連続浸出について*

正 会 員 西 原 清 廉**

正 会 員 近 藤 良 夫***

On the Continuous Leaching

Kiyokado NISHIHARA

Yosio KONDO

In hydrometallurgy, the small quantity of soluble metal salt present in raw material is leached continuously by thickener or drag belt in some cases. In such cases, several formulae can be introduced, and with them the metal concentration of leaching solution or washing solution and leaching efficiency can be determined. These formulae were applied to some cases of continuous leaching of copper from pyrite cinder. Following results were obtained.

1. When leaching tank alone or a series of one leaching tank and one washing tank were used, metal concentration of solution and leaching efficiency approached infinitely a limiting value in the course of time. This limiting value was determined by the content of soluble metal salt in raw material and the content of solution in leached residue after leaching or washing. In these cases, increasing rate of metal concentration of solution and decreasing rate of leaching efficiency decreased when capacity of tanks increased.

2. When a leaching tank, a washing tank and a recovering tank were operated simultaneously, metal concentration of solution and leaching efficiency were determined by the content of soluble metal salt in raw material, the content of solution in leached residue after leaching or washing and the quantity of solution which was let to flow from leaching tank to recovering tank.

1. 緒 言

湿式製錬法によつて硫酸焼鉱中に含まれる銅、または別子鉱山含銅硫化鉄鉱鉄精鉱の焼鉱中に含まれるコバルトのように、原料中に例えば 0.2 % 内外の少量の可溶性の金属塩が含有される場合、これらの金属塩を drum washer, thickener または drag belt のような装置により連続的に浸出、洗滌を行うことがある。このような場合には出来るだけ高い浸出効率を保つて浸出作業を行うことが望しく、またこれらの浸出装置と、沈澱槽のような金属回収装置とを同時に操業する場合には、さらに回収装置に循環する液の金属濃度を所定の値に保持して操業すべきである。このような場合処理すべき原料の量、浸出槽または洗滌槽中にある液の量、原料中の可溶性金属塩の品位、浸出または洗滌後原料に伴われて浸出槽または洗滌槽から取去られる液の量、浸出槽または洗滌槽に補給する液の量および液の循環方法と浸出液または洗滌槽中の金属の濃度または金属の浸出効率との間には一

定の関係式が成立し、これによつて浸出液または洗滌液中の金属濃度を所要の濃度まで高めるため、または浸出効率を所要の値に保つて操業するための上記諸条件が理論的に決定される。故にこれらの関係は実際の浸出装置の設計に当つてきわめて重要な因子である。本研究においてはこれらの関係式を二、三の例について誘導し、さらにこの式を硫酸焼鉱中の銅の浸出の場合に応用し浸出装置設計の基礎的数値を得ることを目的とした。

2. 連続浸出における関係式の誘導について

式の誘導に際して次の記号を用いることとする。

a : 原料の処理鉱量 (t/d)

ba : 原料中の可溶性金属の量 (t/d)

la : 浸出槽または洗滌槽中の液の量 (t)

ma : 浸出または洗滌後原料に伴われて槽から取去られる液量 (t/d)、これは槽に補給する液の量に等しい。

C : 浸出槽の液の可溶性金属の濃度 (t/t)

C_1 : 洗滌槽の液の可溶性金属の濃度 (t/t)

fla : 浸出槽から回収槽へ送る液の量 (t/d)

η : 浸出効率

* 昭和28年4月6日受理 昭和27年春季講演会にて講演

** 工博 京都大学教授

*** 京都大学助教授

A. 浸出槽又は洗滌槽をそれぞれ独立のものと考えた場合

(i) 浸出槽

第1図から明らかなように原料とともに浸出槽を去る

第1図 Leaching tank

液に伴われて槽から取去られる可溶性金属の量は ma

$C_L t/d$ となり、次の関係が成立する。

$$\frac{dC_L}{dt} = \frac{ba - maC_L}{la}$$

これに初期条件 $t=0, C_L=0$ を代入して解けば

$$C_L = \frac{b}{m} \left(1 - e^{-\frac{m}{l}t} \right) \dots\dots\dots (1)$$

ただし原料中に含まれる可溶性金属塩の量は原料に比して極めて少いから浸出槽から出る原料の量は $a(1-b) \approx a$ とおき得るものとする。 $t \rightarrow \infty$ の時には C_L は b/m に接近する。

(ii) 洗滌槽

洗滌槽には $ma t/d$ の液を補給し、これと同量の液を槽から取去るものとする。第2図から明らかなように次

第2図 Washing tank

の微分方程式が成立する。

$$\frac{dC_W}{dt} = \frac{maC_L - 2maC_W}{la}$$

これに(1)式および初期条件 $t=0, C_W=0$ を代入して解けば

$$C_W = \frac{b}{2m} + \frac{b}{2m} e^{-\frac{2m}{l}t} - \frac{b}{m} e^{-\frac{m}{l}t} \dots\dots\dots (2)$$

この式から判るように $t \rightarrow \infty$ の時に C_W の値は $b/2m$ に接近する。また浸出槽と洗滌槽を仮りに直列に用いたとすると、この浸出効率 η は次式により定義される。

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{ba - maC_W}{ba} \\ &= 1 - \frac{m}{b} C_W \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

すなわち浸出効率は初めは1であるが時間の経過とともに低下し、 $t \rightarrow \infty$ の時には0.5となる。

B. 浸出槽、洗滌槽を直列に操作する場合

浸出槽および洗滌槽をそれぞれ1槽ずつ直列に設けてこれを同時に操作する場合を考える。

(i) 液中に溶解している金属の回収並びに液の再生を行わない場合

第3図から明らかなように次の微分方程式が成立する。この場合には図にも示したように液は洗滌槽に補給し、これが洗滌槽を経て浸出槽に移るものとする。

$$\frac{dC_L}{dt} = \frac{ba + maC_W - maC_L}{la}$$

第3図

A series of leaching tank & washing tank

$$\frac{dC_W}{dt} = \frac{maC - 2maC_W}{la}$$

この式に初期条件 $t=0, C_L=0, C_W=0$ を代入して解を求めると

$$\left. \begin{aligned} C &= \frac{b}{m} \left[2 - e^{-\frac{3m}{2l}t} \left\{ 2 \cosh \left(\frac{\sqrt{5}m}{2l}t \right) + \frac{4\sqrt{5}}{5} \sinh \left(\frac{\sqrt{5}m}{2l}t \right) \right\} \right] \\ C_W &= \frac{b}{m} \left[1 - e^{-\frac{3m}{2l}t} \left\{ \cosh \left(\frac{\sqrt{5}m}{2l}t \right) + \frac{3\sqrt{5}}{5} \sinh \left(\frac{\sqrt{5}m}{2l}t \right) \right\} \right] \end{aligned} \right\} \dots\dots (4)$$

この際の浸出効率は前と同様に

$$\eta = \frac{ba - maC_W}{ba} = 1 - \frac{m}{b} C_W \dots\dots\dots (3')$$

で与えられ、これらの式から判るように $t \rightarrow \infty$ の時 C_L の値は $2b/m$ に、 C_W は b/m に、また η は0にかぎりなく接近する。

(ii) 液中に溶解している金属の回収と液の再生を行う場合

上記のように洗滌槽中の液の金属濃度が高くなるにしたがつて浸出効率は次第に低下し、 $C_W=b/m$ の極限において0となる。浸出効率をこのように低下させることなく、或る一定の値を保ちながら連続的に原料の浸出を行うためには浸出槽の液の一部分を絶えず取出し、そのなかに溶解している金属を何等かの方法で回収するとともに液を再生してこの再生した液を再び浸出設備に戻すことを行わねばならない。このような浸出の際の操作は

第4図 Leaching Plant (A)

第4図に示ようになる。

一般には回収すべき液中の金属濃度が低いと回収の効率も低い場合が多いと考えられるので、この場合には操業の初めには金属の回収と液の再生を行わず、浸出槽中の金属濃度が高まりこれに伴って浸出効率がある値以下に低下した後初めて金属の回収と液の再生を行うものとして計算を行った。この回収および再生を開始する時の浸出槽および洗滌槽の液の金属濃度をそれぞれ C_{L0} , C_{W0} とする。この場合には次の式が成立する。

$$\frac{dC}{dt} = \frac{ba - (ma + fla)C + (ma + fla)C_W}{ba}$$

$$\frac{dC_W}{dt} = \frac{maC_L - (2ma + fla)C_W}{la}$$

これには初期条件 $t=0$, $C_L=C_{L0}$, $C_W=C_{W0}$ を代入して解を求めると

$$C = \frac{l}{m} e^{-\frac{3m+2fl}{2l}t} \left[\frac{m}{l} C_{L0} - \frac{mb(2m+fl)}{l(m+fl)^2} \right] \\ + \cosh\left(\frac{\sqrt{m(5m+4fl)}}{2l}t\right) + \left\{ \frac{m^2}{l\sqrt{m(5m+4fl)}} C_{L0} \right. \\ \left. + \frac{2m(m+fl)}{l\sqrt{m(5m+4fl)}} C_{W0} + \frac{bm^2}{l(m+fl)\sqrt{m(5m+4fl)}} \right\} \\ + \sinh\left(\frac{\sqrt{m(5m+4fl)}}{2l}t\right) + \frac{b(2m+fl)}{(m+fl)^2} \\ C_W = e^{-\frac{3m+2fl}{2l}t} \left[\left\{ C_{W0} - \frac{mb}{(m+fl)^2} \right\} \right. \\ \left. + \cosh\left(\frac{\sqrt{m(5m+4fl)}}{2l}t\right) + \left\{ \frac{2m}{\sqrt{m(5m+4fl)}} C_{L0} \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{m}{\sqrt{m(5m+4fl)}} C_{W0} - \frac{mb(3m+2fl)}{(m+fl)^2\sqrt{m(5m+4fl)}} \right\} \right. \\ \left. + \sinh\left(\frac{\sqrt{m(5m+4fl)}}{2l}t\right) + \frac{bm}{(m+fl)^2} \right] \dots\dots\dots (5)$$

この式から判るように $t \rightarrow \infty$ の時には

C の値は $b(2m+fl)/(m+fl)^2$ に

C_W の値は $bm/(m+fl)^2$ に接近する。

またこの場合にも浸出効率は

$$\eta = \frac{ba - maC_W}{ba} = 1 - \frac{m}{b} C_W \dots\dots\dots (3'')$$

によつて定義されるから $t \rightarrow \infty$ のとき η は $1 - m^2/(m +$

$fl)^2$ に接近する。

3. 硫酸焼鉱中の銅の浸出について

硫酸工場の硫化鉄焙焼炉から出る硫酸焼鉱は鉄鉱石として使用されているが、ふつう 0.4% 内外の銅を含んでいるためその使用率に制限がある。したがってその使用率を高めるためには焼鉱中の銅を出るだけ除去しておくことが望まれている。著者はさきに硫酸焼鉱中の銅の工業的規模における浸出法について検討し、その浸出条件を決定し、さらにその浸出率を高める方法について報告したが、これらの方法によれば銅の浸出率を 50% 以上にする事が出来る。またこの浸出法では浸出液として焼鉱の処理鉄量の 2 倍の水または稀硫酸を使用するから、この浸出液は浸出後そのなかに溶解している銅を洗滌銅として回収すれば再び繰返して浸出に用いることが出来る。さらに浸出および洗滌に drag belt を用いると、浸出または洗滌後の焼鉱中に残留する液の量は焼鉱の 30~50% であるので、これらの条件から 2 において求めた式中の常数の決定が可能となる。以下これらの値および浸出槽、洗滌槽の大きさを適当に選んだ場合の浸出槽および洗滌槽中の銅の濃度の時間的变化を (1)~(5) 式により、また浸出効率を (3)~(3') 式により計算した結果を述べる。

硫酸焼鉱の性質から決定される常数は b 及び m であつて

$$b = 0.2\% = 2 \times 10^{-3} \text{ t/t}$$

$$m = 0.5 \text{ t/t}$$

と定めた。

A. 浸出槽又は洗滌槽をそれぞれ独立のものと考え

場合

$a=360\text{t/d}$, $m=0.5$ とし $l=1, 2, 4$ の場合について (1) (2) 式により C , C_W を求めた。また (3) 式により第 1 図の浸出槽と第 2 図の洗滌槽を直列に用いた浸出設備の浸出効率をも求めた。この結果を第 5 図に示す。図の縦軸は C , C_W の値の 10^3 倍を t/t の単位で示した。これは液の比重を 1 と考えれば g/L に等しくなる。この図からも判るように時間が無限に経過すれば C の値は 4g/L に、 C_W は 2g/L にかぎりなく接近し、これとともに η は 0.5 に接近する。また l の値が大きいくほど C , C_W の上昇速度、 η の低下速度は減少する。

B. 浸出槽、洗滌槽を直列に操業する場合

3. A. と同様 $a=360\text{t/d}$, $m=0.5\text{t/t}$ とし $l=2.4$ の場合について (4), (5) 式により C , C_W を、(3'), (3'') により η を求めた。

(i) 液中に溶解している金属の回収と液の再生を行わない場合

第 6 図に計算の結果を示す。第 5 図と同様、縦軸には

$$a=360t/d, \quad b=0.2\%=2 \times 10^{-3}t/t, \\ m=0.5t/t$$

(1) : $l=1$ (2) $l=2$ (3) $l=4$

第 5 図

C_L , C_W の 10^3 倍の値すなわち g/L が単位に用いられている。なお同図には比較のために同一条件下における 3.A の C_L , C_W , η の値を破線で示した。この場合には時間が無限に経過すれば C_L は 8g/L に、 C_W は 4g/L に、又 η は 0 にかぎりなく接近する。また l の大きいほど C_L , C_W の増加速度、 η の低下速度は小となっている。

(ii) 液中に溶解している金属の回収と液の再生を行う場合

(5) 式の常数 a , b , m , l の他に C_{L0} , C_{W0} の値を決定するため次の仮定をたてた。すなわち操業開始から浸出効率が 0.9 に低下するまでは金属の回収と液の再生は行わず、 η が 0.9 になって初めてこれらの操作を開始するものとする。第 6 図から $\eta=0.9$ と時の t を求めると $l=2$ の時 $t_0=2.33$ 日となりこの t_0 を (5) 式に代入して C_{L0} , C_{W0} を求めると

$$C_{L0}=1.842\text{g/L}, \quad C_{W0}=0.399\text{g/L}$$

となる。また f の値としては 0.4, 0.5, 0.6 の三つをえらび、この場合の C_L , C_W , η の値を (5) 式, (3') 式により求めた。この結果を第 7 図に示す。

上にも述べたように b , m , l は硫酸燒鉍の性質および浸出設備の様式により決定される常数であつて浸出槽か

$$a=360t/d, \quad b=0.2\%=2 \times 10^{-3}t/t, \quad m=0.5t/t \\ (1) \quad l=2 \quad (2) \quad l=4$$

第 6 図 Leaching tank & washing tank are used as a series

$$a=360t/d, \quad b=0.2\%=2 \times 10^{-3}t/t, \quad m=0.5t/t \\ l=2 \quad (1) \quad f=0.4 \quad (2) \quad f=0.5 \quad (3) \quad f=0.6$$

第 7 図

ら回収槽に送る流量を決定する係数 f のみが操業如何により決定される事になる。すなわち(5)式の f を変える事により C_L, η 等の値をかえる事が出来る。例えば浸出効率を所定の値に保ちながら操業を行う場合には(3')式の η にその数値を代入する事により f を決定する事が出来、また浸出槽の液の金属濃度を一定に保つて操業したい場合には(5)式の C_L にその値を代入する事により f を決定する事が出来る。これらの事はかかる浸出設備の操業上重要な事である。

4. 結 論

少量の可溶性金属を含む原料を連続的に浸出する場合成立する関係式を二、三の例について求め、これらの式を硫酸焼鉱中の銅を drum washer, drag belt を用い連続的に浸出する場合に適用した。その結果を総括すると。

1. 浸出槽のみ、又は浸出槽と洗滌槽を直列に使用す

る場合には液の金属濃度は時間の経過とともに或る極限値にかぎりなく接近し、これと共に浸出効率も低下してある極限値に接近する。この極限値は原料中に含まれる可溶性金属の品位と、浸出または洗滌後原料に伴われて槽から取去られる液の量によつて決定される。

2. 液の金属濃度の上昇速度、浸出効率の低下速度は槽の大きさの大きいほど小となる。

3. 浸出と同時に金属の回収と液の再生を行う場合には回収槽に流す液の量を変える事により浸出効率又は浸出槽中の液の金属濃度を変える事が出来る。

なお本研究の一部は文部省科学研究費によつた。ここに感謝の意を表する次第である。

参 考 文 献

- 1) 例えば湯川正夫：鉄と鋼，37，(昭和26年10月)，40.
- 2) 西原，近藤：日本金属学会分科会にて発表(昭和26年10月)

Book Review

九州炭礦技術連盟会誌

6巻6号

- ・高松第3立坑開鑿報告(Ⅲ)(橋住継雄)・払における磐石と支柱(Ⅱ)(松隈喜経)・大之浦におけるサイクロン・ウォシヤーの理論的一断面の考察(沢田幸男)・三川鉱におけるテーパー・ビットの研究(Ⅰ)(多田隼直)・如何にして掘進の能率を向上せしめたか(Ⅷ)(掘進委員会)・圧縮空気中のドレン除去について(堀輝一郎・平木次夫)

鉱物学雑誌

1巻2号

- ・西部北海道諸鉱山産の四面銅鉱について(石橋正夫)・京都府中郡河辺村白石産チェフキン石(田久保実太郎・西村新一)・京都府中郡地域のペグマタイト鉱物におけるラザウムの配分について(田久保実太郎・立川正久)

常 磐 技 報

6巻5・6号

- ・享保時代における石炭の記録(佐藤与助)・洗炭難易度に関する原炭の性状(北修一)

石 炭 評 論

4巻6号

- ・石炭の地下ガス化(2)(馬場有政)・鉱区禁止地域について(豊島陸)・炭砒のガス抜き(境田三郎)

炭 研

4巻5号

- ・ノイハウス 空気流量計について(広沢眞吾・渡辺慶輝)・石炭組織学講座(5)(佐々木信郎)

岩石礦物礦床学会誌

37巻1号

- ・大峰鉱山の地質鉱床(竹内常彦・南部松夫・和田成人)・大峰鉱山産銅鉱石に於ける離溶共生について(竹の地質(早川典久・北村信)

内常彦・萱木茂彦・南部松夫)・福島県伊達郡飯坂村水晶山ペグマタイト産イットリア石と阿武隈石(大森啓一・長谷川修三)・雫石盆地西縁部

炭 礦 技 術

8巻7号

- ・赤平鉱における急傾斜厚層の分層採炭(中村元)・大夕張における坑柵の可屈可縮継手(猿渡健)・平和第二砒排気堅坑開鑿について(幡谷敬二)・巻上機用誘導電動機の新しい制御方式(武田英夫)・篠行山丈別作業難易について(佐々木寿)・大和田炭砒の地質に関する一考察(富沢正)

地 質 学 雑 誌

59巻692号

- ・速見火山区の地質(笠間太郎)・Geotectonics of the Pacific Concerning the Japanese Islands. (Shingo EHARA)・日高帯札内川上流の変成岩およびミグマタイト類について(木崎甲子郎)

Book Review