イオン交換樹脂法による硫酸酸性チオ尿素 金浸出液からの金の回収に関する研究*

中 廣 吉 孝¹ 堀 尾 裕 磨² 新 苗 正 和³
日 下 英 史³ 若 松 貴 英⁴

[UDC 669.21:661.183.1]

Recovery of Gold with Ion Exchange Resin from Leaching Solution by Acidothioureation

by Yoshitaka NAKAHIRO¹, Yuma HORIO², Masakazu NIINAE¹,
Eishi KUSAKA¹ and Takahide WAKAMATSU¹

1. Faculty of Engineering, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606
2. Yamaha Co., Ltd.

In the present study, a series of adsorption tests by using strong acidic cation exchange resins were carried out on a pregnant solution containing thiourea complexes of gold, iron, copper and zinc, and then elution tests were conducted by using different kinds of eluates. From the results obtained in this experiments, it was found that Amberlite 200C was the most effective among the ion exchangers used for the recovery of $\text{Au}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2^+$. By the use of Amberlite 200C, it was ascertained to be able to separate gold from other metal thiourea complexes through adsorption and elution processes.

KEY WORDS: Gold, Ion Exchange Resin, Thiourea

1. 緒 言

鉱石中の金・銀の回収のためには、従来から青化法によっている場合が多く、青化製錬法は現在でも重要な地位を占めていることには変わりがない。しかしながら、毒性の強いシアン化物廃液が大量に生じることからも環境面において問題が多い。青化法に代わるものとしてチオ尿素による金・銀の浸出法が1941年にPlaksinら¹⁾によって報告されて以来、Groenewald²⁾³⁾、Chen⁴⁾および多くの研究者達によって研究が行われている^{5)~11)}。筆者らも、インドネシアのCimanggue 鉱山産金鉱石に対して、硫酸酸性チオ尿素による金の浸出試験の研究結果を報告している¹²⁾。チオ尿素法の利点としては、青化法に比較して金・銀の溶解速度が速く、また共存金属元素の影響を受けにくいことなどが確かめられた。一方、チオ尿素法の問題点としては、青化法に比べてチオ尿素は高価であるために経済性の面で劣ること、また浸出液中の金・銀の回収技術およびチオ尿素の再循環使用技術が未だ十分に確立していないことなどが挙げられる。筆者らは、チオ尿素擬浸出液からの金の回収に関して、活性炭による吸着回収法について検討した結果について報告している¹³⁾。しかしながら、未だ十分な成績を得るまでには至っておらず、研究の余地が多く残されている。

本研究においては、チオ尿素法による金の擬浸出液から、イオン交換樹脂による金の吸着実験、および金を吸着したイオン交

換樹脂からの金の溶離についての検討を行った。

2. イオン交換樹脂および実験方法

2・1 吸着実験に用いた陽イオン交換樹脂¹⁴⁾

本実験で用いたイオン交換樹脂は米国ローム・アンド・ハース社製の強酸性陽イオン交換樹脂であるゲル型のAmberlite IR-118, 120B, 124, MR型のAmberlite 15, 200Cを用いた。これらの強酸性陽イオン交換樹脂は、スルホン化スチレンと架橋剤であるジ・ビニル・ベンゼン(DVB)と共重合させて合成したビーズ状のポリスチレンゲルである。強酸性陽イオン交換樹脂の化学構造は図1に示すようである。

ビーズ状のポリスチレンゲルは、その網目構造と機能の点から、柔らかく膨潤度の大きいゲル(Gel type)と、硬く不均質で大きな孔のあいている多孔質のゲル(Macroreticular type, 略してMR type)に分類される。柔らかいゲル型のイオン交換樹脂は、モノマー混合物中の架橋剤の割合が小さいものを指し、普通はジ・ビニル・ベンゼンが数%程度のものである。このようなゲル型の樹脂の特徴は、平衡膨潤度が大きいことにある。溶媒や低分子反応物がゲルの内容をほとんど自由に拡散することができるので、官能基がゲルに結合していることによる反応効率の低下は、あま

Sulfonated styrene-divinyl benzene copolymer

Fig. 1 Chemical structures of strong acidic cation exchange resin.

* 1991年5月2日受付 6月24日受理

1. 正会員 工博 京都大学助教授 工学部資源工学科
2. 京都大学大学院工学研究科学生 資源工学専攻(現 ヤマハ(株))
3. 正会員 京都大学助手 工学部資源工学科
4. 正会員 工博 京都大学教授 工学部資源工学科
キーワード: 金, イオン交換樹脂, チオ尿素

り考える必要はない。一方、MR型のイオン交換樹脂は架橋剤であるジ・ビニル・ベンゼンの割合が10%以上の硬いポリスチレンゲルを指し、重合途中で生成した網目構造（マイクロゲル）が凝集していく隙間に、直径数十～数百 nm のマクロポアが形成される。イオン交換樹脂として使用する場合、官能基はマクロポアの壁面に結合していると考えられる。

2.2 各種イオン交換樹脂による金の吸着実験

本実験においては、所定濃度の硫酸酸性チオ尿素溶液に Au 濃度が 5 ppm になるように純金 (Au 99.99%) を添加し、さらに酸化剤として所定量の硫酸第二鉄を添加した溶液を擬似浸出液として実験のための供試液とした。陽イオン交換樹脂の添加量、添加試薬（チオ尿素、硫酸、硫酸第二鉄）濃度、共存金属イオン (Cu^{++} , Zn^{++}) 濃度の影響について検討した。また、吸着実験はエレンマイヤーフラスコによるバッチ型、およびカラムを用いた場合の双方について比較検討を行った。

バッチ型吸着実験では、50 ml のエレンマイヤーフラスコに所定濃度の添加試薬（チオ尿素、硫酸、硫酸第二鉄）および金属イオン (Cu^{++} , Zn^{++}) を含有した供試液 40 ml に所定量の陽イオン交換樹脂を添加し、25℃に調節された恒温槽中で一定時間振盪した後、濾過により樹脂を除去して濾液中の Au 濃度を原子吸光法により測定して吸着率を求めた。なお吸着率は、Au については 5 ppm を完全に吸着した場合を 100% として算出した。 Fe^{3+} などの吸着率は、初期添加濃度を 100% として算出した。

吸着等温線を求める際の実験においては、供試液を調整する際の酸化剤として Fe^{3+} の代りに H_2O_2 を使用した。この場合の各供試液には $\text{Au}(\text{TU})_2^+$, $\text{FeSO}_4(\text{TU})^+$, $\text{Cu}(\text{TU})_4^{2+}$ および $\text{Zn}(\text{TU})_2^{2+}$ ^{a)} などの金属チオ尿素錯体形成のために必要な量のチオ尿素^{b)} を添加して準備した。 H_2SO_4 濃度 0.02 N (pH 1.65～1.75) と一定にした供試液 40 ml に Amberlite 200C を 1 g 添加して、25℃にて 1 hr 振盪してバッチ型による吸着処理を行った。この場合、 H_2O_2 を酸化剤として用いているので、チオ尿素中のイオンが酸化されて遊離してくる。とくに、 $\text{Au}(\text{TU})_2^+$ および $\text{Zn}(\text{TU})_2^{2+}$ の測定の場合には平衡濃度が著しく低下するので、樹脂量は 0.1 g とし、初期金属濃度も低濃度にして測定を行った。

カラム型吸着実験の方法としては、直径 1 cm、高さ 15 cm のガラス製カラムに、高さ 10 cm まで樹脂を充填し、これに吸着用供試液を一定の空間速度^{c)} (以下 SV と略する) で通液して測定を行った。

2.3 溶離実験

バッチ型溶離実験の方法としては、 $\text{Au}(\text{TU})_2^+$, $\text{FeSO}_4(\text{TU})^+$, $\text{Cu}(\text{TU})_4^{2+}$ および $\text{Zn}(\text{TU})_2^{2+}$ の各金属チオ尿素錯体の 50 ppm をあらかじめ完全に吸着させた樹脂 (Amberlite 200C) 1 g をエレンマイヤーフラスコに採取し、これに溶離用溶液 (HCl , HNO_3 , NH_4NO_3 など) を 40 ml 添加して室温で 1 hr 振盪し、濾別したのち濾液中の Au およびその他の金属イオン濃度を原子吸光法により測定して溶離率を求めた。なお、溶離率は溶離液中の各金属イオン濃度が 50 ppm の場合を 100% として算出した。

カラム型溶離実験の方法としては、前記のガラス製カラムを用いて高さ 10 cm まで樹脂 (Amberlite 200C) を充填し、これに H_2SO_4 0.02 N, TU 濃度 $1.5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, $\text{Au}(\text{TU})_2^+$ 5 ppm, $\text{FeSO}_4(\text{TU})^+$ 500 ppm, $\text{Cu}(\text{TU})_4^{2+}$ 50 ppm, $\text{Zn}(\text{TU})_2^{2+}$ 50 ppm

- a) $\text{Au}(\text{TU})_2^+ : \log \beta_{\text{Au}} = 21.96$, $\text{Cu}(\text{TU})_4^{2+} : \log \beta_{\text{Cu}} = 15.4$,
 $\text{Zn}(\text{TU})_2^{2+} : \log \beta_{\text{Zn}} = 1.77$, $\text{FeSO}_4(\text{TU})^+ : \log \beta_{\text{Fe}} = 6.64$,
 ただし、 β は全生成定数。
 b) チオ尿素 ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) を TU (thiourea) と略する。
 c) SV (space velocity) = 通液量 ($\text{dm}^3 \cdot \text{hr}^{-1}$) / 樹脂体積 (dm^3)

を含む供試液 (pH 1.65～1.75) を、SV=110、通液量 $75 \text{ dm}^3/\text{dm}^3$ -Resin の一定条件で通液して吸着処理を行った。上記の供試液の濃度および組成は、以前にインドネシア産金鉱石を用いて硫酸酸性チオ尿素による浸出実験から得られた結果を基にして決定した¹⁵⁾。吸着処理後の樹脂上には、Au 2.9 mg, Fe 284.5 mg, Cu 29.2 mg, Zn 27.5 mg が吸着していた。この吸着処理した樹脂に溶離液を SV=110 で通液し、漏洩液を 25 ml あるいは 50 ml ずつ連続的に採取して分析を行い溶離率を求めた。

3. 実験結果

3.1 吸着実験の結果

3.1.1 バッチ型吸着実験の結果 まず、各種の強酸性陽イオン交換樹脂に対する $\text{Au}(\text{TU})_2^+$ の吸着性についての検討を行った。本実験においては、樹脂量は 1 g、振盪時間 1 hr と一定条件の下に測定を行った。

図 2 はゲル型樹脂に対する $\text{Au}(\text{TU})_2^+$ の吸着率に及ぼす TU 濃度の影響について検討した結果を示している。この場合の供試液の組成は、 H_2SO_4 0.02 N, Fe^{3+} 濃度 $0.5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ と一定である。図 2 に示されているように、いずれのイオン交換樹脂についても TU の広い濃度範囲において $\text{Au}(\text{TU})_2^+$ の吸着率は 90% 以上であり、供試液中の TU 濃度は $\text{Au}(\text{TU})_2^+$ の吸着率に影響を及ぼさないことが認められた。

図 3 は MR 型樹脂を用いた場合について、 Fe^{3+} 濃度 $0.5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, TU 濃度 $1 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ の供試液を用いて、 $\text{Au}(\text{TU})_2^+$ の吸着率に及ぼす pH の影響について検討した結果を示している。図 3 に示されているように、いずれの MR 型樹脂についても pH 1.2 以上において、 $\text{Au}(\text{TU})_2^+$ 吸着率は 98% 以上を示し、MR 型樹脂は $\text{Au}(\text{TU})_2^+$ に対して良好な吸着特性を有していることが確かめられた。この場合、pH 2.0 以上になると $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の赤褐色沈殿の生成が認められるが、 $\text{Au}(\text{TU})_2^+$ の吸着には悪影響がないようである。

図 4 は MR 型樹脂の $\text{Au}(\text{TU})_2^+$ の吸着率に及ぼす Fe^{3+} 濃度の影響を示す。なお、供試液組成は、 H_2SO_4 0.02 N, TU 濃度 $1 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, pH 1.70～1.85 と一定である。図 4 には MR 型樹脂に対する $\text{FeSO}_4(\text{TU})^+$ の吸着率も併せて示す。図 4 に示されているように、 Fe^{3+} 濃度が $1.5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以上になると、 $\text{Au}(\text{TU})_2^+$ の吸着率

Fig. 2 Effect of thiourea concentration on adsorption of $\text{Au}(\text{TU})_2^+$ with gel type resins.

Fig. 3 Effect of pH on adsorption of $\text{Au}(\text{TU})_2^+$ with MR type resins.

Fig. 4 Effect of ferric ion as an oxidizing agent on adsorption of $\text{Au}(\text{TU})_2^+$ with MR type resins.

は若干低下する傾向を示す。一方、供試液中の Fe^{3+} 濃度が増加すると $\text{FeSO}_4(\text{TU})^+$ の吸着率は著しく低下することが認められる。以上の測定結果から、酸化剤として用いている Fe^{3+} は $\text{Au}(\text{TU})_2^+$ のMR型樹脂への吸着に対して、顕著な悪影響を示さないことが確かめられた。

3・1・2 カラム型吸着実験結果 本節においては、ガラス製ミニカラムに高さ10cmまで膨潤させたAmberlite 200Cを充填し、供試液を一定のSVで通液し、通液量を種々変化して各金属チオ尿素錯体の漏洩率を測定した。

図5および図6は、 $\text{Au}(\text{TU})_2^+$ 50 ppm, $\text{FeSO}_4(\text{TU})^+$ 500 ppm, H_2SO_4 0.02 N, TU濃度 $1.0 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, pH 1.65~1.75の供試液を種々SVでカラムに通液して測定した結果を示している。図5に示されているように、 $\text{Au}(\text{TU})_2^+$ はSVが高くなるに従って各通液量における漏洩率が高くなる。すなわち、SVが87までは通液量 $75 \text{ dm}^3/\text{dm}^3\text{-R}$ から漏洩が始まるが、SVが100になると通液量 $25 \text{ dm}^3/\text{dm}^3\text{-R}$ から漏洩が始まる。しかしながら、 $\text{Au}(\text{TU})_2^+$ の場合にはSVを高くしても本実験を行った範囲内のいずれの通液量

Fig. 5 Effect of space velocity on leakage of $\text{Au}(\text{TU})_2^+$ with H_2SO_4 as an eluent.

Fig. 6 Effect of space velocity on leakage of $\text{FeSO}_4(\text{TU})^+$ with H_2SO_4 as an eluent.

Fig. 7 Effect of flow rate on leakage of metal thiourea complexes with H_2SO_4 as an eluent.

においても漏洩率は100%にはならず、 $\text{Au}(\text{TU})_2^+$ の吸着は進行していることが認められる。一方、図6に示されているように、 $\text{FeSO}_4(\text{TU})^+$ の場合にはSVと漏洩が始まる通液量との関係は $\text{Au}(\text{TU})_2^+$ の場合と同様である。しかしながら、SV=32の場合には通液量 $200 \text{ dm}^3/\text{dm}^3\text{-R}$ において、またSVが65以上においては通液量 $150 \text{ dm}^3/\text{dm}^3\text{-R}$ において漏洩率は100%になることが認められる。

さらに、SV=110と一定にして、4種の金属成分を含む供試液を用いてカラム型吸着実験を行った結果を図7に示す。この場合、 H_2SO_4 0.02 N, TU濃度 $1.0 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, pH 1.65~1.75と一定条件の下に、 $\text{Au}(\text{TU})_2^+$ 5 ppm, $\text{FeSO}_4(\text{TU})^+$ 500 ppm, $\text{Cu}(\text{TU})_2^+$ 50 ppm, $\text{Zn}(\text{TU})_2^+$ 50 ppmを含む供試液を通液した。図7に示されているように、4成分ともに通液量 $50 \text{ dm}^3/\text{dm}^3\text{-R}$ 付近から漏洩が始まり、FeおよびZnの漏洩はとくに速く、ついでAu, Cuの順であることが認められる。以上の結果から、硫酸酸性チオ尿素によるAu浸出液からイオン交換樹脂による吸着処理によってAuと他の共存金属イオンを分離することは困難であることが認められる。

3・2 溶離実験の結果

吸着剤として陽イオン交換樹脂を用いる場合、溶離液としてはHClあるいはNaOHなどの強酸とか強塩基溶液を用いることが多く、それぞれ下式のような反応によって溶離される。

ここで、Rは陽イオン交換基を含むイオン交換樹脂自体、Mは金属イオンを示す。

陽イオン交換樹脂に吸着した $\text{Au}(\text{TU})_2^+$ は陽イオンであるため、溶離用溶液としては同様なものが考えられるが、実際の浸出液から $\text{Au}(\text{TU})_2^+$ を吸着した樹脂には共存するチオ尿素錯陽イオンである $\text{FeSO}_4(\text{TU})^+$, $\text{Cu}(\text{TU})_2^+$, $\text{Zn}(\text{TU})_2^+$ も共吸着しており、溶離の段階で最適の溶液を選択する必要がある。本研究においては、数種の溶離液を用いて溶離実験を行い、 $\text{Au}(\text{TU})_2^+$ を他の金属チオ尿素錯イオンと分離し、選択的に溶離・濃縮するための最適条件について検討することを試みた。

3・2・1 バッチ型溶離実験の結果

吸着処理を行った硫酸酸性陽イオン交換樹脂Amberlite 200C(MR型)を用いて、まずHCl溶液による溶離実験を行った。測定の結果を図8に示す。図8に示されているように、HCl濃度が1Nの場合には $\text{Zn}(\text{TU})_2^+$ はほぼ100%, $\text{FeSO}_4(\text{TU})^+$ は87%を示し良好に溶離されるが、 $\text{Cu}(\text{TU})_2^+$ は約50%程度の溶離率である。一方、 $\text{Au}(\text{TU})_2^+$ は10%程度しか溶離されない。このことから、1N程度のHCl溶液によっては $\text{Au}(\text{TU})_2^+$ はあまり溶離されないこと

Fig. 8 Effect of hydrochloric acid on elution of metal thiourea complexes.

Fig. 9 Effect of nitric acid on elution of metal thiourea complexes.

が認められる。本実験の結果から、HClを溶離液として用いた場合には、溶離のしやすい順序は $Zn > Fe > Cu > Au$ であることが確かめられた。

HNO₃を溶離液として用いた場合の測定の結果は図9に示す。図に示されているように、FeSO₄(TU)⁺とZn(TU)₂²⁺についてはHClの場合と同じようにHNO₃濃度の増加とともに溶離率も顕著に増加する傾向を示し、HNO₃濃度が2 Nにおいてこれらの金属チオ尿素錯イオンはほぼ100%溶離することが認められる。一方、Au(TU)₂⁺とCu(TU)₄²⁺の溶離率は低い値を示しており、とくにCu(TU)₄²⁺の場合はHClの場合よりも溶離率は著しく低下することが認められる。

以上の結果から、HClあるいはHNO₃を溶離液として用いた場合には、いずれの金属チオ尿素錯体についても溶離率の傾向はほぼ同様であり、これらの金属チオ尿素錯体の溶離は単にH⁺濃度

Fig. 10 Effect of using hydrogen peroxide along with nitric acid on elution of metal thiourea complexes.

Fig. 11 Effect of ammonium nitrate on elution of metal thiourea complexes.

にのみ依存することが分る。

つぎに、HNO₃濃度を1 Nと一定にして、H₂O₂を併用した場合について溶離実験を行った。測定の結果は図10に示すようである。図9に示されているHNO₃のみの場合と比較すると、Cu(TU)₄²⁺の溶離率が著しく高くなることが認められる。一方、FeSO₄(TU)⁺はH₂O₂を併用すると逆に溶離が抑制される。Zn(TU)₂²⁺はH₂O₂の添加濃度に無関係にほぼ86%程度の溶離率を示している。一方、Au(TU)₂⁺はH₂O₂を添加すると溶離はほぼ完全に抑制されて溶離率は1~2%程度である。

図11はNH₄NO₃を溶離液とした場合の測定の結果を示している。本実験においては、NH₄NO₃添加濃度の増加とともにpHは若干上昇し、pH範囲は4.31~6.68であった。図11に示されているように、FeSO₄(TU)⁺およびZn(TU)₂²⁺についてはHNO₃のみの場合と同じような傾向を示しており、NH₄NO₃によりFeSO₄(TU)⁺とZn(TU)₂²⁺は容易に溶離されるが、Cu(TU)₄²⁺とAu(TU)₂⁺はNH₄NO₃によりほとんど溶離されないことが認められる。

図12にNa塩のNa₂S₂O₃を溶離液として用いた場合の測定の結果を示す。図に示されているように、きわめて低い濃度のNa₂S₂O₃によりAu(TU)₂⁺とCu(TU)₄²⁺は100%溶離される。これは下式の反応によりAuの配位子がTUからS₂O₃²⁻に置きかわることにより、陽イオンから陰イオンに変化するために、樹脂の陰イオン交換基R-SO₃⁻と反発することにより溶離される。

この配位子交換反応そのものは錯体の全生成反応定数 $\log \beta$ が、Au(TU)₂⁺の場合には21.95であるのに対し、AuS₂O₃⁻が26と大きいことによるものである。同様に、Cu²⁺およびZn²⁺のS₂O₃²⁻との錯形成反応の $\log \beta$ はそれぞれ $\log \beta_3 = 13.77$ 、および $\log \beta_2 =$

Fig. 12 Effect of sodium thiosulphate on elution of metal thiourea complexes.

Fig. 13 Effect of eluate volume on elution of metal thiourea complexes with nitric acid and hydrogen peroxide.

2.04, $\log \beta_3 = 1.70$, $\log \beta_4 = 3.33$ である¹⁶⁾。 β の添字は配位数を示している。 $S_2O_3^{2-}$ 錯体の全生成反応定数は $\beta_{Au} > \beta_{Cu} > \beta_{Zn} > \beta_{Fe}$ の順に小さくなる。従って、本実験の結果からも明らかに、 β の大きさの順序がそのまま溶離し易さの順になっていることが認められる。

$S_2O_3^{2-}$ を用いて溶離する際には、下式の反応のように H^+ の存在下では直ちに亜硫酸とイオウに変化するために、Auを他の金属と分離するのに強酸を用いるプロセスは不利である。

3・2・2 カラム型溶離実験の結果 前節のバッチ型による基礎実験の結果から、Auと他の金属とを分離するためには、まず $HNO_3 + H_2O_2$ 溶液でCuを溶離し、次に NH_4NO_3 溶液でFeおよびZnを溶離して、最後に $Na_2S_2O_3$ でAuを溶離するプロセスが考えられる。

まず、CuおよびZnを溶離するために、 $HNO_3 + H_2O_2$ の混合溶液を用いて、SV=110と一定条件の下で通液量を種々変化して溶離実験を行った。測定の結果を図13に示す。図に示されているように、通液開始直後からCuおよびZnが溶離され、通液量が300 cm³以上においてCu、Znともに95%以上溶離される。Feも通液量が増加するに従い溶離されてくるが、通液量400 cm³において約45%溶離される。一方、 $HNO_3 + H_2O_2$ の混合溶液を用いた場合にはAuはほとんど溶離されないが、通液量が増加してくると若干溶離が進行する傾向を示す。従って、Auの溶離率が10%を越えないようにするために、通液量300 cm³付近で止めておくことが必要である。この溶離の段階をStage Iとする。

Stage Iの通液を300 cm³で打ち切り、続いて0.5 Mの NH_4NO_3 溶液を通液して溶離実験を行った。測定の結果は図14に示すようである。図14において、縦軸の溶離率はStage Iから引続いての

Fig. 14 Effect of eluate volume on elution of metal thiourea complexes with ammonium nitrate.

Fig. 15 Effect of eluate volume on elution of metal thiourea complexes with thiosulphate.

積算値で示されている。図に示されているように、CuおよびZnは通液量300 cm³でほぼ100%溶離される。Feの場合は初期吸着量が多いために、45%程度の一定の溶離率を示しているが、確実に溶離されている。一方、Auはこの段階ではほとんど溶離されないで、800 cm³の通液量でも9%程度である。従って、通液量を800 cm³で打ち切り、つぎのStage IIIの溶離に移行した。

すなわち、引き続いて0.05 M- $Na_2S_2O_3$ 溶液を通液して溶離実験を行った。結果を図15に示す。図において縦軸の溶離率はStage IおよびStage IIから引続いての積算値である。このStage IIIの場合においては、CuおよびZnはStage IIですでにほぼ100%溶離されているので、通液した溶液中のCuおよびZnの濃度は0.1 ppm以下であった。Stage IIIの溶離実験では、最初の採取溶液25 ml中の各金属の濃度比はAu:Fe:Cu:Zn=7.8:0.91:0:0 ppmであった。初期金属イオン濃度がAu:Fe:Cu:Zn=5:500:50:50 ppmであったことを考えると、Auは他の金属と十分に分離されることが確かめられた。

以上本実験の結果から、3段階の溶離を行うことによりそれぞれの金属が分離され、最終的にAuを濃縮・回収できることが明らかとなった。

4. 結 言

本研究においては、チオ尿素法による金の擬似浸出液から、強酸性陽イオン交換樹脂によるAuの吸着実験、およびAuを吸着したイオン交換樹脂からのAuの溶離実験を行い、Auの濃縮・回収についての検討を行った。得られた結果を要約すると下記のようなものである。

1) 各種陽イオン交換樹脂に対するAu(TU)₂⁺の吸着性についてバッチ型吸着実験を行った結果、硫酸酸性チオ尿素金浸出液からのAuの吸着には強酸性陽イオン交換樹脂が適しており、pH1.2～2.0の範囲で吸着処理を行えばAuは完全に吸着することが認められた。さらに、浸出液中に共存するチオ尿素およびFe³⁺の影響についても検討した結果、用いたいずれの強酸性陽イオン交換樹脂に対するAuの吸着にもチオ尿素は影響を与えない。また、Fe³⁺も1.0 g・dm⁻³までの低濃度においてはAuの吸着にはほとんど影響のないことが確認された。

カラム型吸着実験により空間速度が漏洩率に及ぼす影響について検討した結果、吸着操作のみでAuを他の金属と分離することは困難であることが認められた。

2) 数種の溶離溶液を用いてバッチ型溶離実験を行った結果、 HNO_3 (1N) + H_2O_2 (1wt%) 溶液でCuを溶離し、ついで NH_4NO_3 (0.5 M) 溶液によりFeおよびZnを溶離して、その後 $Na_2S_2O_3$ (0.05 M) 溶液でAuを溶離して、Auを濃縮・回収できることを確

認した。

3) バッチ型溶離実験の結果を基礎にして、カラムを用いた溶離実験によりAuの濃縮・分離について検討した。その結果、Au 2.9mg, Fe 284.5mg, Cu 29.2mg, Zn 27.5mg を吸着している Amberlite 200C に対して、Stage I における溶離液として HNO_3 (1N) + H_2O_2 (1wt%), Stage II で NH_4NO_3 (0.05M), Stage III で $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.05M) を順次通液することにより、Stage I および Stage II で Cu および Zn はほぼ 100% 溶離される。この段階で Au は 10% 程度溶離される。Stage III で Au が溶離される。従って、3 段階の溶離を行うことにより、それぞれの金属が分離され、最終的に Au の濃縮・回収が可能であることが確認された。

参 考 文 献

- 1) Plaksin, I. N. and Kozhukhova, M. A.: *Compt. Rend. Acad. Sci. USSR*, Vol. 31, 671~674, (1941); C. A. 35, 561
- 2) Groenewald, T.: *Hydrometallurgy*, Vol. 1, 277~290, (1976)
- 3) Groenewald, T.: *J. S. Afr. Inst. Min. Met.*, 77 [11], 217~223, (1977)
- 4) Chen, C. K., Lung, T. N. and Wan, C. C.: *Hydrometallurgy*, Vol. 5, 207~212, (1980)
- 5) Plaksin, I. N. and Kozhukhova, M. A.: *Tsvetn. Metal.*,

- Vol. 33, 107~119, (1960); C. A. 57, 10,888e
- 6) Tataru, S.: *Rev. Roum. Chim.*, 13 [7], 891~897, (1968)
- 7) Braun, T. and Farag, A. B.: *Anal. Chim. Acta*, 66 [3], 419~426, (1973); C. A. 79, 152,512 n
- 8) Chityan, G. S.: *Arm. Khim. Zh.*, 29 [3], 225~229, (1976); C. A. 85, 167,326 c
- 9) Chernyak, A. S., Bobrova, A. S. and Skobeer, I. K.: *Anal. Technol. Bogorod. Metal.*, 358~363, (1977); C. A. 77, 104,237 p
- 10) Chityan, G. S. and Babayan, G. G.: *Mater.-Vses. Mezhuuz. Konf. Ozone*, 2nd, 17~18, (1977); C. A. 89, 150,099r
- 11) 後藤佐吉・小川 修・朝倉岩三・中村成子: *日本鉱業会誌*, 101 [1164], 75~79, (1985)
- 12) 若松貴英・中廣吉孝・川口卓也・Suryadi Ardiwilaga・芝田隼次・佐野 誠・西村山治: *資源処理技術*, 34 [2], 113~118, (1987)
- 13) 川口卓也・中廣吉孝・若松貴英・El Salmawy, M., 堀尾裕磨・Suryadi Ardiwilaga: 昭和 63 年度 日本鉱業会春季大会研究・業績発表講演会講演要旨集, 13~14
- 14) 北条舒正編: *キレート樹脂・イオン交換樹脂*, 講談社, 149~152, (1981)
- 15) 12) と同じ
- 16) Hogfeldt, E.: *Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Part A: Inorganic Ligands*, IUPAC Chemical Data Series, [21], (1982)

資料お預けいたします

Proceedings of

The First International Symposium on East Asian Recycling Technology (EARTH '91)

東アジア資源リサイクルシンポジウム論文集

CONTENTS

- The Social System and Resource Recycling.
T. Harada
- Waste Reduction and Resources Recovery from
Municipal Solid Waste.
M. Tanaka
- On the Recycling of Water, Recovery and Utilization of
Scrap Powders of Dimension Stone Cutting Industry.
S.B. Wen and H.S. Liu
- Scrap Tire Recycling in Taiwan.
C.C. Yang
- Investigation on Production of Alkaline Chromic Sulfate
and Albumen Powder for Animal Feed from Wasted Leather.
W.X. Liu
- Future Perspectives on Resources Recycling.
S. Mizuno
- A Study on the Utilization of Electronic Slag from
Steel Mill.
K.S. Doh and K.W. Lee
- A Recycling Process of Steel Plant Dust in Korea.
Y.K. Hwang, S.H. Lee, Y.H. Kim and S.Y. Lee
- Smelting and Reduction of Stainless Steel Dust by Means
of Plasma Technology.
H.K. Shin, I.K. Suh and S.M. Moon
- Present and Future View of Recycling Industry.
E.D. Kim
- The Recovery of CSC Sludges.
T.H. Hung and Y.F. Chiu
- Recycling of Automobile Scraps.
Y. Nakahiro
- Iron and Steel Recycling in Japan.
R. Nishida and M. Tokuda

Mineral Processing Technological Aspects of Resources Recycling.

Y. Okano

Current Status of Taiwan Scrap Recycling.

Y.S. Lin, T.C. Cheau and T.B. Onlin

Progress of Comprehensive Recovery of Scattered Metals from Industrial By-Product in China.

L.Z. Zhou and J.Y. Zou

Study and Application on the Selective Electrolytic Dissolution Method for the Recovery of Cemented Carbide Scrap.

J.R. Wang and W.M. Lu

Economic Evaluation of Recycling Schemes.

K. Ueta

New Metallurgical Process to Treat Waste Storage Batteries.

P.H. Jiang, B.Z. Zhao and Y.H. Zhang

Recovery of Copper from α -Etchant Solution.

C.W. Won

Recovery of Copper and Nickel from the Scrap Electroplated ABS Plastics.

M.S. Tsai and B.J. Chen

Waste Plus Waste Process to Recovery Silver from Spent Photographic Solutions and X-Ray Films.

P.H. Lee, T.B. Onlin and J.S. Jean

A Study on the Recycling of Silver and Regeneration of Colour Bleach-Fix Solution.

S.X. Yu and C.L. Zhou

Recycling of Water Resources.

Y. Kato

A Study on the Recovery of Lithium and Boron from Seawater by the Ion Exchange Method.

H.K. Park, J.S. Kim, H.S. Yu and K.I. Rhee

Application of Flotation to Resources Recycling.

I. Matsuoka and F. Gu

Advanced Recycling of Rare Metals.

N. Sato

< A 4 判・144 頁・定価 5,000 円 (消費税・送料込) >

……お申込みは本会へ……