破線で示した。また、時間ゼロでの約2%の減量は焼成によるものである。減量率には $\pm 3\%$ 程度のバラツキが認められたが、硫黄蒸気が小気泡として連続的に発生しながら熱分解が進行する2~8minの間では、時間に対して直線的な減量が認められた。硫黄蒸気の発生が断続的となる8min以降では減量は小さ

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of molybdenite concentration [A] and the products obtained by thermal decomposition for 2 min. [B], 6 min. [C] and 10 min. [D].

Fig. 5 Changes in the sulfur content (a) and the conversion ratio (b) of MoS_2 to Mo as a function of time with thermal decomposition of molybdenite concentration.

くなり、12min 過ぎには減量率46%前後に落ち着き、減量率変化からも熱分解が終期にあることが推測された。

図4には焼成後の精鉱および各熱分解時間で回収した生成物のX線回折結果を示す。精鉱には MoS_2 回折線だけが確認されたが、加熱開始後2minで既に MoS_2 の回折線は見られず、Mo回折線とともに Mo_3S_4 、 Mo_2S_3 が認められた。4minでは Mo_2S_3 の回折線が消失し、10min以降ではMo回折線のみが認められた。

4・1・2 硫黄量変化とMoへの変換率 図5(a)には、熱分解生成物の硫黄量の変化を時間に対して示す。加熱開始後、溶融状態となる間に硫黄は25%程度にまで減じ、それ以降硫黄は1%以下に達するまで熱分解時間に対して直線的に低減する傾向が認められた。そこで、 MoS_2 からMoへの変換率を生成物の硫黄量の変化から算出し、図5(b)に示した。

変換率 X とは原料中 MoS_2 全モル数に対する熱分解した MoS_2 モル数の比率である。従って、熱分解に伴う試料減量がすべて S_2 の分離放出により、Mo損失がないとすれば、 X は(3)式で表される¹²⁾。 W_0 は熱分解前の MoS_2 重量、 W_t は時間 t でのMo硫化物の重量、 M_{S_2} 、 M_{MoS_2} は S_2 、 MoS_2 の分子量を示す。ところで、原料中 MoS_2 に含まれる硫黄量 S_0 は(4)式で表され、また時間 t での生成物の硫黄量を S_t とすれば、(5)式の関係となる。(4)、(5)式を(3)式に代入すると(6)式が得られ、硫黄量の変化から変換率が求められる。

$$X = \{ (W_0 - W_t) / M_{\text{S}_2} \} / (W_0 / M_{\text{MoS}_2}) \quad (3)$$

$$S_0 = W_0 \cdot (M_{\text{S}_2} / M_{\text{MoS}_2}) \quad (4)$$

$$W_0 - W_t = S_0 - S_t \quad (5)$$

$$X = (S_0 - S_t) / S_0 = 1 - (S_t / S_0) \quad (6)$$

なお、(6)式はMo損失がないことが成立条件であるが、後述するように本熱分解後のMo回収率は95~96%とMo損失は小さく、熱分解時間に対する変換率の傾向を求めるのに(6)式を使用しても差し支えないといえる。

図5(b)から、溶融後の変換率 X は時間に対して直線的に変化し、この結果はMunzらがArプラズマで直径3.2mmの高純度 MoS_2 球状ペレットを加熱溶融し熱分解機構を検討した結果と同様である¹²⁾。従って彼らが提案しているように、大きな吸熱を伴う MoS_2 熱分解($\text{MoS}_2 = \text{Mo} + \text{S}_2 - 382 \text{ kJ/mol}$)の場合、プラズマフレームから被加熱物への熱伝導が反応速度を支配していると考えられる。

4・1・3 熱分解Mo生成物 表2の左側に、熱分解12minで得たMo生成物の各不純物分析値を示す。硫黄量は0.6~0.7%程度と未だ残存量は多いが、精鉱中硫黄量が約37%であることを考慮すれば、迅速に熱分解が進行したと言える。他の非金属不純物

Table 2 Analyses of impurity contents of the Mo-products.

Element	after Thermal decomposition of 12 min (mass%)	after 10% H_2 -Ar Plasma melting of 10 min (mass ppm)
S	0.6 ~ 0.7	< 20
O	0.1 ~ 0.2	20 ~ 50
C	0.05 ~ 0.10	30 ~ 50
N	0.02 ~ 0.025	20 ~ 40
Si	0.02 ~ 0.05	< 100
Fe	0.7 ~ 0.8	< 50
Cu	< 0.005	< 5
Zn	< 0.002	< 10
Ca	< 0.002	< 10
Mn	< 0.001	< 10
Mg	< 0.0005	< 5
Hardness	280 ~ 320 Hv	190 ~ 195 Hv

に関しては、酸素、炭素が0.1%前後、窒素が0.02%程度含まれた。Scholzら¹⁾が高品位精鉱を出発原料に固相真空熱分解および真空アーク溶解で得た金属Mo (O=6~50 ppm, C<100ppm, N=3~4 ppm) に比べ、酸素、炭素量が高くなっているのは真空溶解精製を経っていないこと、および原料に多く含まれたオイル分や SiO_2 等に起因すると考えられる。

金属不純物に関してはFe量が0.7~0.8%と最も多く、精鉱中Fe分の約60%がMoに吸収され残存したことになる。一方、Siは0.05%以下、Cuは50 ppm以下にまで低減した。Siの場合、精鉱に SiO_2 として約3%含まれたが、約半分は熱分解時にスラグ状に凝集し分離除去され、残りはBurker³⁾が報告しているように SiO 等の形で溶融熱分解時に蒸発除去されたと考えられる。Cuの場合は、MoとCuが固相・液相を通じて相互溶解度がほとんどなく、また2,600 K前後でCuの蒸気圧はMoより 10^5 倍ほど大きく、熱分解時にCuの大半が蒸発除去されたと予測される。

以上、モリブデナイト精鉱の直接溶融熱分解により短時間内で98% Mo以上の粗Moが得られた。しかし、非金属不純物やFe等の金属不純物が未だ多く含まれ、硬度は280~320 Hvと大きい。従って、プラズマ処理の一連として、次段階では熱分解Mo生成物のプラズマ溶解精製を試み、各不純物の低減化を図った。

4・2 低品位精鉱を想定した溶融熱分解

精鉱に SiO_2 粉を2%, 5%添加した場合、ペレット中の SiO_2 量はおおの5.6%, 8.0%となる。熱分解時には、精鉱のみを処理した時と同様に、 SiO_2 分の約50~70%がスラグ粒として生成物上に凝集し分離除去が可能であった。さらに、熱分解12minで得たMo生成物のSi量は0.1%以下に減じており、浮上分離せず融体中に残存した SiO_2 は SiO 等の形で蒸発除去されたと考えられる。

CuS粉を2%, 5%添加した場合、ペレット中のCu量はおおの1.7, 3.4%となるが、熱分解12min後のMo生成物のCu量は0.1~0.2%まで低減した。MoとCuは相互に溶け合わず蒸気圧差が大きいことから、Cuが多量に含まれた場合でも容易に蒸発除去された。

一方、FeS粉、Fe粉を2%および5%添加したペレット中Fe量は、FeS粉の場合1.9%と3.8%, Fe粉の場合2.6%と5.6%となる。各ペレットを出発原料に、熱分解12minで得たMo生成物のFe量およびFe残存率を原料ペレット中のFe量に対して図6に示す。原料中Fe量の増加に比例しMo生成物のFe量、Fe残存率が増加する傾向が認められた。従ってFeの場合はSi, Cuと異なり、原料中Fe分の60%以上がMo生成物に残存し、溶融熱分解においてもFeの蒸発除去が困難であることが再確認された。

低品位精鉱を想定し SiO_2 , CuS, FeS, Feを添加した場合の熱分解を検討したが、Fe以外は熱分解時に容易に低減化可能なこと

Fig. 6 Relations between the iron content, the ratio of remaining iron in the products by thermal decomposition for 12 min, and the iron content of each pellet as the starting material.

が分った。一方、残存するFeに対しては、次段階のプラズマ溶解で脱Feを試みた。

4・3 熱分解Mo生成物のプラズマ溶解精製

プラズマ溶解の特徴として、被加熱溶融金属の温度に比べ、その周囲を覆っているプラズマフレームの温度は5,000 K以上の高温であり、両者は熱的に著しく非平衡な状態にある。さらに、プラズマガスにArなど不活性ガスを用い単に加熱源として使用する場合と異なり、水素など反応性ガスを用いた場合にはプラズマ高温内で活性化した反応種の利用が期待される。水素(H_2)は5,000 K, 0.1 MPaで解離度が96%程度に達しプラズマ高温内では大半が活性な原子状水素(H)として存在する¹³⁾。溶融金属近傍では温度の低下により H_2 に再結合することもあると考えられるが、Hの多くは溶融金属表面に直接到達し精製反応に関与すると予測される。また、溶融金属の表面酸化層が水素により除かれ、目的金属より高蒸気圧を有する不純物成分等の蒸発除去促進も期待できる。

4・3・1 非金属不純物の低減化 熱分解Mo生成物をプラズマ溶解した際の硫黄量、酸素・炭素量、窒素量の変化を、溶解時間に対して図7~9に示す。時間ゼロでの値は、熱分解12minで得たMo生成物の各含有量である。実線はプラズマガスにArを、破線は10% H_2 -Ar、一点鎖線は20% H_2 -Arを用いた結果を示す。Arプラズマ溶解の場合でも各不純物の低減は進みS=0.02%, C=0.01%, O=0.04%, N=0.01%程度に減じたが、さらに水素プラズマ溶解では脱硫、脱酸、脱炭、脱窒の顕著な促進が認められ、4minには既に4元素ともおのおの0.01%前後に達し、10minにはS<20ppm, O=20~50 ppm, C=30~50 ppm, N=20~40 ppmに低減した。以下、脱硫、脱酸・脱炭、脱窒につき検討した。

(1) 脱硫 脱硫反応に関しては(7), (8)式が考えられる。なお、硫黄(S_2)の3,000 K, 0.1 MPaでの解離度は13%程度に達し、本溶解条件ではS蒸気の放出も考えられ、(7)式に併記した。

溶融Moの硫黄溶解度等に関する詳細な熱力学データの報告はないが、Arプラズマ溶解においても硫黄の低減化は明らかであり、溶融Moの硫黄溶解度は小さく脱硫は(7)式により進行したと予測される。他方、水素プラズマ溶解では表面酸化層の障壁が除かれ、(7)式の硫黄蒸気放出が容易となり脱硫が促進したとも考えられるが、さらに(8)式の水素による脱硫への寄与も考慮する必要がある。また、溶融Mo表面から離脱直後の硫黄蒸気と水素との反応(9式)が並行して生ずる可能性もある。そこで、(9)式の ΔG° を試算した結果、 S_2 とH, S_2 と H_2 が反応する場合の $\Delta G^\circ_{3,000 K}$ はおおの-36 kJ, +59 kJであった¹⁴⁾。従って、 H_2 に比しHの脱硫力が大きく、Hが関与することで(8)式、(9)式による脱硫促進が十分に可能と推測された。なお、プラズマフレームと被加熱溶融金属とは熱的に著しく非平衡の状態にあり、熱力学的予測だけで速断するのは問

Fig. 7 Changes in the sulfur contents of the Mo-products as a function of time with Ar and hydrogen plasma-arc melting.

Fig. 8 Changes in the oxygen and carbon contents of the Mo-products as a function of time with Ar and hydrogen plasma-arc melting.

題であるが、水素プラズマの優れた脱硫効果へのHの寄与は確かと思われる。

(2) 脱酸・脱炭 脱酸・脱炭反応に関しては(10), (11)式が考えられる。ところで、図8の時間ゼロでの値から、溶解前の熱分解Mo生成物中の酸素、炭素のモル比(O/C)は1.70前後であり、酸素が炭素に比し過剰に含まれ、(10)式の脱酸・脱炭反応に適した条件下にある。事実、Arプラズマ溶解において脱酸、脱炭は並行して進行し、(10)式により主に酸素、炭素は低減したといえる。

一方、水素プラズマ溶解では表面酸化層の障壁が除かれ、(10)式のCO放出が迅速化されたことで、より顕著な脱酸・脱炭が進行したと考えられる。さらに、水素プラズマ溶解では(11)式のHによる優れた脱酸効果が既にMo, Ta, V等に対し確認されており^{15)~17)}、今回の結果でも炭素に比し過剰に含まれた酸素はHとの反応により低濃度まで減じられたと推測される。なお、脱酸に関しては、真空溶解などで有効なMo酸化物の蒸発も考慮する必要があるが¹⁸⁾、1気圧下でのプラズマ溶解ではMo酸化物の蒸発は小さく、今回の溶解時の試料減量から考えても脱酸への寄与は僅かと考えられる。

(3) 脱窒 Arプラズマ溶解時の脱窒反応は(12)式によると考えられるが、水素プラズマ溶解では(12)式とともに(13)式により脱窒が促進されたと予測される。既に、TaやFe-Cr合金の水素プラズマ溶解処理で(13)式による脱窒の可能性が示唆されている¹¹⁾¹⁹⁾。

なお、溶融Moの窒素溶解度に関する報告は見あたらないが、固相Mo(1,873~2,723 K)の平衡窒素量が温度と窒素分圧の関数としてFrommらにより報告されている²⁰⁾。その平衡式を用い、プラズマガスに使用したAr, H₂ガス中のN₂量(3 vol. ppm以下)から炉内の窒素分圧を最大0.3 Paと見積り、 $P_{\text{N}_2} = 0.3 \text{ Pa}$, 2,883 K (Moの融点)におけるMoの平衡窒素量を試算してみた。その結果、平衡窒素量は約0.002 ppmと極微量であった。その結果、脱窒速度が非常に遅く、平衡窒素量に比べ未だ多量な窒素が溶融Moに残存していることになる。従って、溶解時間増により窒素は漸減していくと考えられる。脱窒速度が遅い一つの理由としては、表面での窒素の再結合が遅く律速段階になるためと考えられる。

4.3.2 金属不純物の低減化 図10には精鉱から熱分解12 minで得たMo生成物をプラズマ溶解した際のFe量の変化を時間に対して示す。実線はプラズマガスにAr、破線は10% H₂-Ar、一点鎖線は20% H₂-Arを使用した結果である。溶融熱分解時より

Fig. 9 Changes in the nitrogen contents of the Mo-products as a function of time with Ar and hydrogen plasma-arc melting.

Fig. 10 Changes in the iron contents of the Mo-products as a function of time with Ar and hydrogen plasma-arc melting.

Fig. 11 Changes in the iron contents of the Mo-products containing at first a small amount of iron, as a function of time with hydrogen plasma-arc melting.

500 Kほど高温でMo生成物を溶解処理しており、Feの沸点(3,145 K)にも近く、Fe蒸発による低減が予測された。事実Arのみの場合でも溶解時間10 minでFe量は0.3%台にまで減少した。他方、水素プラズマ溶解では更に顕著な脱Feが認められ、Fe量は4 minで100 ppm前後に、10 minには40~50 ppmにまで低減され、Arプラズマ溶解では見られない優れた脱Fe効果が認められた。

そこで、4.2で記したFeまたはFeS粉を精鉱に添加後、溶融熱分解で得た多量のFeを含むMo生成物(Fe=2.4~7.6%)を対象に10% H₂-Arプラズマ溶解を試み、水素プラズマ溶解によるMoからの脱Fe効果を再検証した。図11にFe量の変化を溶解時間に対して示す。Feが7.6%含まれた場合でも、10 minにはFeが100 ppm以下にまで減じ、Moに多量のFeが含まれた場合でも水素プラズマ溶解によりFe<100 ppmのMo金属回収が可能であることが確認された。なお、除かれたFeは炉壁にてFe超微粉(X線回折、透過電子顕微鏡観察により確認)として回収された。

水素プラズマ溶解による脱金属不純物に関しては、Nb-Fe合金からの脱Fe²¹⁾、Zr-Sn合金からの脱Sn²²⁾、スクラップ鉄からの脱Cu・脱Snなど²³⁾、特異な精製効果が報告されている。また類似な現象として、水素プラズマ溶解時の溶融金属自体の蒸発速度増大も知られ、これを利用した金属超微粉製造法も提案されている²⁴⁾。

これらの現象に対しては、「溶融金属表面の酸化層消失による蒸

Fig. 12 Photographs of the Mo-products.

- (A) by thermal decomposition of molybdenite concentration for 12 min.
(B) by 10% H₂-Ar plasma-arc melting of (A) for 10 min.

発の促進」,「熔融金属には過飽和にHが溶け込み,Hが金属から放出される際に強制的な蒸発を促す」,また「プラズマ高温内の解離Hが熔融金属表面近傍でH₂に再結合し,この時生成する再結合熱が蒸発熱に変換され蒸発を促進」などが提案されている。3,000 K程度ではFe蒸気圧はMoに比し10³倍ほど大きく,Feの蒸発除去が顕在化したとも考えられるが,今回のMoからの脱FeではMo自体の蒸発損失は小さく,Feの蒸発除去が選択的になされた。従って,14式に示すように熔融金属表面のFeとHとの一時的な結合が介在し,熔融表面からFeの選択的な離脱(蒸発)が促進された,と考えた方が妥当と思われる。その際の一時的な結合としては,例えば金属原子が気相から凝集相へ移り変わる際に生成すると言われるクラスターと類似なFe_xH_yなどが考えられる²⁵⁾。

14式を提案した根拠としては,金属クラスターが水素と反応性が強いこと,またFeの水素溶解度が高温ほど大きく特に溶鉄への溶解度は急増し²⁶⁾,高温ではMoと比べてFeとHとの親和力がより大きいと考えられるからである。今後,水素プラズマ溶解時の選択的脱Fe効果を詳細に解明するには,Mo-Fe 熔融合金中にHが溶け込んだ際のMo-Fe-H系各元素間の活量等に関する相互関係に関しても検討する必要がある。

4・4 生成金属Moの評価

表2の右側に,精鉱の熔融熱分解12minで得た粗Mo生成物(Mo品位約98%)を原料に,10% H₂-Arプラズマで10min加熱溶解して得た金属Moの分析値を示す。非金属不純物の合計(S+O+C+N)は0.015%以下に,また主要な金属不純物の合計量も0.025%以下に低減され,品位99.9%以上の金属Moが得られた。また,硬度も190Hv(荷重0.3kg)程度にまで低下し,電子ビーム溶解等を経た金属Moと同程度のものが得られた。図12には熱分解後および水素プラズマ溶解後の試料の写真を示す。熱分解Mo生成物は鈍い茶褐色を呈しているが,さらに水素プラズマ溶解を経ることで鮮明な金属光沢を帯び,外観からも純化されたことが分かる。

なお,本実験でのMo回収率は,熱分解12minで95%以上,水素プラズマ溶解10minで97%程度,従って両工程を通して92%以上と良好であった。

5. 結 言

モリブデナイト精鉱(Mo S₂=92.3%)を出発原料として,「Arプラズマ加熱による直接熔融熱分解」および「熔融熱分解Mo生成物のプラズマ溶解精製」により金属Moの回収を試み,品位99.9%以上の金属Moを得た。以下,結果の要約を記す。

1) 熔融熱分解では,融体から硫黄は迅速に分離放出され,硫黄量は熱分解時間に対してほぼ直線的に減少し,12minで98% Mo程度の粗Mo(S=0.6~0.7%)が回収された。なお,非金属不純物として酸素,炭素が0.1%前後,窒素が約0.02%と比較的多く含まれたが,精鉱中のオイル分, SiO₂等起因すると考えられた。また,精鉱に約3%含まれたSiO₂は,一部は融体表面上にスラグ状に浮上凝集し分離除去され,一部はSiO₂として蒸発除去され, Si量は0.05%以下に低減した。一方,FeはMo生成物に0.7~0.8

%も含まれ,精鉱中Fe分の約60%が残存した。また,低品位精鉱を想定しSiO₂, CuS, FeS, Feを精鉱に重量比で2~5%添加し熔融熱分解を試みた結果では,同様にFeの60%以上がMo生成物に残存したが, SiO₂, Cuは容易に除去低減化された。

なお,精鉱中のMoS₂からMoへの変換率は時間に対して直接的に増加し,熱分解速度に関してはプラズマフレームから被加熱融体への熱伝導が支配的と推測された。

2) 熱分解Mo生成物のプラズマ溶解では, Arプラズマ溶解でも各非金属不純物およびFeの漸減が認められたが,更に水素(10% H₂, 20% H₂-Ar)プラズマ溶解ではより顕著な低減化が確認された。その結果,10minには非金属不純物合計量(S+O+C+N)が150ppm以下に,Feも50ppm以下に減じた。水素プラズマ溶解の優れた各精製効果に関しては,プラズマ高温内で解離活性化した原子状Hの寄与が大きいと推察された。

参 考 文 献

- Scholz, W. G., Doane, D. V. & Timmons, G. A.: Trans. AIME., 221 [4], 356~364, (1961)
- Gauvin, W. H. & Kubanek, G. R.: J. Metals, 33, Jan., 42~46, (1981)
- Burker, D. O.: U. S. Patent No. 3, 966, 459 (1976): No. 4, 039, 325 (1977)
- Van Den Steen, A., Fuentes, J. E. & Salvo, C.: Metallurgical Society of CIM Annual Volume Featuring Molybdenum, 7~10, (1977), The Canadian Institute of Mining and Metallurgy
- Stubbles, J. R. & Richardson, F. D.: Trans. Faraday Soc., 56 [10], 1460~1466, (1960)
- ゲ. ヴェ. サムソノフ, エス. ヴェ. ドロズドワ: 硫化物便覧, 158~169, (1972), 日・ソ通信社
- Huska, P. A. & Clump, C. W.: I & EC Proc. Des. & Dev., 6 [2], 238~244, (1967)
- Charles, J. A., Davies, G. J., Jervis, R. M. & Thursfield, G.: Trans. Inst. Min. Metall., 79, [760], C54~C59, (1970)
- Colbey, M. B. & Davies, G. J.: Trans. IChemE., 57 [1], 128~133, (1979)
- De Vynck, I. A.: Bull. Soc. Chim. Belg., 86 [7], 509~521, (1977)
- 三村耕司・高橋 亨・南條道夫: 資源・素材学会誌, 106 [4], 187~192, (1990)
- Munz, R. J. & Gauvin, W. H.: AIChE J., 21 [6], 1132~1142, (1975)
- Dembovsky, V.: Plasma Metallurgy, Materials Science Monographs Vol. 23, 57~181, (1985), Elsevier Science Pub. Co., (New York)
- Chase, Jr., M. W. et al.: JANAF Thermochemical Tables, 3rd. edition, (1986), American Chemical Society and American Institute of Physics
- 野田哲二・貝沼紀夫・岡田雅年: 日本金属学会誌, 48 [6], 604~610, (1984)
- Mimura, K. & Nanjo, M.: Materials Trans. JIM., 31 [4], 293~301, (1990)
- 三村耕司・古俣良・谷内研太郎: 日本鉱業会誌, 98 [1137], 1153~1158, (1982)
- Ono, K. & Moriyama, J.: Metal. Trans. B, 13B, June, 241~249, (1982)
- 金子恭二郎・佐野信雄・松下幸雄: 鉄と鋼, 62 [1], 43~52, (1976)
- Fromm, E. & Jean, H.: J. Less-Common Metals, 14 [4], 474~475, (1968)
- Mimura, K. & Nanjo, M.: Proc. 8th International Symposium on Plasma Chemistry, Tokyo, 1886~1891, (1987)
- 李相雲・三村耕司: 材料とプロセス, 3 [5], 1642, (1990)
- 松尾 亨: 鉄と鋼, 75 [1], 82~88, (1989)
- 大野 悟・宇田雅広: 日本金属学会誌, 48 [6], 640~646, (1984)
- Richtsmeier, S. C., Parks, E. K., Liu, K., Pobo, L. G. & Riley, S. J.: J. Chem. Phys., 82 [8], 3659~3665, (1985)
- 野崎洋彦・萬谷志郎・不破 祐・の場幸雄・小野健二: 鉄と鋼, 52 [13], 1823~1833, (1966)