A study of refining conditions for the efficient smelting of copper compounds by using automated multivariate statistical phase analysis of EDS spectral imaging data obtained from a silicon drift detector

SDD-EDS と多変量イメージ解析技術を用いた銅複合化合物からの効果的な製錬条件の検討

Mitsuhiro WADA

Corporate R&D Center, Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd., 1333-2 Haraichi, Ageo-shi, Saitama 362-0021

TEL: x81-48-775-3211 FAX: x81-48-775-6373 e-mail: m_wada@mitsui-kinzoku.cp.jp

Yukio KAWASHIMO

Metals, Minerals & Environmental Engineering Sector, Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd., 1-11-1 Osaki, Shinagawa-ku, Tokyo 141-8584

TEL: x81-3-5437-8060 FAX: x81-3-5437-8073

(Received 25 January, 2011 Accepted 27 February, 2011)

Copper-bearing dross generated in lead metal smelting operations is composed of very complex compounds which include Pb, Sn and Sb. The presence of these elements makes the dross difficult to process. The copper compounds also include valuable metals and rare earth elements, therefore an efficient refining technology is required. In previous works, we have shown that evaluating the dross phases by using both fast Silicon drift detector technology (Thermo Scientific UltraDry) and multivariate statistical component analysis (Thermo Scientific COMPASS) is very effective. In this work, we investigated the refining heat treatment conditions in the process of the copper-bearing dross. The results of the COMPASS phase analysis showed that a Cu-Sn alloy was the main copper-bearing phase generated in the dross when small amounts of oxygen were introduced during the heat treatment process. Conversely, under high oxygen conditions during the process CuO is generated as the principal copper-bearing dross component. The leaching rate of Cu was about 50% after sulfuric acid leaching for the unprocessed dross. The leaching rate of Cu increased to more than 95% for the processed dross in which the principal component was CuO. Using these analysis results, we were able to rapidly and accurately determine the efficiency improvement of the copper refining process.

Keywords : Cu compound, SDD-EDX, Multivariate statistical analysis, Ferrous metal

I. INTRODUCTION

一般的に銅は多くの化合物を形成することが知られている。特に銅を含むドロスは Cu 以外にも Sn や Pb をはじめ、S, Sb, As 等と共に非常に複雑な混合化合物を作ることが知られている。非鉄金属製錬では、Cu や Zn、Pb を主とする非常に複雑な化合物から、各元素の製錬を行

っているが、¹⁻³ ドロスの殆どは一般的には処理が難しかった。⁴ しかし近年では、これらの銅含有複合化合物には、銅以外にもレアアースなどをはじめとする有価金属が複数含まれており、効率的な製錬技術が求められている。また従来活用していなかった資源からの回収技術の向上は、省資源化や環境負荷の低減化に大きく寄与する技術

である。

従来处理が難しかった含銅ドロスについて、銅をはじめとする有価金属を効率的に、容易に、かつ短時間で回収可能な手段を得るためには、処理工程における銅などの存在状態を把握し、反応機構を解明することが重要である。

我々はこれまでの銅含有複合化合物の研究における複雑な相分布状況の把握について、Silicon Drift Detector (SDD) 型の高速度エネルギー分散X線分析 (EDS) 検出器と多変量イメージ解析技術を組み合わせた評価解析技術が、従来のX線回折法 (XRD) とX線マイクロプローブ顕微鏡 (EPMA) 評価に比べて、同等の評価水準ながらも圧倒的に迅速な評価が可能であることを実証してきた。⁵

本研究では、銅の高い硫酸浸出率を実現することを目的とし、SDD-EDS と多変量イメージ解析技術を組み合わせた評価技術を用いて、気相酸化熱処理工程時における酸素供給量が及ぼす処理後の銅の存在状態を把握することで、含銅ドロスの反応機構を検討し、硫酸浸出における最も効率的な前処理条件を検討したので報告する。

II. EXPERIMENTAL DETAILS

本報告では、今回は鉛製錬後に生成される銅含有複合化合物 (含銅ドロス) を試料とし、熱処理時に酸素供給量を変化させた際の相解析を実施した。試料は 100kg をドラム炉に供給し、600℃で5時間かけて気相酸化を行った。気相酸化装置には大気導入口が有り、熱処理時に炉へ導入する大気のを供給量をバルブの開閉にて調整できる。なお、今回はバルブの開閉を、0% (全閉)、10%、30% および 60%にて熱処理を実施した。

原料試料となる含有ドロスおよび各酸化条件にて熱処理を行った後の各試料の評価については、以下の通り実施した。走査電子顕微鏡 (SEM) -EDS にて断面の組織解析を実施した。SEM は Carl-Zeiss 社製の電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) ULTRA 55、EDS はサーモフィッシャーサイエンティフィック社製 SDD 型検出器 Ultra Dry を用いてマッピング評価した。EDS 元素分布については、各元素の存在分布を正しく評価するため、⁵ピーク分離 (定量) マッピングを用いて評価した。そして試料内に存在し得る相の存在と分布は、EDS スペクトルの多変量イメージ解析ソフトウェア (サーモフィッシャーサイエンティフィック社製 COMPASS) を用いて、測定同時多変量解析による自動相分離解析から明らかにした。加えて各相の化学組成比は、その相分布強度の高い領域から抽出した EDS スペクトルからスタンダードレス定

量分析によって求めた。なお EDS 評価は、当該粉末試料を樹脂包埋し、研磨後 C コーティングを行ったものについて実施した。評価視野は、金属顕微鏡および SEM-EDS とともに、230×180μm 四方を測定した。EDS 測定は、加速電圧 12kV にて、1 視野あたり 30 分間の積算測定を実施した。

各試料から Cu を回収するため、今回は硫酸による浸出を行った。各処理後の含銅ドロス 200g と、1.5mol/l の希硫酸水溶液 2l とを混合してスラリーとなし、60℃にて3時間攪拌した。次にスラリーを固液分離し、濾液中に含まれている Cu の量を誘導結合型プラズマ法(ICP)によって測定した。原料試料中に含まれる Cu の割合に対して、この濾液中に含まれている Cu の割合を浸出率として求めた。

III. RESULTS

まずはじめに、本研究の原料とした含銅ドロスの評価結果を示す。Fig.1-1 に反射電子像、Fig.1-2 に Cu のピーク分離マップを示す。自動相分離解析の結果、原料試料については、包埋樹脂を含め 8 相が検出された。そのうち銅を主成分として含む相については、Cu₃Sn 相と Cu₃As 相の 2 相検出され、それぞれ Fig.1-3-a)および b)の様に分布していることが解った。なお、Cu₃Sn と結合相として存在していたのは、金属 Pb 相であった。

原料の含銅ドロスの Cu の主成分が Cu₃Sn であることがわかったので、酸化反応について下記のとおり推察する。まず、微量の酸素が存在し得る環境下での酸化反応は、下記式(1)の様になり、Sn が酸化物 (SnO₂) となることで金属 Cu が生じる。

これに対して、酸素供給量を2倍弱に増やした場合は、Sn が同様に酸化物 (SnO₂) として分離し、Cu は亜酸化銅 (Cu₂O) になると推定される。

さらに、酸化供給量を増加させた場合は、Sn と共に Cu も安定な酸化銅 (CuO) になると推定される。

この CuO は、硫酸に浸出し易い状態であるため、硫酸浸出時に高い浸出率となることが期待できる。

Fig.1-1. SE image for Cu-compound of raw material.

Fig.2-1. SE image for Cu-compound of closed heat treatment process.

Fig.1-2. Cu X-ray image for Cu-compound of raw material by EDS peak deconvolution map.

Fig.2-2. Cu X-ray image for Cu-compound of closed heat treatment process by EDS peak deconvolution map.

Fig.1-3. Cu alloys for principal component maps by COMPASS, a) Cu_3Sn and b) Cu_3As .

Fig.2-3. Cu alloys for principal component maps by COMPASS, a) Cu_2S , b) $(\text{Cu},\text{Ni})_3(\text{As},\text{Sb})$, c) Cu-Sn-O and d) Metal-Cu .

原料試料を酸化させるためには、熱処理炉を用いて気相酸化させることが、最も低コストで実現可能である。また、炉内の酸素量は、炉の大气導入口の開閉により容易に可能であることから、今研究においては、炉内の酸素供給量が及ぼす Cu の存在状態への影響について、大气導入口の開閉割合を制御することで検討を行った。以下に、原料試料をそれぞれ酸化状態の異なる条件におい

Fig.3-1. SE image for Cu-compound of 100% opened heat treatment process.

Fig.3-2. Cu X-ray image for Cu-compound of 100% opened heat treatment process by EDS peak deconvolution map.

Fig.3-3. Cu alloys for principal component maps by COMPASS, a) CuO, b) Cu_3Sb , c) SnO_2 and d) PbO_2 .

て熱処理し、自動相分離解析から得られた Cu の存在形態を中心に述べる。

まず、ドラム炉中に原料試料の含銅ドロスを投入し、大気導入口を閉じて熱処理を行った。この際内部は、原料を投入した際に含まれる炉内空気中の酸素のみで、蒸し焼き状態にあると推定される。このように処理した後の試料について、原料試料と同様に自動相分離解析を実施した (Fig.2)。この結果から、Cu が帰属する主成分相は、 Cu_2S 、Cu-Sn 複合酸化物、 $(\text{Cu},\text{Ni})_3(\text{As},\text{Sb})$ および金属 Cu であった。

Cu の存在形態については、一部が Cu と Sn の複合酸化物となっているが、式(1)の様に Cu_3Sn から一部が金属 Cu として分離しており、Cu を酸化するには酸素量が不十分であったことが解る。また、原料試料に多く含まれていた PbS の影響で、Cu のほとんどは Cu_2S を形成していたことが解った。

次に、大気導入口を 60% 開口して熱処理を行った際の自動相分離解析結果を Fig.3 に示す。第 1 主成分は PbO_2 であったが、 PbO_2 を覆う様に SnO_2 が分布し、さらにそれらを覆うように CuO が存在していた。また Cu については、一部 Cu_3Sb (Ni, As もわずかに含有) として存在していた。この結果から、大量に大気供給される状況下における気相酸化反応下では、式(3)の反応が進行し、Cu は酸化物として安定な CuO となり、試料の表面に分布していることが明らかになった。

最後に、原料試料である含銅ドロスを含め、大気供給量を調節して気相酸化反応を実施した各試料を硫酸浸出させ、浸出せずに沈殿した残渣の重量から浸出率を求めた (Fig.4)。この結果から、原料試料では 50% の浸出率を示していたものの、大気導入口を閉口して熱処理を行った際には、5% に減少していた。これは、Fig.2 にあるように Cu の主な存在形態がが硫化物であるためと推定できる。これに対して、大気導入口を 60% で熱処理を行った試料については、Cu に加え Sn, Pb 共に酸化物となっているので、95% と高い浸出率を実現したと推定される。

これらの結果から、含銅ドロスを効率的に浸出させるには、積極的に酸化を行うことが非常に有効であることが解った。

以上の様に、SDD-EDS と多変量イメージ解析技術を組み合わせた評価技術を用いて、気相酸化熱処理工程時における酸素供給量が及ぼす処理後の銅の存在状態を把握することで、含銅ドロスの反応機構を解明することができ、Cu 化合物の製錬効率を向上させ、各元素の高純度化を達成するための方針が明らかになった。

Fig. 4. Effect of heat treatment process on leaching rate of Cu.

今回は、硫酸浸出における浸出率に関して調査検討を実施したが、製錬工程によってはアンモニア浸出を行う場合もある。硫酸浸出とアンモニア浸出では、同じ試料を処理しても浸出率に大きな違いが出るため、今回の結果を元に、アンモニア浸出残渣などを評価することで、より高い浸出率が得られる前処理条件が解明可能であると予想する。また、今回の硫酸浸出残渣についてもさらに自動相分離解析を実施することで、更なる浸出率の向上が図れると期待できる。

IV. CONCLUSION

自動相分離解析（多変量イメージ解析ソフトウェア：COMPASS）による主成分相解析の結果、ドロス中の銅

化合物は熱処理中の酸素導入量が極わずかな場合、硫化銅を主に形成した。これに対して、酸素供給量を極めて多くした熱処理条件の下では、CuO が主成分であることが明らかになった。

また、硫酸浸析後の銅の回収率は、未処理ドロスは50%程度であったが、CuO が主成分となった場合は95%の回収率を得られた。

これらの結果から、銅製錬工程において効率的（容易、短時間、低コスト）に銅を回収するために必要となる、気相酸化処理の反応機構（プロセス）を解明できた。

ACKNOWLEDGEMENTS

本研究を遂行するにあたり、SDD-EDS 検出器（Ultra-Dry）と、多変量イメージ解析ソフトウェア（COMPASS）での自動相分離解析に関して御協力賜りました、サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社鈴木様に深く感謝いたします。

また、本実験の遂行に当たり多大な御協力を賜りました、三井金属鉱業株式会社金属・環境事業本部古田様、ならびに館田様に深く感謝いたします。

REFERENCES

- ¹ W. Yan and W. L. Cai, Huagong Yejin, 21 3, 298-301 (2000).
- ² W. Yan, Huagong Yejin, 21 4, 403-406 (2000).
- ³ T. deng and Z. Wen, Huagong Yejin, 21 3, 236-240 (2000).
- ⁴ K. Tozawa, Y. Sugawara, Y. Umetsu and B. Ogiso, Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University 31(1), 16-26 (1975).
- ⁵ M. Wada, J. Adv. Sci., 22, 1-6 (2010).