

<報文>弱酸性チオ尿素溶液による硫化銀の浸出

著者	梅津 良昭, 李 自強, 徳田 昌則
雑誌名	東北大学選鑛製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	47
号	1/2
ページ	58-65
発行年	1991-12-27
URL	http://hdl.handle.net/10097/33086

弱酸性チオ尿素溶液による硫化銀の浸出

梅津 良昭* 李 自 強** Roberto C. BUSTOS*** 徳田 昌則*

Leaching of Silver Sulfide in Weakly Acidic Thiourea Solutions.

By Yoshiaki UMETSU, Ziqiang LI, Roberto C. BUSTOS and Masanori TOKUDA.

Thiourea leaching of silver sulfide was studied in weakly acidic sulfate solutions containing ferric sulfate as a moderate oxidant.

In the presence of ferric ions, the sulfide sulfur was converted into elemental sulfur and the silver was extracted as its thiourea complex ion, $\text{Ag}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_3^+$. In the leaching without oxidant, silver sulfide was leached according to the H_2S forming reaction, where the elimination of H_2S from the leach liquor, for instance by nitrogen gas flow, significantly favored the leaching. In the both cases, the presence of thiourea was necessary for the extraction of silver from the sulfide. The moderate leaching conditions such as fairly low acid concentration at a level around 0.06 mol/l and the operation temperature not higher than 50°C , and a high concentration of thiourea promoted the silver extraction mainly due to the increased stability of the thiourea complex ion of silver.

It was also observed that silver sulfide was easily extracted in the oxidative thiourea leaching where sulfide ore consisting mainly of pyrite, arsenopyrite, stibnite and chalcopyrite coexisted. (Received June 28, 1991)

Keywords: acidic thiourea solution, silver sulfide, silver thiourea complex ion, sulfuric acid, elemental sulfur, hydrogen sulfide

1. 緒 言

金や銀が適当な酸化剤を含むチオ尿素溶液に容易に溶解することが初めて観察されてからすでに120年以上経過しているが、鉱石あるいは二次資源中の金のチオ尿素溶液による浸出が試みられ、その溶解反応について系統的な研究が行われるようになったのは比較的近年のことである^{1)~7)}。

高濃度の KCN アルカリ溶液中に金を $\text{Au}(\text{CN})_3^-$ として溶解させる青化法の適用が困難な場合に、適度な酸化力をもった弱酸性溶液中に金をチオ尿素錯イオン $\text{Au}(\text{tu})_2^+$ (tu: チオ尿素 NH_2CSNH_2) として浸出するプロセスが検討されてきている。チオ尿素は毒性がなく、金の溶解が青化法におけるよりも速いという利点を有する。一方、それ自身が酸化を受けて元素状イオウ (S^0) を生成する反応や、目的外の金属イオンとの錯イオン形成反応によって消費されるという短所も有する。 Ag^+ は水溶液中でチオ尿素と比較的安定な錯イオン、 $\text{Ag}(\text{tu})_3^+$ を形成することが知られている。本研究では硫化鉱あるいは製錬中間産物中の Ag_2S のチオ尿素溶液による浸

選鉱製錬研究所報告 第1867号 資源・素材学会1990年春季大会にて一部発表

* 東北大学選鉱製錬研究所

** 東北大学選鉱製錬研究所研究員 (現 成都大学 (中国) 工学部)

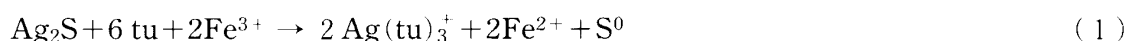
*** 東北大学研究生

出を検討するために、 Ag_2S の弱酸性チオ尿素溶液への溶解の進行を調べ、種々の硫化鉱物の浸出挙動と比較した。

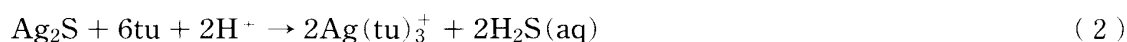
2. 主な浸出反応

硫化物の浸出では金属イオンの溶出とともに、溶解すべき化合物中のイオウをいかに分離するかがポイントとなる。硫化物中のイオウの挙動は、反応系に与えられる酸化力が強い場合は SO_4^{2-} まで酸化され、穏やかな酸化力の下では元素状イオウとなり、非酸化性浸出では H_2S として化合物から分離されるという3つのタイプに大別することが出来る。

弱酸性チオ尿素溶液による Ag_2S の浸出では Ag はチオ尿素錯イオン、 $\text{Ag}(\text{tu})_3^+$ 、として溶出させ、イオウは浸出液中に中程度の酸化力を与えて元素状イオウの形で固相として分離するか、あるいは非酸化性溶液中で H_2S として分離できると考えられる。即ち、中程度の酸化力を与えた（例えば Fe^{3+} を酸化剤とした）場合には、 Ag_2S 中のイオウは S^0 に酸化され、



の反応が進行すると考えられる。また、非酸化性の溶液中では Ag_2S 中の S は H_2S として硫化物から離れ、



の反応がおこると考えられる。

チオ尿素溶液に酸化剤を添加すると目的反応と同時にチオ尿素の酸化反応が順次進行して最終的には S^0 と cyanamide に分解されるために、浸出時に印加できる酸化力にはチオ尿素の酸化分解による消費を最小にするという条件から上限が生じる。

Table 1 にチオ尿素と錯イオンを形成する主な金属イオンを示すが、天然硫化鉱物中に多く含まれている Cu 、 Fe 、 Pb などはいずれも錯イオンを形成する傾向を有している。錯イオンの生成定数から見ると、 $\text{Au}(\text{I})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ および $\text{Ag}(\text{I})$ イオンが他の金属イオンよりもチオ尿素錯イオンを形成し易いことが分かる。

Table 1 Overall formation constants of metal thiourea complex ions.

Complex ion	$\log \beta$
$\text{Au}(\text{tu})_2^-$	21.96 (21.56)
$\text{Cu}(\text{tu})_4^{2+}$	15.4
$\text{Ag}(\text{tu})_3^+$	13.10
$\text{Cd}(\text{tu})_4^{2+}$	3.55
$\text{Pb}(\text{tu})_4^{2+}$	2.04
$\text{Zn}(\text{tu})_4^{2+}$	1.77
$\text{FeSO}_4(\text{tu})^+$	6.64

3. 実験方法

3.1 Ag_2S の溶解

実験に用いた Ag_2S 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ および H_2SO_4 はいずれも市販特級試薬である。チオ尿素は1級試薬をそのまま使用した。

各浸出操作の直前に所定の濃度の酸性チオ尿素溶液を調製した。この溶液を実験温度に加熱した後、酸化剤として $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の溶液を添加し、次いで浸出液100 ml あたり0.10 g の Ag_2S を装入した。この Ag_2S 装入の時点から浸出時間を測定した。

浸出には内容積250 ml の4ツロセパラブルフラスコを用い、攪拌羽根によって一定の攪拌を行い、 Ag_2S 粒子を懸濁させて浸出を行った。所要浸出時間毎に懸濁液を採取し、残渣を吸引濾

過で除去し、濾液中の Ag を原子吸光法で定量した。分析用試料液の採取による液量の変化が浸出に及ぼす影響を少なくするために、1 回の浸出における試料採取は 2 回までとした。同一条件の下で浸出実験を繰り返して時間に伴う浸出率の変化を求めた。

本実験の条件下では浸出液中のチオ尿素、硫酸、 Fe^{3+} は原子吸光法による Ag の定量に影響を及ぼさないことを確認した。

3. 2 主要硫化鉱物の溶解

実験に供した試料は Bolivia 産の Pyrite を主体とした浮選尾鉱である。化学組成 (wt %) は Fe: 32.50%, Sb: 18.96%, S: 25.59%, As: 2.12% および Cu: 0.024% であり、X線回折と E PMA 分析の結果を考え併せ、 FeS_2 , Sb_2S_3 , CuFeS_2 , FeAsS が主要鉱物として同定された。また、 CuFeS_2 はその大部分が単体分離していることが顕微鏡観察で認められた。

この硫化鉱尾鉱 10.0 g を採り、これに 0.10 g の Ag_2S (特級試薬) を混合し、所定の組成のチオ尿素浸出液 500 ml に装入し、インペラーによる攪拌の下に浸出を行った。所要浸出時間毎に約 7 ml の懸濁液を採取、未溶解物を吸引濾過で濾別し、濾液について Ag, Fe, Sb, As および Cu の濃度を ICP 発光分光分析によって決定した。

4. 結果および考察

4. 1 Ag_2S の溶解

4. 1. 1 銀の浸出に及ぼすチオ尿素の濃度の影響

Ag_2S のチオ尿素溶液による浸出に影響を及ぼす因子として、 Ag^+ と錯イオンを形成するチオ尿素、酸化剤である Fe^{3+} および硫酸の濃度ならびに浸出温度をとりあげてそれぞれの影響を調べた。

H_2SO_4 濃度 0.06 M (以下 mol/l を M と表記する)、 Fe^{3+} 0.008 M、温度 40.0°C の浸出においてチオ尿素の初期濃度が、浸出率-時間曲線に及ぼす影響を Fig. 1 に示す。チオ尿素を添加

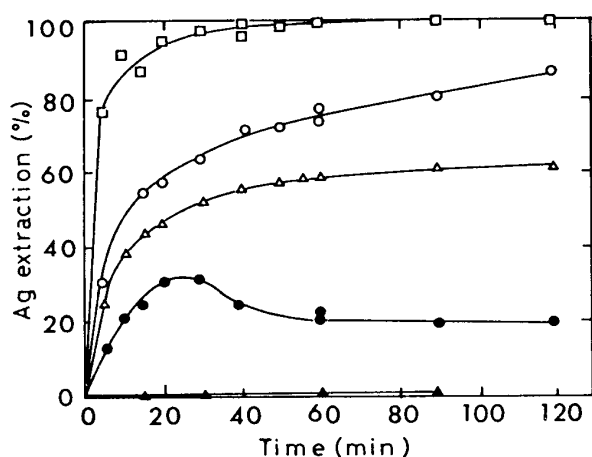


Fig. 1 Effect of initial concentration of thiourea on silver extraction at 40°C. $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0.008 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.006 \text{ M}$, $[\text{tu}]$ (tu: thiourea) (M): ▲ no addition, ● 0.05, △ 0.10, ○ 0.20; □ 0.40.

しない場合には Ag_2S の溶解はほとんど進まず、単に Fe^{3+} による酸化力を与えただけでは Ag_2S の S^0 生成型の浸出は進行しなかった。チオ尿素を含む溶液ではその初期濃度が高くなるにしたがって浸出開始直後の反応が速くなり、最終的に到達する浸出率も高くなっている。チオ尿素濃度 0.40 M では Ag_2S の溶解は非常に速く、30分程度の短時間で Ag_2S はほぼ完全に溶解した。浸出の進行に伴って、元素状イオウの生成による溶液の白濁がみられたが、 H_2S の発生は認められなかった。したがって Ag_2S のイオウの大部分が元素状イオウに酸化されていると考えられる。チオ尿素濃度が低い場合には溶液中の Ag 濃度が一度は上昇するが時間の経過とともに低下することが観察された。これはチオ尿素の酸化による消費が進み、溶液中の錯

イオンを安定に保つために必要なチオ尿素が不足するようになるためと推定される。

Fig. 1 の浸出曲線の立ち上がりの傾きから求めた浸出速度をチオ尿素の初期濃度に対して Fig. 2 に示す。浸出初期の速さはチオ尿素の初期濃度とともにほぼ直線的に上昇している。この

ように、 Ag_2S の浸出には Ag が $\text{Ag}(\text{tu})_3^+$ として溶出することが必要である。 Ag_2S 単味の浸出実験では Ag_2S を浸出液 100ml 当り 0.10g 加えており、これは $4.0_3 \times 10^{-3} \text{M}$ Ag_2S に相当する。また、本実験では試薬の Ag_2S を使用した。合成試薬、特に沈殿法によって製造された硫化物は対応する化学組成の天然鉱物よりも浸出され易いという傾向が見られるが、本実験の目的である Ag_2S の溶解に対する諸因子の影響の検討には支障がないと判断した。

4. 1. 2 Fe^{3+} 初期濃度の影響

浸出の進行に及ぼす Fe^{3+} 初期濃度の影響を Fig. 3 に示す。ここでは、チオ尿素の初期濃度 0.2 M の場合を例示した。本実験では、 Ag_2S の溶解が進むにしたがって Fe^{3+} が消費され、浸出液中の Fe^{3+} 濃度即ち酸化力が次第に低下している。 Ag_2S を装入する前に浸出液中に N_2 ガスを吹き込み、溶存酸素および容器内の空気を除いた場合も浸出の進行には変化がみられなかった。溶存酸素、容器内の残留空気等は浸出に影響を及ぼさないことが確認された。 Fe^{3+} の初期濃度の上昇に伴って浸出が速くなり、0.014 M では約120分で浸出がほぼ完了した。 Fe^{3+} 初期濃度を 0.05 M とすると浸出は急速な立ち上がりで進行し、短時間で浸出率が 100% に到達した。

Fig. 4 に示すように、 Fe^{3+} を添加した場合にはその初期濃度の上昇に伴って浸出速度が上昇し、酸化力の増加が浸出を促進することが明らかである。しかし、 Fe^{3+} 無添加の溶液中でも Ag の溶出がおり、酸化剤を含まない溶液中でも浸出が進行し、密封型の反応容器では浸出が約40%程度で停止した (Fig. 3)。この場合には、 S^0 の生成による白濁が見られずに H_2S が生成し、 Fe^{3+} を含む溶液中とは溶解反応が異なることが明らかである。

4. 1. 3 硫酸濃度の影響

Fe^{3+} 濃度 0.008 M、チオ尿素濃度 0.20 M、40℃ の浸出で硫酸濃度を 3 段階で変えた場合の浸出曲線を Fig. 5 に示す。酸濃度が 0.03 M では初期の浸出速度も小さく、浸出率が約 60% で停滞した。酸濃度が 0.06 M では浸出の初期速度が速くなり、ついで浸出がほぼ一定の速さで進行するようになった。さらに酸濃度を高くすると初期の浸出速度は、 H_2SO_4 0.06 M と同程度であるが、以後の浸出の進行が非常に遅くなり、75% 程度の浸出率に留まっている。使用する酸化剤の酸化力および濃度によっても浸出挙動が左右されるが、低い酸濃度に最適条件があると考えられる。

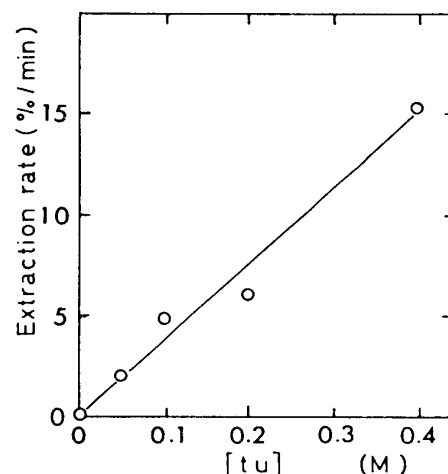


Fig. 2 Effect of initial concentration of thiourea on silver extraction rate at 40°C. $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0.008 \text{M}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.06 \text{M}$.

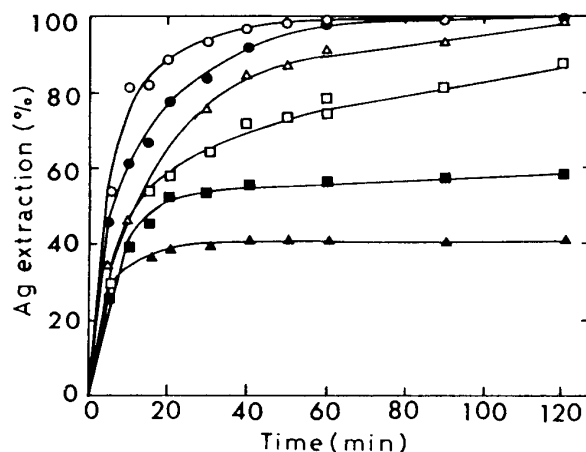


Fig. 3 Effect of initial concentration of ferric ion on silver extraction at 40°C. $[\text{tu}]_0 = 0.20 \text{M}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.06 \text{M}$, $[\text{Fe}^{3+}]$ (M): ▲ no addition, ■ 0.004, □ 0.008, △ 0.014, ● 0.030; ○ 0.050.

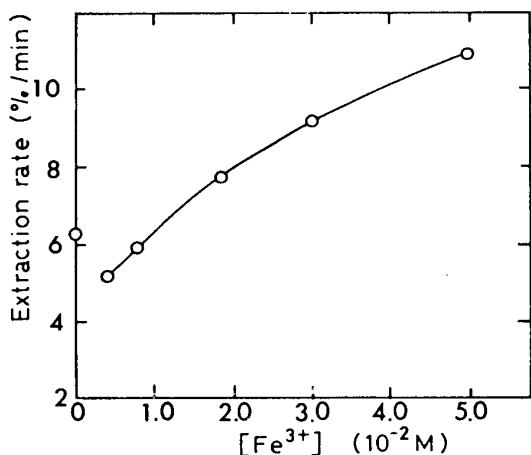


Fig. 4 Effect of initial concentration of ferric ion on silver extraction rate at 40°C. $[tu]_0=0.20$ M, $[H_2SO_4]=0.06$ M.

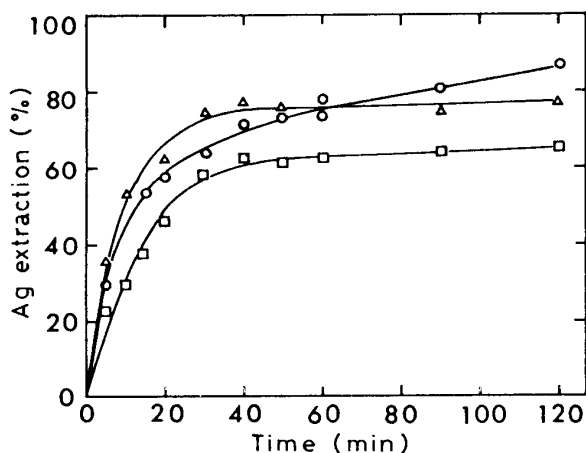


Fig. 5 Effect of sulfuric acid concentration on silver extraction at 40°C. $[tu]_0=0.20$ M, $[Fe^{3+}]_0=0.008$ M, $[H_2SO_4](M)$: \square 0.03, \circ 0.06, \triangle 0.09.

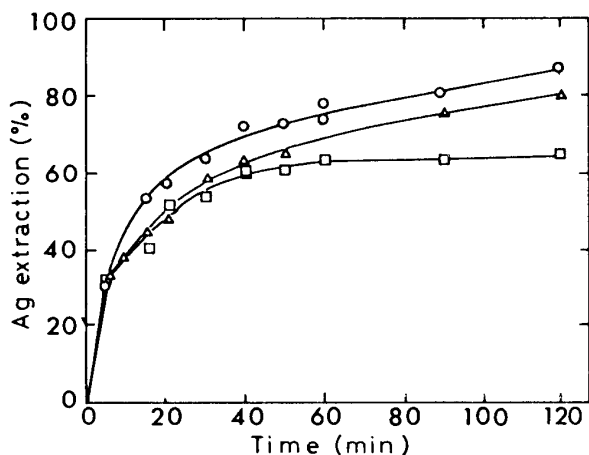
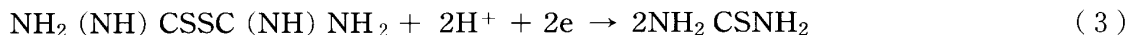


Fig. 6 Effect of temperature on silver extraction. $[tu]_0=0.20$ M, $[Fe^{3+}]_0=0.008$ M, $[H_2SO_4]=0.06$ M, temperature (°C): \triangle 25; \circ 40; \square 50.

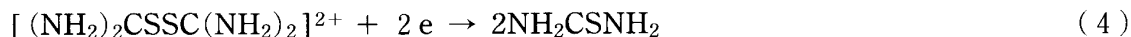
4. 1. 4 温度の影響

浸出温度は反応の速度に影響を及ぼす重要な因子の一つであり、温度の上昇は浸出過程の中の化学反応を速くすると期待される。

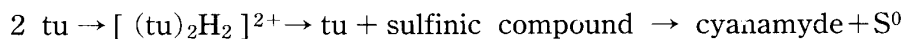
Ag_2S の浸出に及ぼす温度の影響を Fig. 6 に示す。25°C と 40°C における浸出曲線を比較すると、温度の上昇が浸出を速くする効果は小さく、40°C の方が浸出の初期速度がわずかに大きいため、浸出率がやや高いと認められる程度である。50°C では、浸出率 60% 程度から浸出が遅くなり、40°C におけるよりも低い浸出率に留まった。また、50°C においては、 Ag_2S を装入しない場合にも酸化剤の Fe^{3+} の添加後、元素状イオウの生成による溶液の白濁が観察された。これは、



あるいは



の反応⁷⁾を始めとするチオ尿素の分解が進み、



という一連の反応⁸⁾がおこり、元素状イオウが生成してチオ尿素が消費されることを示している。このように温度の上昇に伴って Ag_2S の溶解の化学反応は速くなるものと期待されるがチオ尿素の消費やチオ尿素錯イオウの安定性の低下のために、50°C あるいはそれ以上の温度では浸出

の進行が遅くなると推定される。

このように、 Fe^{3+} を酸化剤として含む弱酸性チオ尿素溶液による Ag_2S の浸出では Ag のチオ尿素錯イオン、 $\text{Ag}(\text{tu})_3^+$ の生成が必要であり、 Ag_2S 中の S の大部分は S^0 に酸化される。このように、浸出反応を進めるためには、 S^0 の生成に十分な酸化力と反応を進める温度の保持が必要であるが、酸化力の上昇はチオ尿素の酸化による消費を伴い、温度および酸濃度の上昇はチオ尿素錯イオンの安定性の低下の原因ともなる。従って、効率のよい浸出には 40°C 程度の温度、低酸濃度および適度な酸化剤濃度という条件の設定が必要である。さらに、 $\text{FeSO}_4(\text{tu})_2^+$ あるいは $\text{Fe}(\text{tu})_2^{2+}$ の形成もチオ尿素溶液による浸出を検討する際に考慮する必要がある。

4. 1. 5 酸化剤を含まない浸出 (H_2S 生成型)

前述のように、チオ尿素溶液が Fe^{3+} を含まない場合、即ち、酸化力をもたない場合には、 Ag_2S の溶解はイオウについてみると H_2S 生成型の溶解になると考えられる。酸化剤を含まない溶液による浸出の進行を Fig. 7 に比較した。チオ尿素無添加の浸出では、 H_2S を生成する溶解反応は全く進行しなかった。Fig. 1 に示した酸化剤を含む溶液による S^0 生成型の浸出においても、チオ尿素を添加しない溶液では反応はほとんど進行しなかった。この2つのケースに代表されるように、 Ag_2S の溶解はチオ尿素錯体、 $\text{Ag}(\text{tu})_3^+$ の生成が浸出反応を進めるための必要条件であることがわかる。一方、 Fe^{3+} を含まない H_2S 生成型の浸出反応を密閉反応容器中で進めると浸出が40%程度進んだところで停滞する。次いで H_2S 生成型浸出で生成した H_2S を N_2 ガスを流すことによって反応容器外へ抜きだした次の2つの場合についての浸出曲線を比較した。第一は浸出を行っている間、懸濁液中に N_2 ガスを吹き込んだ場合であり、この浸出における浸出率の変化を Fig. 7 に白丸で示した。第2の浸出は N_2 ガスを懸濁液表面に流した場合であり、これは懸濁液上の空間から H_2S ガスを除去しながら行った浸出である。いずれの場合も Ag_2S の浸出は約1時間程度ではほぼ終了した。この N_2 ガスを通しながら行った浸出では、 Ag_2S の溶解で生じた H_2S は溶液中に吹き込んだ N_2 ガス気泡中へ、あるいは水溶液に接する気相へ移行して N_2 とともに系外に除去され、浸出反応が進行する。密閉型の反応容器では懸濁液が H_2S 飽和となったために浸出の停滞が起こったものと考えられる。 H_2S 発生型の浸出では、 Ag_2S 中の S を H_2S として、反応系外へ除去する操作の速さによって浸出速度が決まり、溶液中の H_2S 濃度によって最終的に到達できる浸出率が制限されるものと考えられる。

銀の難溶性塩として知られている AgCl (cerargyrite)⁹⁾ や Ag_2SO_4 の場合は酸化力を必要とせず、単にチオ尿素錯イオンの形成による溶解、

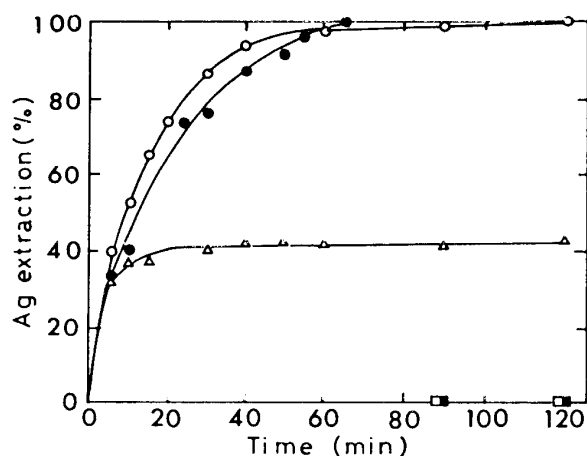


Fig. 7 Effect of H_2S elimination on silver extraction in the leaching without ferric sulfate at 40°C . $[\text{tu}]_0 = 0.20 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.06 \text{ M}$, ○ H_2S elimination by nitrogen gas bubbling in the Ag_2S suspension, ● H_2S elimination by nitrogen gas flow over the Ag_2S suspension, △ without H_2S elimination (in a closed reaction vessel), no addition of thiourea □, ■.





が可能である.

4. 2 主要硫化鉱物の溶解

Ag_2S の弱酸性チオ尿素溶液による浸出は二次資源の硫化処理後の Ag の抽出や KCN を用いる青化法の適用が困難な硫化物からの Ag の浸出などに利用することが可能である. 金属状態の二次資源の分離においても金属 Ag あるいは Au のチオ尿素溶液による直接浸出に加えて, 硫化処理-チオ尿素浸出という方法が合理的な場合もある. いずれの場合にも, Ag_2S が選択的に浸出されることが望ましく, 他の硫化物と共存している場合の浸出挙動を明確にする必要がある. ここでは, その第一歩として, pyrite 系硫化物鉱石が共存する場合のチオ尿素浸出における Ag_2S , FeS_2 , CuFeS_2 , Sb_2S_3 , FeAsS 等の硫化鉱物の反応性について比較した.

チオ尿素濃度を変えた場合の Ag_2S の浸出率の変化を Fig. 8 に示す. チオ尿素初期濃度の上昇とともに Ag_2S の浸出率は高くなり, 反応の進行も加速されており, Ag_2S 単味の浸出と同じ傾向がみられた. Fig. 9 は硫酸濃度 0.06 M, チオ尿素初期濃度 0.2 M, Fe^{3+} 初期濃度 0.008 M

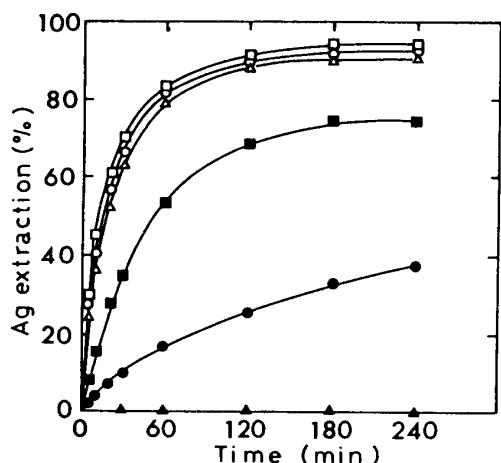


Fig. 8 Effect of initial concentration of thiourea on silver extraction in the presence of pyritic ore at 25 °C. $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0.008 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.06 \text{ M}$, $[\text{tu}] \text{ (M)}$: \blacktriangle no additon, \bullet 0.02, \blacksquare 0.05, \triangle 0.10, \circ 0.20, \square 0.30.

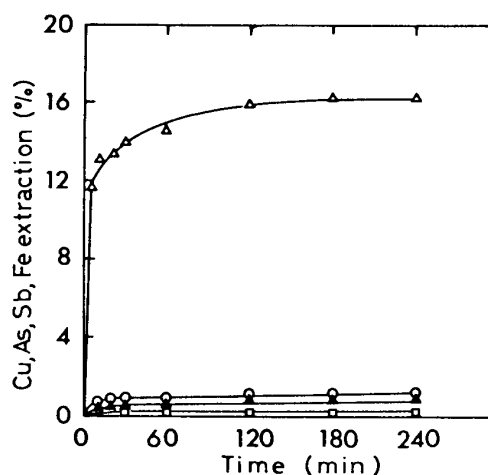
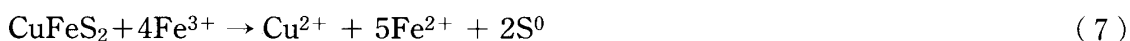


Fig. 9 Extraction of copper, arsenic iron and antimony from a pyritic ore at 25 °C. $[\text{tu}]_0 = 0.20 \text{ M}$, $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0.008 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.06 \text{ M}$, \triangle Cu, \circ Sb, \square Fe, \blacktriangle As.

で行った浸出における Cu, Sb, Fe, As の浸出挙動を示している. この条件の下では Ag_2S の浸出率は約 90% であった. Cu の浸出率は浸出時間 240 min で約 16% となり, それ以後も緩やかな上昇を続けている. これに対し, Fe, Sb, As は最初の 30 分程度でわずかに浸出され, それ以降は浸出が停滞するという傾向を示している. Fig. 10 に Cu の浸出率に及ぼすチオ尿素の初期濃度の影響を示す. Cu はチオ尿素無添加の場合でも酸化浸出されることが分かる. しかし, Cu の浸出はチオ尿素濃度を高くしても浸出率の大きな上昇はおこらず, Ag_2S の浸出と著しく異なっている. Fe^{3+} を含む弱酸性浸出液中での CuFeS_2 は



の反応で溶出し、



として溶存しているものと推定される。Sbはチオ尿素錯イオンの形成の傾向が小さいために弱酸性溶液中では溶解しにくく、FeS₂の浸出も温度が低いことから低い浸出率に留まっているものと考えられる。

以上のことから、ここで対象とした硫化物が共存する場合でもAg₂Sが単体分離している状態、あるいは浸出液と接触している場合には、適度な酸化力を有する弱酸性チオ尿素溶液による浸出は有効であると考えられる。

5. 結 論

Fe³⁺を酸化剤として用いた弱酸性チオ尿素溶液によるAg₂Sの浸出に及ぼすチオ尿素、Fe³⁺および硫酸の濃度並びに浸出温度の影響を調べた。

1. Ag₂Sの浸出にはAgがチオ尿素錯イオンとして溶液中に溶出することが必要である。チオ尿素無添加の場合は浸出が進行しない。
2. 浸出の初期速度はチオ尿素濃度の上昇とともにほぼ直線的に増大する。
3. Fe³⁺を用いた浸出ではAg₂S中のイオンは元素状イオンとして分離された。酸化剤濃度の上昇は浸出の進行を促進する。
4. 酸化剤を含まない弱酸性チオ尿素溶液中ではAg₂SはH₂S生成型の浸出反応をおこす。生成するH₂Sを窒素ガス通気によって反応系外に除去し浸出を進行させることが出来た。
5. 過度の酸化力の印加や50℃以上の高い浸出温度はチオ尿素の酸化分解による消費を加速し、浸出の抑制の原因となる。
6. FeS₂, Sb₂S₃, FeAsS等の硫化鉱物の浸出はAg₂Sに比較して非常に遅く、チオ尿素の添加による促進効果はみられない。

文 献

- 1) Tataru, S. : Rev. Roum. Chim., **13** (1968), 891.
- 2) Groenewald, T. : J. Appl. Electrochem., **5** (1975), 71.
- 3) Groenewald, T. : Hydrometall., **1** (1976), 277.
- 4) Chen, C. K. ; Lung, T. N. ; Wan, C. C. : Hydrometall., **5** (1980), 207.
- 5) Becler, E. ; Knothe, M. ; Loebel, J. : Hydrometall., **11** (1983), 265.
- 6) Schulze, R. G. : J. Metals, **36**, June. (1984), 62.
- 7) 小川 修, 後藤佐吉 : 日本鉱業会昭和62年度春季大会講演予稿集, (1987), 62.
- 8) Preisler, P. W. ; Berger, L. : J. Am. Chem. Soc., **69** (1947), 322.
- 9) Gubailovskii, V. V. ; Kakovskii, I. A. ; Khalezov, B. D. : Tsvet. Metal, **45** (1972), 36.

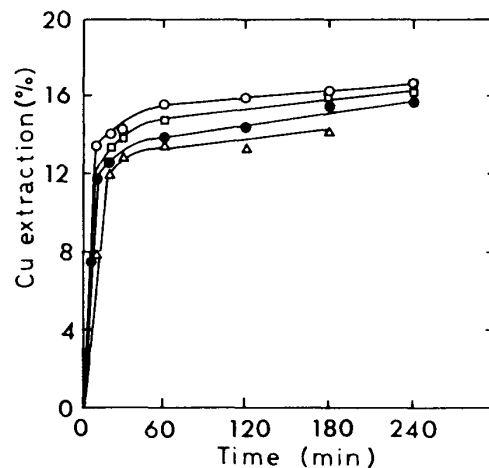


Fig. 10 Effect of initial concentration of thiourea on copper extraction from a pyritic ore at 25°C. [Fe³⁺]₀=0.008 M, [H₂SO₄]=0.06 M, [tu] (M): △ no addition, ● 0.10, □ 0.20, ○ 0.30.