

チオ尿素溶液からの金の抽出プロセスの 解析的研究*

芝田 隼次¹ 玉腰 博美² 館原 弘志³

Computer Simulation for Extraction Process of Gold from Thiourea Solution

by Junji SHIBATA¹, Hiromi TAMAKOSHI¹ and Hiroshi TATEHARA¹

1. Faculty of Engineering, Kansai University, Suita-shi 564

A computer simulation for the continuous multistage countercurrent extraction process of gold from a thiourea leach solution was carried out by using the batch extraction and stripping data. The thiourea/hydrochloric acid/TBP system and the thiourea/sulphuric acid/TOA system were investigated for this simulation. Gold concentration in each extraction and stripping stage, and the final outlet concentration of gold and the recovery were estimated by the simulation under various conditions of stage number and phase ratio.

The simulation by expressing extraction and stripping isotherms as a mathematical function and taking the function in a computer program is considered to be a superior method to estimate the extraction and stripping behaviors in each stage in a steady state. It is recognized that 8 stage extraction with the phase ratio of 5-6 and 8 stage stripping with the phase ratio of 0.3-0.4 gives 90% recovery and 15 times concentration in the case of the thiourea/hydrochloric acid/TBP system. The thiourea/sulphuric acid/TOA system is inferior to the thiourea/hydrochloric acid/TBP system in the viewpoint of the overall recovery and concentration of Au.

KEY WORDS: Simulation, Thiourea, Gold, Solvent Extraction, Multistage Countercurrent Extraction, TBP, TOA

1. 緒 言

金属や無機化合物を対象とする工業的溶媒抽出法は、向流多段の連続操作で行われる。向流多段抽出で得られる各段の挙動や分離成績は、ミキサー・セトラーのような抽出装置で実際に試験を行わないと知ることができない。しかし、ベンチスケールで行うには多くの労力と時間を要するので、コンピュータを用いた解析により向流多段抽出および剝離の各段の物質の挙動を推定できれば極めて有益である¹⁾⁻⁵⁾。

一方、従来から金の製錬法、回収法として、シアン化物や王水による金の浸出が採用されてきた。しかし、シアンは人体および環境に重大な影響を与え、さらに王水は取扱いの点からあまり好ましいとは思われない。近年、これらのほかに金を溶解するものとして、酸性チオ尿素溶液が知られている⁶⁾⁷⁾。チオ尿素は無害であり、金を浸出する速度がシアン化ソーダよりも大きいという

利点をもつことから、チオ尿素浸出プロセスは安全かつ効率のよい金の浸出法であると考えられる。

本研究では、酸性チオ尿素浸出液からの金の抽出および剝離をモデルにして、バッチ試験で得られたデータを用いて、向流多段の連続操作を行った場合の各段の物質の濃度、最終分離成績を種々の条件でコンピュータによりシミュレートすることを試みた。

2. 理 論

2・1 抽出平衡のモデル化

向流多段プロセスの各段の挙動を解析するためには、各段での抽出平衡を数学的関数としてモデル化する必要がある。本研究では、抽出等温線と剝離等温線を次式のような3次関数で表した。

$$Y = aX^3 + bX^2 + cX + d$$

ここで、 X , Y はそれぞれ水相、有機相中の金属の平衡濃度、 $a \sim d$ は定数である。バッチ試験で求めた抽出平衡データを使って、この式にしたがって回帰式を求めた。

2・2 向流多段抽出・剝離のコンピュータ解析

この解析法は次に示す三つの仮定をもとにして組み立てられている。

* 1992年10月16日受付 1993年2月24日受理

1. 正会員 工博 関西大学教授 工学部化学工学科

2. 関西大学学生 工学部化学工学科

キーワード: シミュレーション, チオ尿素, 金, 溶媒抽出, TBP, TOA, 向流多段抽出

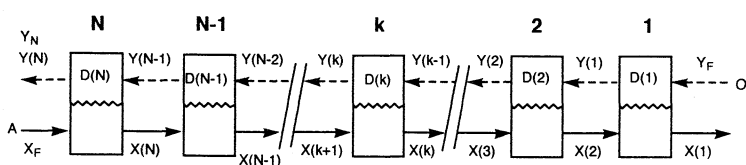


Fig. 1 Schematic diagram for multistage countercurrent extraction.

- (1) TBPの水の吸収による体積変化は無視できる。
- (2) 水相中の水素イオン、塩化物イオン、硫酸イオンやチオ尿素の濃度は、抽出および剥離操作において一定に保たれている。
- (3) 抽出反応に伴う発熱または吸熱は無視でき、操作中に温度は一定に保たれている。

向流多段プロセスの模式図をFig.1に示す。図中のA, O, X およびYはそれぞれ定常状態での水相流量, 有機相流量, 水相金属濃度および有機相金属濃度であり, 添字のFは供給液濃度を, ()の数字は段数を表す。さらに, Dは分配比であり, 次式のように定義される。

$$D = \frac{\text{平衡有機相中の金属濃度}}{\text{平衡水相中の金属濃度}}$$

抽出等温線または剥離等温線, 両相の供給液濃度, 流量および段数が固定されると, 両相の最終出口濃度が独立な変数として残る。そこで, 水相の最終出口濃度X(1)を仮定して, 有機相の最終出口濃度Y(N)を試行錯誤によって求めるプログラムを作成した。コンピュータ計算のアルゴリズムはFig.2に示されている。計算は次の手順で行った¹⁾⁻³⁾。

(1) はじめに水相の最終出口濃度X(1)を仮定する。この値はすべて抽出した場合の0から, 全く抽出しなかった場合の(Y_FO + X_FA)/Aまでの範囲にある。X(1)が仮定されると, 全体の物質収支から有機相の最終出口濃度Y_Nが計算される。

$$Y_N = (Y_F O + X_F A - X(1) A) / O$$

(2) X(1)が設定されると, 抽出平衡のモデルを用いて第1段の平衡関係からY(1)が得られる。Y(1)が与えられると, 第1段の物質収支よりX(2)を求めることができる。

$$X(2) = (Y(1) O + X(1) A - Y_F O) / A$$

(3) X(2)がわかると第2段の平衡関係よりY(2)が得られ, 物質収支からX(3)が求められる。以下同様にして第N段まで計算すると, 有機相の最終出口濃度Y(N)が求まる。

Table 1 Extraction of Au from thiourea hydrochloric acid solution with various extractants.

	Extractant	Cl ⁻ Conc. (mol/dm ³)	Au Extraction (%)
Neutral extractant	10 vol% TBP	0.1	0
		1.0	0
	neat TBP	0.1	64.5
		1.0	84.0
	neat MIBK	0.1	0
		1.0	0
10 vol% BEHAA	0.1	0.3	
	1.0	0.1	
24 g/dm ³ Cyanex 471 x	0.1	0	
	1.0	0	
Basic extractant	10 vol% Priment JMT	0.1	2.3
		1.0	0
	10 vol% TOA	0.1	8.5
		1.0	33.5

(Aqueous phase for extraction ; 20 mg/dm³ Au, 5.0 g/dm³ thiourea, 0.5 g/dm³ Fe³⁺ and 0.1 mol/dm³ HCl)

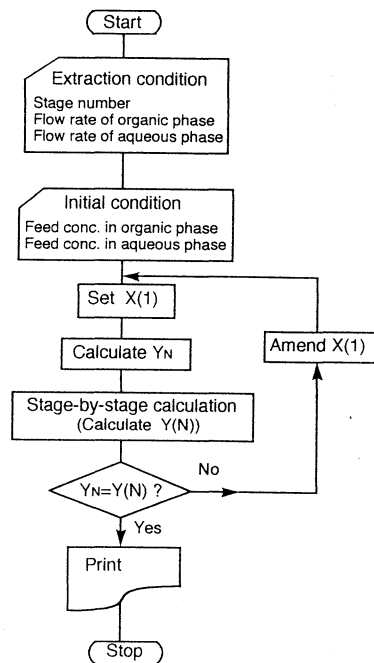


Fig. 2 Algorithm of computer simulation for multistage countercurrent extraction process.

(4) Y_NとY(N)が満足できる範囲(|Y_N-Y(N)| < 10⁻⁵ mg/dm³)で一致するならば, 仮定したX(1)は正しいと見なすことができ, 向流多段抽出のすべての段の平衡関係が一通りに決まる。Y_N-Y(N)の符号を判定することによって自動的にX(1)を修正して, Y_N-Y(N)の値が0に近づくまで最初から計算を繰り返す。一方, 剥離の場合はY_Nを仮定してX(1)を求めるプログラムに書き換えて計算を行った。

3. 試薬および実験方法

3.1 チオ尿素浸出液の作成

適切な抽出剤を選択する実験 (Table 1およびTable 2)では, 浸出液は5 g/dm³ チオ尿素, 塩化第二鉄または硫酸第二鉄をFe³⁺として0.5 g/dm³, 0.1 mol/dm³ 塩酸または0.05 mol/dm³ 硫酸を含む組成の酸性チオ尿素浸出液で金粉末を溶解して調製した。

Table 2 Extraction of Au from thiourea sulphuric acid solution with various extractants.

	Extractant	SO ₄ ²⁻ Conc. (mol/dm ³)	Au Extraction (%)
Neutral extractant	10 vol% TBP	0.05	2.4
		1.00	2.0
	neat TBP	0.05	38.9
		1.00	44.6
	neat MIBK	0.05	0
		1.00	0
	10 vol% BEHAA	0.05	3.6
		1.00	4.4
24 g/dm ³ Cyanex 471 x	0.05	3.6	
	1.00	4.0	
Basic extractant	10 vol% Priment JMT	0.05	5.8
		1.00	8.2
	10 vol% Amberlite LA-1	0.05	21.9
		1.00	40.4
10 vol% TOA	0.05	46.9	
	1.00	64.2	

(Aqueous phase for extraction ; 20 mg/dm³ Au, 5.0 g/dm³ thiourea, 0.5 g/dm³ Fe³⁺ and 0.05 mol/dm³ H₂SO₄)

抽出および剥離等温線を求める実験は、塩酸性浸出液を用いる場合（塩酸系）と硫酸酸性浸出液を用いる場合（硫酸系）について行った。金のチオ尿素浸出液は、塩化金酸水溶液、塩酸または硫酸、および対応するナトリウム塩を用いて調製した模擬浸出液である。約500 mg/dm³の塩化金酸水溶液（HAuCl₄）を希釈して、金濃度として20~500 mg/dm³の範囲とした。浸出液の組成になるように加えた成分は、塩酸系ではチオ尿素5 g/dm³、HCl 0.1 mol/dm³、NaCl 1.0 mol/dm³、硫酸系ではチオ尿素5 g/dm³、H₂SO₄ 0.025 mol/dm³、Na₂SO₄ 1.0 mol/dm³であった。

3.2 抽出剤

後で述べるように、チオ尿素浸出液からの金の抽出に適する抽出剤を選択するために多くの抽出剤を検討した⁸⁾。その結果、塩酸性浸出液からの金の抽出には100% TBP (Tri-n-butyl phosphate)を、硫酸酸性浸出液からの金の抽出にはTOA (Tri-n-octyl amine)をケロシンで30vol%の濃度に希釈したものを使用した。TOAは塩基性抽出剤であるので無機酸による前処理を行った。すなわち、ケロシン希釈の30vol% TOA 溶液を1 mol/dm³の硫酸と相比(A/O)=2で接触させ、アミンをアミン硫酸塩に変えたのちに、0.5 mol/dm³の硫酸ナトリウム水溶液で洗浄した。ただし、抽出および逆抽出時の乳化を防ぐために、有機相にp-ノニルフェノールを5 vol%の濃度で加えた。

3.3 実験方法

抽出実験は以下の方法で行った。50 cm³の遠心分離管に水相、有機相を20 cm³ずつ入れ、298 Kの恒温槽中に静置した。次に縦型振盪機により70 spmで20分間振盪し、その後2,500 rpmで15分間遠心分離を行った。再び298 Kの恒温槽中に静置した後、水相を採取し、原子吸光分析により残留金属イオン濃度を測定した。有機相中の金属濃度は初期水相金属濃度と平衡水相金属濃度との差により求めた。逆抽出実験は、上記の抽出実験で得た有機相を15 cm³採取し、逆抽出液として水を用いて上と同様の操作法で行った。

4. 結果および考察

4.1 チオ尿素浸出液からの金の最適抽出剤の選択

(1) 塩酸性浸出液からの金の抽出 検討した抽出剤は、中性抽出剤であるTBP, MIBK (Methyl-iso-butyl ketone), BEHAA (Bis-2-ethylhexyl acetamide), Cyanex 471x (Tri-iso-butyl phosphine sulfide)および塩基性抽出剤であるTOA, Amberlite LA-1 (2級アミン), Priment JMT (1級アミン)であった。Table 1 に塩酸性浸出液からAuの抽出を行った結果を示す。抽出を行う際には、塩化物イオン濃度を変えるために塩化ナトリウムを添加した。表中のCl⁻の濃度は抽出時の水相中の塩化物イオン濃度を表している。この結果より中性抽出剤の中では、TBPを希釈せずに用いた場合を除いて、Auを抽出する有効な抽出剤は存在しないことがわかる。したがって、塩酸性浸出液からのAuの抽出には、TBPを希釈せずに用いるのが最適であると考えられる。

(2) 硫酸酸性浸出液からの金の抽出 上に述べた抽出剤を用いて、硫酸酸性浸出液から硫酸イオン濃度を変えてAuの抽出を行った結果はTable 2に示されている。抽出を行う際には、硫酸イオン濃度を変えるために硫酸ナトリウムを添加した。表中のSO₄²⁻濃度は抽出時の水相中の硫酸イオン濃度である。塩基性抽出剤の中では3級アミンであるTOAが、中性抽出剤の中ではTBPを希釈せずに用いたものが適していると考えられる。

以上のような検討より、チオ尿素浸出液からのAuの抽出には塩酸系ではTBPを、硫酸系ではTOAを用いるのが適切であると判断し、以後の試験は塩酸/TBP系および硫酸/TOA系について行った。

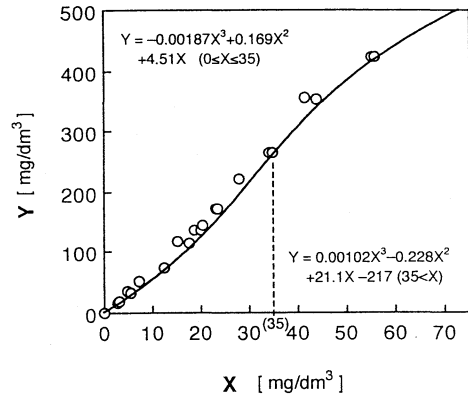


Fig. 3 Extraction isotherm of Au with neat TBP.

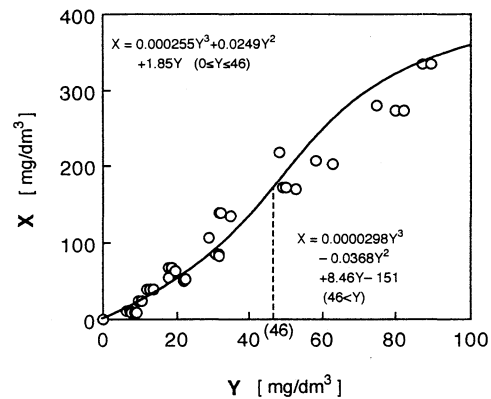


Fig. 4 Stripping isotherm of Au with water from loaded TBP.

4.2 塩酸/TBP系での金の向流多段抽出および剥離の挙動

バッチ抽出試験で求めた抽出および剥離等温線を前述の数学的モデルに当てはめて、回帰式を求めた。これをコンピュータプログラムに組み入れ、シミュレーションを行った。塩化物イオン濃度1.1 mol/dm³の場合のAuの抽出等温線と剥離等温線はFig. 3および4に示されている。抽出および剥離等温線は一つの関数形で表すことができないため、二つの領域に分割して数学的関数として表した。図中のプロットは実測値を、実線は回帰曲線を示している。抽出および剥離の回帰式は次に示す通りであり、X, Yはそれぞれ平衡水相金属濃度 [mg/dm³]、平衡有機相金属濃度 [mg/dm³]を示している。

$$\text{抽出 } Y = -0.00187X^3 + 0.169X^2 + 4.51X \quad (0 \leq X \leq 35)$$

$$Y = 0.00102X^3 - 0.228X^2 + 21.1X - 217 \quad (35 < X)$$

$$\text{剥離 } X = 0.000255Y^3 + 0.0249Y^2 + 1.85Y \quad (0 \leq Y \leq 46)$$

$$X = 0.0000298Y^3 - 0.0368Y^2 + 8.46Y - 151 \quad (46 < Y)$$

抽出工程のシミュレーションは、供給水相金属濃度25 mg/dm³で行った。Fig. 5は相比(A/O)8の場合について、段数4~8段の抽出時の各段出口濃度の計算結果を示している。最終段の出口水相の金属濃度は、抽出段数に依らず5 mg/dm³とほぼ同じである。一方、最終段の出口有機相の金属濃度は、4段抽出で145 mg/dm³ (総括抽出率73%)、6段抽出で155 mg/dm³ (総括抽出率78%)、8段抽出で165 mg/dm³ (総括抽出率80%)と増加し、抽出段数が増加するにつれて出口有機相の金属濃度および総括抽出率が增加することがわかる。そこで、抽出段数8段で相比(A/O)を5~10に変化させた場合の抽出挙動を計算し、その結果をFig. 6に示した。図の縦軸は、抽出率および出口有機相の金属濃度を表している。相比(A/O)を増加させると、すなわち水相の割合を増加させると、抽出率は低下するが、出口有機相の金属濃度は高

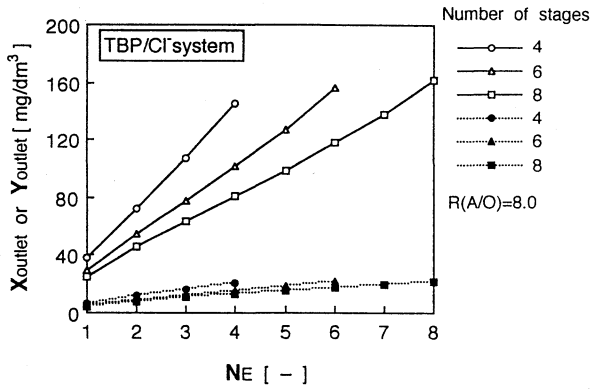


Fig. 5 Relationship between outlet metal concentration and extraction stage. (Solid line and dashed line denote organic and aqueous phases, respectively.)

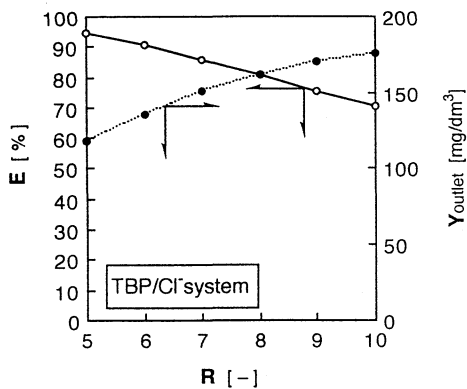


Fig. 6 Relationship between phase ratio and extraction percent or metal concentration in outlet organic phase at eight extraction stages.

くなる。相比 (A/O) が 5 の場合には、総括抽出率 95%、出口有機相の金属濃度 120 mg/dm^3 、相比 (A/O) が 10 の場合には、総括抽出率 70%、出口有機相の金属濃度 175 mg/dm^3 となり、抽出工程では Au が約 5~7 倍に濃縮されることがわかる。したがって、Au の回収率を高く保ち、さらに、高い濃度で Au を抽出するためには抽出段数 8 段、相比 (A/O) 5~6 の条件が望ましいと思われる。

次に、塩酸系では抽出の際に Au が 5 倍に濃縮されると仮定して、供給有機相金属濃度 125 mg/dm^3 で剥離工程のシミュレーションを行った。相比 (A/O) 0.25 の場合について、段数 4~8 の剥離時の各段出口濃度の変化を計算し、その結果を Fig. 7 に表した。最終段の出口有機相の金属濃度は剥離段数に依らず 30 mg/dm^3 とほぼ同じである。一方、最終段の出口水相の金属濃度は、4 段で 374 mg/dm^3 (総括剥離率 74%)、6 段で 388 mg/dm^3 (総括剥離率 77.7%)、8 段で 390 mg/dm^3 (総括剥離率 78%) となり、剥離段数が増加するにつれて出口水相金属濃度および総括剥離率が増加することがわかる。そこで、剥離段数 8 段で相比 (A/O) を 0.1~1 に変化させた場合の剥離挙動を Fig. 8 に表した。図の縦軸は剥離率および出口水相の金属濃度を示している。相比 (A/O) 1 の場合には総括剥離率はほぼ 100% となるが、出口水相の金属濃度は 125 mg/dm^3 と低く、全く濃縮されない。一方、相比 (A/O) 0.2、すなわち水相の割合を少なくすると総括剥離率はやや減少し約 80% となるが、出口水相の金属濃度は 390 mg/dm^3 と約 3 倍程度に Au を濃縮することが可能である。したがって、Au の回収率を高く保ち、さらに、高い濃度で Au を回収するためには剥離段数 8 段、相比 (A/O) 0.3~0.4 の剥離が望ましいと思われる。以上のことより、塩酸/TBP 系では相比 (A/O) 5~6 の 8 段抽出、相比 (A/O)

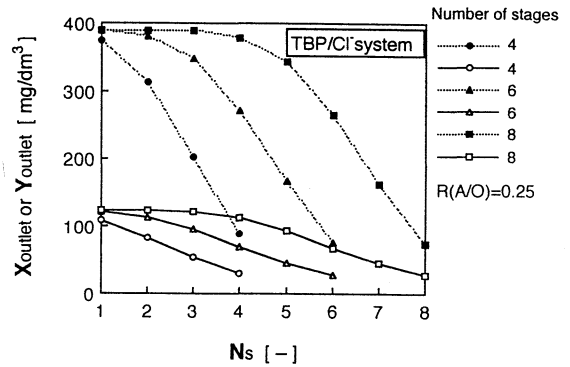


Fig. 7 Relationship between outlet metal concentration and stripping stage. (Solid line and dashed line denote organic and aqueous phases, respectively.)

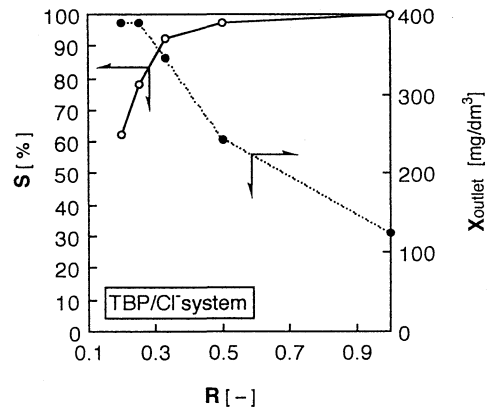


Fig. 8 Relationship between phase ratio and stripping percent or metal concentration in outlet aqueous phase at eight stripping stages.

0) 0.3~0.4 の 8 段剥離という条件で、約 90% の回収率で約 15 倍に Au を濃縮できると考えられる。

4.3 硫酸/TOA 系での金の向流多段抽出および剥離の挙動
硫酸イオン濃度 1.025 mol/dm^3 の場合の Au の抽出等温線と剥離等温線を Fig. 9 および 10 に示す。これらの回帰式は以下に示す通りである。

$$\text{抽出 } Y = 0.00649X^3 - 0.349X^2 + 11.2X - 0.0752 \quad (0 \leq X < 36)$$

$$Y = 0.00920X^3 - 1.54X^2 + 91.4X - 1470 \quad (36 \leq X < 60)$$

$$\text{剥離 } X = -0.0703 + 0.360Y \quad (0 \leq Y < 350)$$

硫酸系についても同様に、向流多段抽出・剥離のシミュレーションをそれぞれ段数 8 段で行った。Fig. 11 は抽出段数 8 段、相比 (A/O) 5~10 の条件で、供給水相金属濃度 25 mg/dm^3 での抽出挙動を示している。抽出工程で Au は約 5~7 倍に濃縮され、また総括抽出率は 70~99% となり、塩酸系と同様の結果が得られることがわかる。

次に、硫酸系では抽出工程で Au が 6 倍に濃縮されると仮定して、供給有機相金属濃度 150 mg/dm^3 の条件で剥離工程のシミュレーションを行った。得られた計算結果は Fig. 12 に示されている。剥離の場合には、塩酸系で得られた結果と異なり、相比 (A/O) 1 で総括剥離率が約 36% と極めて低く、相比 (A/O) 3 以上のように水相過剰の条件にしなければ、高い剥離率は得られない。剥離液中の金属濃度は相比 (A/O) 1 の場合には 50 mg/dm^3 、相比 5 の場合には 30 mg/dm^3 と著しく低く、抽出工程で濃縮された Au が剥離工程では逆に希釈されていることがわかる。したがって、硫酸系の剥離工程では Au の回収率を高く保ち、さらに高い濃度の Au を回収することは難しいと思われる。以上の結果より、硫酸/TOA

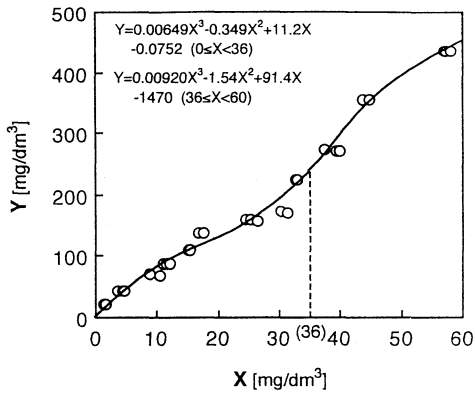


Fig. 9 Extraction isotherm of Au with 30 vol% TOA.

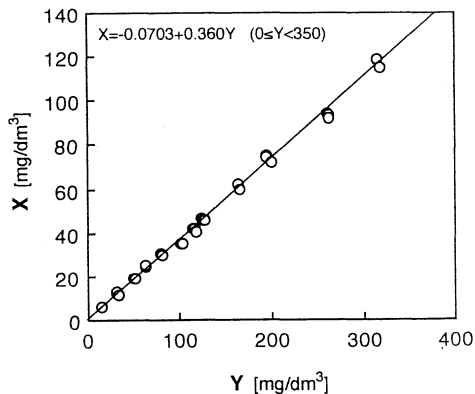


Fig. 10 Stripping isotherm of Au with water from loaded TOA.

系では相比(A/O) 5~7の8段抽出, 相比(A/O) 3~5の8段剥離という条件を設定すれば回収率は約90%となるが, Auの濃縮率は約2~3倍にしかならないことがわかる。

5. 結 言

本研究では, 酸性チオ尿素浸出液からのAuの分離濃縮について検討するために, 向流多段抽出・剥離のシミュレーションを行った。用いた抽出剤は, 塩酸酸性チオ尿素浸出液からのAuの抽出にはTBPであり, 硫酸酸性チオ尿素浸出液からのAuの抽出には30 vol%のTOAであった。

抽出および剥離等温線を数学的関数として表現し, これをシミュレーションプログラムに組み入れて, 各段の挙動を計算する方法は, 抽出段数や相比を種々変化させて, 定常状態における向流多段抽出および剥離の挙動を推定することができる興味深い方法であることが明らかになった。シミュレーションの結果より, Auの高い回収率を保ち, さらに, 濃度の高いAu回収液を得るためには, 塩酸/TBP系では相比(A/O) 5~6の8段抽出, 相比(A/O) 0.2~0.4の8段剥離という条件が望ましいことがわかった。また, 硫酸/TOA系の抽出工程では, 相比(A/O) 5~7の8段抽出が望ましいことがわかった。しかし, 硫酸/TOA系の剥離工程では, 水によるAuの剥離が悪く, Auの回収に適切な相比および剥離段数を見いだすことはできなかった。以上のことより, 酸性チオ尿素浸出液からのAuの分離濃縮には, 塩酸/TBP系がすぐれていると考えられる。

記 号

- A : 水相流量 [dm³/s]
 D : 分配比 [-]

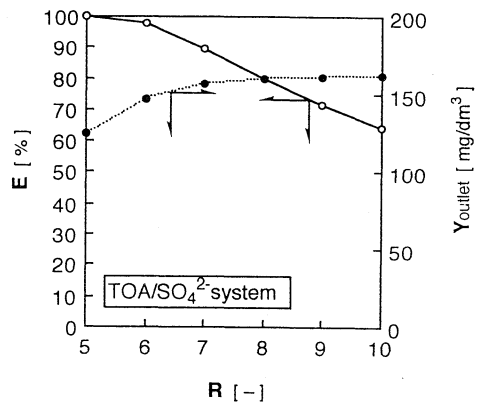


Fig. 11 Relationship between phase ratio and extraction percent or metal concentration in outlet organic phase at eight extraction stages.

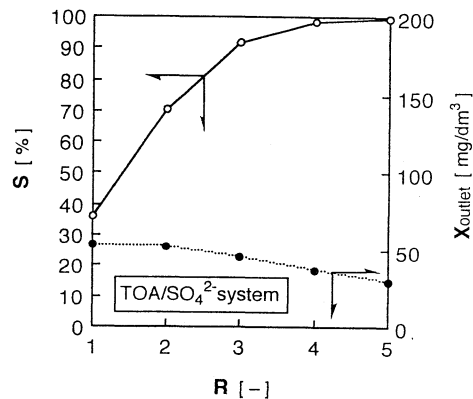


Fig. 12 Relationship between phase ratio and stripping percent or metal concentration in outlet aqueous phase at eight stripping stages.

- E : 抽出率 [%]
 N_E : 抽出段数 [-]
 N_S : 剥離段数 [-]
 O : 有機相流量 [dm³/s]
 R : 相比(A/O) [-]
 S : 剥離率 [%]
 X : 平衡水相中の金属濃度 [mg/dm³]
 Y : 平衡有機相中の金属濃度 [mg/dm³]
 1, 2, 3...N : 抽出および剥離段数 [-]
 a, b, c, d : 係数
 添字
 F : 供給液
 outlet : 出口

引 用 文 献

- 1) 後藤藤太郎: 化学の領域, 25巻 11号, 51頁, (1971)
- 2) 後藤藤太郎: 化学の領域, 25巻 12号, 57頁, (1971)
- 3) Goto, T.: Proc. Int. Sol. Ext. Conf., ISEC'71, Vol. 2, p.1011, (1971)
- 4) Chapman, T.W.: AIChE Symp. Series, Vol. 74, p. 120, (1978)
- 5) 芝田準次・大友将一・田中幹也: 化学工学論文集, Vol. 19, p. 214, (1993)
- 6) 後藤佐吉・小川 修・朝倉岩三・中村成子: 日本鉱業会誌, Vol. 101, p. 75, (1985)
- 7) Chen, C. K., Lung, T. N. and Wan, C. C.: Hydrometallurgy, Vol. 5, p.207, (1980)
- 8) Tachibana, M., Shibata, J., Sano, M. and Nishimura, S.: Technology Reports of Kansai Univ., No. 30 March, p. 61, (1988)