ZnS 溶解の分極特性*

国枝義彦** 沢本八衛** 沖 猛雄***

Yoshihiko Kunieda, Hachie Sawamoto and Takeo Oki: Polarization Characteristics on Dissolution of ZnS. The dissolution reaction of ZnS in the aqueous solution of sulfuric acid was separated into the following types; the H_2S evolution type, the SO_4^{2-} production type and the S^0 production type. The third type, a useful reaction for hydrometallurgy, was accelerated by the addition of CuS to ZnS. In this experiment, the outer polarization curves of various electrodes and the inner polarization curves on dissolution of ZnS were measured to clarify its reaction mechanism. The experimental results obtained are as follows:

(1) The dissolution of ZnS was dependent upon the potential of the specimen and occurred anodically.

(2) The better the contact of mixture ZnS and CuS, etc. and the lower pH of the region in which H_2S did not evolve, the larger became this dissolution current.

(3) At the area contacted with CuS, PbO_2 and graphite added, ZnS was dissolved by the anodic reaction, $ZnS = Zn^{2+} + S^0 + 2e$. As the cathodic reaction, the reduction of the dissolved oxygen, $2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e = H_2O$, occurred on the other area of their surface. In the case of CuS and graphite additions, the dissolution reaction of ZnS was considered as the anode control reaction, and in the case of PbO_2 addition, the mixed control.

(Received February 6, 1971)

I. 緒 言

酸性溶液中における ZnS 溶解反応は H_2S 発生型, SO_4^{2-} 生成型, S^0 生成型に主に分けられる。 S^0 生成反応は単体イオウの利用価値が高く湿式冶金の分野では重要でかつ有効な反応である。ZnS に CuS, PbO_2 , グラファイトを混合

して酸性溶液中において浸出した時, pH が高く, 接触がよく溶存酸素が十分な条件で単体イオウ生成反応が主な反応であることがわかり, Fig.1 に示された ZnS の湿式酸化溶解反応機構のモデルが考えられた⁽¹⁾。

ZnS より電位が高くかつ導電性を具えた CuS, PbO_2 , グラファイトを添加すると ZnS はそれらと接した面で

の溶解反応が起こり, カソード反応として溶存酸素の還元反応が起こると思われる⁽¹⁾⁽²⁾。そこで本実験においては, このガルバニックな反応機構を解明する一環として, ZnS-グラファイト, ZnS-CuS 混合電極の外部アノード分極曲線, 外部カソード分極曲線ならびに ZnS 溶解の内部分極曲線を測定し, 硫酸酸性溶液中における ZnS の酸化溶解反応機構について検討した。

II. 実験方法

試料電極の作成にあたり, ZnS に CuS やグラファイトをよく混合して, 赤外分光光度計の試料作成に用いられる錠剤成形機を使用し, これらの混合物をこれにつめ, 約 8 トンのプレスをかけ錠剤状に圧縮成形した。

この試料の密度を Table 1 に示す。この試料を導電性ペイントで導線と連結し, その周囲をエポキシ系樹脂で固め, これを電極とした⁽¹⁾。

Fig.1 Model illustration of the reaction mechanism of oxidizing dissolution for ZnS

** 鈴鹿工業高等専門学校金属工学科(Department of Metallurgy, Suzuka College of Technology, Suzuka)

*** 名古屋大学工学部金属学科(Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya)

* 1970年10月本会 尼崎大会に発表; ZnS のエレクトロデックス(第2報)

(1) 国枝, 沢本, 沖: 金属学会誌, **35**(1971), 657.

(2) 久松, 増子: 電気化学, **31**(1963), 771.

Table 1 Density of electrode specimen

Electrode specimen	CuS	CuS (80 wt%) -ZnS	CuS (60 wt%) -ZnS	Graphite	Graphite (20 wt%) -ZnS
Density (g/cm ³)	4.02	3.58	3.26	2.04	2.41

外部アノード，カソード分極曲線の測定は定電位法(北斗電工製 PS-500 B ポテンショスタットを用いた)で行ない，電流値は電位設定後，1 分後の値を取り，電位は 50 mV 間隔で測定した。ZnS 溶解の内部分極曲線の測定は，溶液 100 cc 中 30 分間定電位電解を行ない，ポーログラフ法で亜鉛の定量分析を行ない，溶出量から電流値を求めた。

III. 実験結果および考察

1. 外部分極曲線

(1) グラファイト電極，ZnS-グラファイト混合電極

グラファイト電極および ZnS-グラファイト混合電極の外部アノード分極曲線を Fig. 2 に示す。図から明らかなように pH が低いほど電流はよく流れ，ZnS-グラファイト混合電極の方がグラファイト電極より，よく電流が流れる。

Fig. 2 Outer potentiodynamic anodic polarization curves of the graphite electrode and the ZnS-graphite mixture electrode in dilute H₂SO₄ solution

これは ZnS を加えたことにより，ZnS の溶出反応が低電位で進むため，よく電流が流れるものと思われる。

また，アノードにおける反応として，H₂S が全く観察されないこと，および本実験範囲では電解液の pH の変化がほとんどないことから，S° 生成反応が主たる反応と推定してもよい。またこのアノード反応は，イオン放電(式(1))した活性酸素(O)と反応して所定活量の酸素の発生電位以上で ZnS は次のように反応して行くとも考えてよい⁽³⁾。

(3) 沢本，沖：日鉱誌，81 (1965)，87。

総括反応としては，(1) + (2) + (3) + (4)

$$E = 0.174 + 0.0295 \log a_{\text{Zn}^{2+}}$$

ここで，Zn_□²⁺ および S_□²⁻ は ZnS 結晶中の Zn および S の空孔，() は残った結晶内の状態を示し，e および ⊕ は電子と正孔を示す。

または，

総括反応として，(1) + (6) + (7) + (8) + (9)

外部カソード分極曲線を Fig. 3 に示す。この図からグラファイト電極においては溶存酸素の還元反応：

$$E = 1.229 + 0.0295 \log a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{O}_2}^{1/2}$$

が起こり，電位をさらに低くカソーディックにすると水の電気分解によって H₂ 発生反応：

が起こる。

ZnS-グラファイト混合電極は，溶存酸素の還元反応(式(10))そして，H₂ 発生反応(式(11))および次のような H₂S 発生反応であると思われる。

Fig. 3 Outer potentiodynamic cathodic polarization curves of the graphite electrode and the ZnS-graphite mixture electrode in dilute H₂SO₄ solution

(2) CuS 電極，ZnS-CuS 混合電極

CuS 電極，CuS(80 wt%) - ZnS 混合電極および CuS(60 wt%) - ZnS 混合電極の外部アノード分極曲線を Fig. 4, 5 に示す。

Fig. 4 Outer potentiodynamic polarization curves of the CuS(80 wt%)-ZnS, CuS(60 wt%)-ZnS mixture electrode and the CuS electrode in dilute H_2SO_4 solution of pH=2.0

Fig. 5 Outer potentiodynamic anodic polarization curves of the CuS(80 wt%)-ZnS, CuS(60 wt%)-ZnS mixture electrode and the CuS electrode in dilute H_2SO_4 solution of pH=1.0

これらの図より CuS に ZnS を添加した混合電極の方が CuS 電極よりも電位に対して電流がよく流れる。混合電極の中でも、CuS(80 wt%)-ZnS 混合電極の方が、CuS(60 wt%)-ZnS 混合電極よりもよく電流が流れる。このことは前者の方が ZnS と CuS との接触が良いなどによりアノード反応面がより多くなったためと思われる。

また、この傾向はグラファイト電極上で ZnS-CuS 混合懸濁浸出して得られた外部アノード分極曲線とも一致した傾向を示している⁽⁴⁾。

これらの混合電極におけるアノード反応は式(1)～式(9)の反応式で、総括反応として

が主たる反応であると思われる。

CuS 電極の場合、CuS が ZnS と異なり本実験範囲内では pH-potential 図⁽¹⁾からも H_2S 発生反応は起こりにくく次のようなアノード反応が起こると考えられている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

(4) Y. Kunieda, H. Sawamoto and T. Oki: Memoirs of Suzuka College of Technology, 4(1970), 313.

総括反応として、(1) + (15) + (16) + (17)

$$E = 0.590 + 0.0295 \log a_{\text{Cu}^{2+}}$$

CuS 電極、CuS(80 wt%)-ZnS 混合電極および CuS(60 wt%)-ZnS 混合電極の外部カソード分極曲線を Fig. 6 に示す。

Fig. 6 Outer potentiodynamic cathodic polarization curves of the CuS(80 wt%)-ZnS, CuS(60 wt%)-ZnS mixture electrode and the CuS electrode in dilute H_2SO_4 solution of pH=2.0

CuS 電極は溶存酸素の還元反応(式(10))、 H_2 発生反応(式(11))および次のような H_2S 発生反応であると思われる。

ZnS-CuS 混合電極の場合は、溶存酸素の還元反応(式(10))、 H_2 発生反応(式(11))および H_2S 発生反応(式(14)、式(21))のカソード反応が起こると思われる。また、CuS(80 wt%)-ZnS 混合電極に比べ CuS(60 wt%)-ZnS 混合電極の方が、カソード電流はよく流れることを示している。このことは CuS(80 wt%)-ZnS 混合電極のカソード反応面が CuS(60 wt%)-ZnS 混合電極に比べ小さいことと思われる。

前述の CuS(80 wt%)-ZnS 混合電極の方が CuS(60 wt%)-ZnS 混合電極に比べてアノード反応面が大きいことは、この試料の反応面をカソード反応面とアノード反応面とに分けるとこのことは説明できる。しかし、この原因については CuS 粉末および ZnS 粉末を混合してプレスしたことによる各々の接触性、粉末の配列の問題、各々の粉末

(5) T. Oki and Y. Kunieda: Memoirs of the Faculty of Engineering, Nagoya University, 22(1970), 146.

(6) 沖, 加藤: 金属学会 1970 年秋期大会概要集。

の半導体としての諸性質などの複雑な諸因子による複雑な結果ではないかと思われるので、今後このことについては研究をつづけなければならない。

2. ZnS 溶解の内部分極曲線

(1) ZnS-グラファイト混合電極

Fig.7 に示された ZnS-グラファイト混合電極からの ZnS 溶解の内部分極曲線より明らかなように ZnS 溶解は、電位依存であり、且つアノードに起こることがわかる。また、pH は低い程溶出電流値は大きい。これらのことは Fig.2 の外部アノード分極曲線と同様な傾向を示す。

Fig.7 Inner polarization curves on dissolution of ZnS from ZnS-graphite mixture electrode in dilute sulfuric acid solution

また、グラファイト電極の自然電極電位 (120~330 mV) と ZnS-グラファイト混合電極の自然電極電位 (pH=1.0 のとき 115~230 mV, pH=2.0 のとき 105~200 mV) これは ZnS とグラファイトの混成電位を示すと思われる。この電位からグラファイトにおける溶存酸素の還元反応 (式(10)) のカソード分極曲線は、Fig.7 の斜線の領域にあると思われる。したがって、この混合電極からの ZnS 溶解反応はアノード支配であると推定される。

(2) ZnS-CuS 混合電極

CuS(80 wt%)-ZnS, CuS(60 wt%)-ZnS 混合電極からの

Fig.8 Inner polarization curves on dissolution of ZnS from the CuS(80 wt%)-ZnS and CuS(60 wt%)-ZnS mixture electrode in dilute H_2SO_4 solution of pH=2.0

Fig.9 Inner polarization curves on dissolution of ZnS from the CuS(80 wt%)-ZnS and CuS(60 wt%)-ZnS mixture electrode in dilute H_2SO_4 solution of pH=1.0

ZnS 溶解の内部分極曲線を pH=2.0, 1.0 について Fig.8, 9 に示した。これらの図からも ZnS 溶解は電位依存であり、アノードに溶解することが明らかである。

これらの電極の内部分極曲線の傾向は、Fig.4, 5 の外部アノード分極曲線と同様な傾向を示し、CuS(80 wt%)-ZnS 混合電極の方がより溶出電流は大きい。

CuS 電極の自然電極電位 (pH=1.0 のとき 275~280 mV, pH=2.0 のとき 260~269 mV) と CuS(80 wt%)-ZnS 混合電極の自然電極電位 (pH=1.0 のとき 130~183 mV, pH=2.0 のとき 130~175 mV) および CuS(60 wt%)-ZnS 混合電極の自然電位 (pH=1.0 のとき 110~210 mV, pH=2.0 のとき 110~185 mV) これは CuS と ZnS の混成電位を示すと思われる。これらの電位より CuS における溶存酸素の還元反応 (式(10)) のカソード分極曲線は斜線に示される領域にあると思われる。したがって、この混合電極からの ZnS 溶解反応もアノード支配であると推定される。

(3) ZnS-PbO₂ 混合電極

ZnS-PbO₂ 混合電極からの ZnS 溶解の内部分極曲線を Fig.10 に示す。この図からも明らかなように、ZnS 溶解は電位依存でありアノードに起こり、その溶出電流

Fig.10 Inner polarization curves on dissolution of ZnS from the ZnS-PbO₂ mixture electrode in dilute H_2SO_4 solution

は pH が低いほど大きい。

また, PbO₂ の自然電極電位および ZnS-PbO₂ 混合電極の自然電極電位 (pH=1.0 のとき 400~50 mV, pH=2.0 のとき 500~210 mV), この電位は ZnS と PbO₂ の混成電位を示すと思われる。これらの電位より PbO₂ における溶存酸素の還元反応式(10))のカソード分極曲線は Fig.10 の斜線の領域内にあると思われる。したがって, ZnS-PbO₂ 混合電極からの ZnS 溶解反応は混合支配であると推定される。

IV. 結 論

(1) ZnS 溶解は電位依存をうけアノードに溶解する。

(2) ZnS と CuS などの接触がよければよいほど H₂S が

発生しない pH 範囲内で, pH が低いほど ZnS 溶解電流は大きい。

(3) ZnS は添加した CuS, PbO₂, グラファイトと接した面で

のアノード的な溶解反応が起こり, カソード反応としては, それらの他の面で溶存酸素の還元反応

が起こる。

グラファイトや CuS を添加した場合, ZnS 溶解反応はアノード支配であり, PbO₂ を添加した場合は混合支配であると推定される。