ZnS 湿式酸化の二, 三の実験*

国枝義彦** 沢本八衛** 沖 猛雄***

Yoshihiko Kunieda, Hachie Sawamoto and Takeo Oki : Experiments of Hydrometallurgical Oxidation of ZnS. The development of the direct and selective leaching method of metal sulfide is one of the most important subjects in the field of hydrometallurgy of sulfide concentrates and complex sulfides (Kurokou), etc. This study was done to find a clue to make clear the hydrometallurgical oxidation mechanism of ZnS in the aqueous solution of sulfuric acid. The effect of additions of CuS and PbO₂, etc. to ZnS was discussed in terms of the stable potential, the spontaneous electrode potential and the results of the leaching experiment.

The experimental results obtained are as follows :

- (1) The main dissolution reaction of ZnS in the acid solution is a type of H₂S evolution.
- (2) The dissolution of ZnS is accelerated and the elemental sulfur is produced by the galvanic reciprocal reaction when CuS, PbO₂ or graphite is added to ZnS.
- (3) As these additive elements have a higher potential than ZnS and have good electric conductivity, the following reaction is partly or wholly incorporated in the dissolution of ZnS.

(Received January 20, 1971)

I. 緒 言

金属硫化鉱の選択的浸出法は硫化物精鉱、複雑硫化鉱(黒鉱)などの処理に際して重要な問題である。金属硫化鉱の酸性溶液中での浸出に影響を与える因子には、pH、温度、溶液中に浸出した化学種、他の金属硫化鉱などの固体粒子間の相互作用⁽¹⁾などが考えられるが、もっとも重要なものの一つとして電位(あるいは酸化度)がある。ZnSの酸性溶液中における溶解は、例えば Quets 等⁽²⁾によるマグネタイトの水素ガス還元⁽²⁾の化学式に示されるような固体物性化学的な表現様式で式を示すと、主に次の三つの溶解化学式によって示される。

** 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 6 月本会東海支部学術講演会に一部発表; ZnS のエレクトロデイクス (第 1 報)

(1) 増子, 久松: 日鉱誌, **83** (1967), 1153.

(2) Jean M. Quets, Milton E. Wadsworth and John R. Lewis : Trans. Met. Soc. AIME, **221** (1961), 1186.

ここで, { } は残った結晶中の状態を示し, $\text{Zn}^{\square}$ および $\text{S}^{\square}$ は ZnS 結晶中の Zn および S の空格子 (vacancy), また e および $\oplus$ は電子 (electron) と正孔 (electron hole) を表わす. ZnS 中の Zn は式 (1) に示されるようにアノードに溶出していく. ZnS 中の S が式 (2) に示されるようにカソードに溶解していく時, 式 (4) に示されるように ZnS は総括的には化学反応による H_2S 発生型反応によって溶解していく. ZnS 中の S が式 (5) に示されるように電気的中性で反応が進む時, ZnS は総括的にアノード的な反応で式 (6) の S^0 生成型反応で溶解していく.

また, ZnS 中の S が式 (7) で示されるようにアノードに反応する場合, ZnS は総括的に (8) 式のアノード的な溶解の反応で SO_4^{2-} 生成型で反応が進む. S^0 生成型反応は単体イオウの利用価値が高いため, 湿式冶金の立場ではこの反応型で溶解が進めば有効である. このため直接電解法⁽³⁾, 酸素加圧浸出法⁽⁴⁾⁽⁵⁾ などいろいろな研究^{(6)~(8)} が進められている. Fig. 1 に ZnS- H_2O 系の電位-pH 図, Fig. 2 に CuS- H_2O 系電位-pH 図, Fig. 3 は Fig. 1 に Fig. 2 を重ねた電位-pH 図⁽⁹⁾ を示す. この図から亜鉛・銅混合硫化物精鉱のうち亜鉛のみを溶出させ単体イオウを生成させる領域 (斜線部) に pH と電位を制御することにより選択的直接浸出が可能となる⁽¹⁰⁾.

本実験では ZnS の酸性溶液中への直接浸出処理に際しての CuS, PbO_2 , グラファイトなどの固体粒子間の相互作用による ZnS 湿式酸化反応機構を解明するための一段階として, 閃亜鉛鉱ならびに人工的に合成した CuS の安定電

Fig. 1 The potential-pH diagram of the ZnS- H_2O system at 25°C. $a_{\text{Cu}^{2+}} = 10^{-3}$, $a_{\text{H}_2\text{S}} = 10^{-3}$, $a_{\text{HSO}_4^-} = 1$, $a_{\text{SO}_4^{2-}} = 1$

Fig. 2 The potential-pH diagram of the CuS- H_2O system at 25°C. $a_{\text{Zn}^{2+}} = 10^{-3}$, $a_{\text{H}_2\text{S}} = 10^{-1}$, $a_{\text{HSO}_4^-} = 1$, $a_{\text{SO}_4^{2-}} = 1$

Fig. 3 The potential-pH diagram, which is made by putting Fig. 1 on Fig. 2

位の測定, 混合物電極の経時変化, ならびに ZnS に CuS, PbO_2 , グラファイトを混合して浸出した時の溶出亜鉛量, 生成単体イオウ量を測定した.

II. 実験方法

本実験で使用した各種電極を Fig. 4, 実験装置の概略を Fig. 5 に示す. CuS 作成⁽¹¹⁾にあたっては銅板とイオウを化学量論的に配合し, パイレックス管に入れこれを真空に引いて封じ, 450°C に保った炉に入れ, 60 時間以上かけて十分に生成させ, X 線同定法により CuS であることを確認したものを使用した. 電極 (a), (b) はこの CuS および閃亜鉛鉱の時に使い, PbO_2 は密着性があるため電極 (a), (b) は共に使用できないので電極 (c) を用いた. 電極 (c) は PbO_2 粉末を導線の部分まで液が浸透しないように充分長くかつ固くつめ, 電極 (b) と共に自然電極電位の経時変化の測定の際に使用した. 浸出実験は, ZnS 8 g と CuS, PbO_2 など 2 g をよく混合し硫酸酸性溶液 200 cc 中で 3 時間行なった.

亜鉛の定量分析は 1 N NH_4Cl 支持電解質を用いて, 銅と同時定量をポーログラフ法で行なった. 生成単体イオウ量もポーログラフ法⁽¹²⁾で行なった.

(11) J. E. Dutrizac, R. J. C. MacDonald and T. R. Ingraham: Trans. Met. Soc. AIME, **245** (1969), 955.

- (3) 沢本, 沖: 日鉱誌, **81** (1965), 87.
- (4) F. Exner, J. Gerlach und F. Pawlek: Erzmetall, **22** (1969), 219.
- (5) F. Habashi: Econ. Geol., **61** (1966), 587.
- (6) 久松, 増子: 電気化学, **31** (1963), 771.
- (7) 梅津, 戸沢, 佐々木: 日鉱誌, **83** (1967), 1016.
- (8) L. D. Locker and P. L. de Bruyn: J. Electrochem. Soc., **116** (1969), 1659.
- (9) W. M. Latimer: Oxidation Potential, 2nd. Ed., (1952),
- (10) 久松: 電気化学, **31** (1963), 530.

Fig. 4 Various electrodes
 ① Specimen (CuS, sphalerite)
 ② Conductive coating material
 ③ Epoxy resin
 ④ Glass tube
 ⑤ Conductive lead wire
 ⑥ Powder specimen
 ⑦ Filter cloth
 ⑧ Graphite electrode
 ⑨ Insulating tape

Fig. 5 Experimental apparatus
 ① Sample electrode
 ② Graphite
 ③ Nitrogen gas
 ④ Alkaline pyrogallol
 ⑤ Salt bridge
 ⑥ Reference electrode (S.C.E.)
 ⑦ Potentiometer, potentiostat, recorder

III. 実験結果および考察

1. 閃亜鉛鉱, CuS の安定電位

種々の亜鉛濃度に対して測定された安定な電位をプロットし外挿法によって $1 \text{ mol Zn}^{2+}/\text{L}$ の電位を求めた一例を Fig. 6 に示した。このようにして求めた電位を Table 1 に示した。Noddack⁽¹³⁾ 等による硫化物電位例から CuS (Cu^{2+}) 0.60 V , ZnS (Zn^{2+}) 0.50 V , また ZnS は導電性が悪くなかなか電位の測定は困難であり、従来の測定値もかなりのバラツキがある。Sato⁽¹⁴⁾ によって沈澱法から得られ

た ZnS の $\text{ZnS-H}_2\text{O}$ 系の酸化電位を求めた結果より、閃亜鉛鉱は次の反応の酸化還元電位を示すとしている。

$$Eh = 0.265 + 0.0295 \log (\text{Zn}^{2+}) \quad (10)$$

また, CuS は

$$Eh = 0.590 + 0.0295 \log (\text{Cu}^{2+}) \quad (12)$$

Table 1 に示された電位は上述の電位とほぼ一致している。

Fig. 6 Stable potential of zincblende in dilute H_2SO_4 solution of $\text{pH}=2.0$

Table 1 Stable potential of zincblende and cupric sulfide in dilute H_2SO_4 solution

Sample	ZnS (sphalerite)			CuS	
	1.0	2.0	4.0	1.0	2.0
Observation potential $V(\text{vs. SCE})$	0.03	0.061	0.020	0.292	0.364
Conversion potential $V(\text{vs. NHE})$	0.211	0.310	0.229	0.541	0.613

2. 自然電極電位の経時変化

PbO_2 , グラファイト, 閃亜鉛鉱と CuS の自然電極電位を Fig. 7 に示す。この図に示されるように各々の電位は, pH が低いほど若干電位は高い。pH=1.0 H_2SO_4 溶液中における混合物電極の自然電極電位の経時変化を Fig. 8 に示す。

ZnS をグラファイト電極の前に充填した時の電位は, グラファイトと閃亜鉛鉱との間の電位を示し, PbO_2 , グラファイトを添加した時も同様なことが示されている。

ZnS に CuS を混合した時は, ZnS, CuS, グラファイトの三者の混成電位を示していると思われる。したがって, 導電性ペイントを用いた時⁽¹⁵⁾もペイント自身の電位も考慮に入れなければならないと思われる。また, ZnS に CuS を混合した時は電位は下がっているし, 溶存酸素が存在す

(12) T. Oki and Y. Kunieda : Mem. Fac. Eng. Nagoya Univ., **22**, 1 (1970), 146.

(13) W. Noddack, K. Wraetzel und W. Herbst : Z. Elektrochem., **59** (1955), 752.

(14) M. Sato : Econ. Geol., **55** (1960), 1202.

(15) 新井 : 金属学会誌, **33** (1969), 1400.

る時、 Zn^{2+} イオンが存在するしないにかかわらず、 N_2 ガスで溶存酸素を追い出した時よりも低い電位を示している。これは ZnS 単独と ZnS と CuS を混合した時の反応が異なることを示している。

pH=2.0 における経時変化を Fig. 9 に示した。

Fig. 7 Chronological proceed of the spontaneous electrode potential in dilute H_2SO_4 solution

a : PbO_2 , b : graphite, c : CuS , d : sphalerite

Fig. 8 Chronological proceed of the spontaneous electrode potential in dilute H_2SO_4 solution of pH=1.0

a : PbO_2 (20 wt%) - ZnS , b : graphite (20 wt%) - ZnS , c₁ : CuS , c₂ : CuS (20 wt%) - ZnS , Zn^{2+} , c₃ : CuS (20 wt%) - ZnS , d : ZnS

Fig. 9 Chronological proceed of the spontaneous electrode potential in dilute H_2SO_4 solution of pH=2.0

a : PbO_2 (20 wt%) - ZnS , b : graphite (20 wt%) - ZnS , c₁ : CuS , c₂ : CuS (20 wt%) - ZnS , Zn^{2+} , c₃ : CuS (20 wt%) - ZnS , d₁ : ZnS , Zn^{2+} , d₂ : ZnS

各々の混合物電極電位は混成電位を示していると思われる。 ZnS に CuS を混合した時の電極電位は pH=1.0 の時と異なり、溶存酸素の存在する時の電位の方がそれを追いついた時の電位よりも高いことを示している。これは pH=1.0 と pH=2.0 の時の反応が異なるためと思われる。かかる実験結果より Fig. 10 に示すようなアノード分極曲線、カソード分極曲線のモデルを考える。曲線 1 で示されるように H_2S 発生反応が大きければ、 S^{2-} の活量が小さくなり電位は高くなる。曲線 2 は溶存酸素の還元反応の分極曲線、曲線 3 は溶存酸素のない時のカソード分極曲線、これは多分、水素発生反応の分極曲線である（水素と硫化物との反応は僅かである）。曲線 4 は ZnS 中の Zn が溶出してゆく時のアノード分極曲線である。したがって、自然電極電位の結果とこの図から、pH=1.0 のとき ZnS に CuS 混合した時、 H_2S 発生反応に S^0 生成反応が加わって起こると

Fig. 10 Model illustration of polarization curves

- ① $\text{ZnS} + 2e = \{\text{ZnS} + \text{S}^{2-} + 2e\} + \text{S}^{2-}$, $\text{S}^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{S}$, $E = E_0 - RT/2F \ln a_{\text{S}^{2-}}$
- ② $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{O}$
- ③ Polarization behaviour in solution deaerated with nitrogen gas (pH=2.0)
- ④ $\text{ZnS} = (\text{ZnS} + \text{Zn}^{2+} + 2e) + \text{Zn}^{2+} + 2e$

Fig. 11 Effect of pH on the potentiodynamic cathodic polarization behaviour of CuS artificially compounded in dilute H_2SO_4 solution

Table 2 Results of leaching of ZnS in H_2SO_4 solution as Zn was dissolved and S^0 was produced by the reactions :

pH	Additional reagent	Dissolution quantity of Zn^{2+} (mg)	Production quantity of S^0 (mg)	$i_{Zn^{2+}}$ (mA)	i_{S^0} (mA)	$i_{S^0}/i_{Zn^{2+}}$ (%)
0.45	ZnS	1240	0.00	169.3	0.0	0.0
	CuS	1860	520	254.2	144.9	57.0
	PbO ₂	1850	86.0	252.8	24.0	9.5
	Graphite	1630	39.0	222.8	10.9	4.9
1.00	ZnS	328	0.0	44.8	0.0	0.0
	CuS	437.5	136.8	59.8	38.1	63.7
	PbO ₂	335	67.2	45.8	18.7	40.9
	Graphite	330	9.4	45.1	2.6	5.8
2.00	ZnS	15.6	0.0	2.0	0.0	0.0
	CuS	146	72.5	20.0	20.1	100.5
	PbO ₂	118	58.0	16.1	16.1	100.2
	Graphite	22.0	7.5	3.0	2.1	69.4

Fig.12 Model for the reaction mechanism of ZnS oxidation

思われる。また、pH=2.0 のときは単体イオン生成反応が主たる反応であることを示している。また、このモデルから pH を高くし、溶存酸素の分圧を大きくすれば単体イオン生成反応を促進することになると思われる。

合成 CuS のカソード分極曲線を Fig.11 に示した。pH が低くなるほど溶存酸素の還元電位および H_2 発生電位は高くなっている。このこととモデル分極曲線を基にして、ZnS に CuS, PbO₂, グラファイトを混合して硫酸酸性溶液中で浸出実験を行なった結果を Table 2 に示す。これら原試料中に S^0 は含まれておらず、浸出液中に Cu は検出されなかった。ZnS 単独の場合、 S^0 は生成されないが、CuS, PbO₂, グラファイトを混合した場合、 S^0 が生成された。CuS 添加の場合、Zn 溶出量および S^0 生成量にもっとも強く作用していることがわかった。また、pH=1.0 の時に比

べ pH=2.0 の時の方が S^0 生成率が高い。このことは Fig. 10 のモデル分極曲線の妥当性を示している。ZnS 単独の場合は、 H_2S 発生反応である。添加物を混合して ZnS を浸出させた時の ZnS 酸化溶解反応機構を、久松、増子のモデル⁽⁶⁾を参考として Fig.12 に示したモデルで考えると次のようになる。ZnS より高い電位を示しかつ導電性を具えた CuS と接した面がアノードとなり、

(6) 式の ZnS 溶解反応がその所で起こり、この CuS の他の表面で溶存酸素の還元反応、

が起これと思われる。

IV. 結 論

(1) ZnS 単独では酸性溶液中での溶解反応は H_2S 発生反応が主たる反応である。

(2) CuS, PbO₂, グラファイトを添加して浸出した時、ガルバニックな相互作用により、ZnS 溶解は促進され、 S^0 生成反応が起こり、pH が高くなると H_2S 発生反応が少なくなり、漸次 S^0 生成反応が主反応となっていく。

(3) ZnS よりも高い電位を持ち、導電性を具えた固体粒子を添加すると、ZnS 溶解は次のような反応が部分的あるいは全体的に加わる。