

報告番号

※ 乙 第2047号

主論文の要旨

題名 硫化亜鉛の直接浸出に関する
電気化学的研究

氏名 国枝 義彦

主論文の要旨

報告番号

※甲第

号

氏名

国枝 義彦

硫化鋅を原料とする金属製錬において、近年亜硫酸ガスからの硫酸製造に経済的利点がなくなってきた。また、焙焼工程などから発生する廃ガスや煙灰処理などに問題があるため、湿式処理による製錬が期待され、硫化鋅の直接浸出法の開発が重要な課題となっている。

水溶液中での硫化亜鉛(ZnS)の溶解反応は、イオウについての電位-pH図から、硫化水素(H_2S)、単体イオウ(S^0)および硫酸イオン(SO_4^{2-})生成反応を考えればよい。 S^0 は他の生成物に比べ、貯蔵、輸送および利用が容易であることから、 S^0 生成による ZnS の浸出が期待され、 S^0 生成による溶解反応機構の解明が望まれている。浸出における溶解反応は固体-溶液間の不均一酸化還元反応であり、水溶液中のイオンと固体内の電子が関与する反応であるから電気化学的取り扱いや電気化学的測定は、溶解反応機構の解明や浸出反応をコントロールするための重要な手段となる。そこで本研究の第1部では ZnS の硫酸水溶液中への酸浸出について、電気化学的に検討した。

ZnS は電気伝導性が悪いため直接電極として使用できないため、従来電気化学的測定を非常に妨げてきた。しかし、各種導電性添加物(黒鉛、 CuS あるいは PbO_2)を ZnS と混合した混合物電極を使用して、自然電極電位や分極曲線を測定することによって、 ZnS の酸浸出における S^0 生成反応が、電気化学的取り扱いによる金属の腐食の場合と同様な局部電池反応機構によって起こることを明らかにした。すなわち、 ZnS は H_2S 発生反応で溶解し、発生した H_2S が CuS などの導電性添加物表面で電気化学的に S^0 に酸化され、 ZnS の溶解が進行する。 H_2S の S^0 への酸化は局部電池反応のアノード反応であ

主論文の要旨

報告番号

※甲第

号

氏名

国枝 義彦

り、これと対な反応は添加物表面に吸着した酸素の還元反応、あるいは PbO_2 の時は $PbO_2/PbSO_4$ の還元反応である。同様な事が Fe^{3+}/Fe^{2+} などについても言える。この総括的な S^0 生成反応による ZnS の溶解に CuS は有効な物質でもあり、銅・亜鉛混合硫化物精鉱からの亜鉛の選択的浸出が可能であることを示した。また、カソード反応の媒体である CuS あるいはカソード反応物質である酸素の供給増加は局部電池反応を増大させるため、 ZnS の総括的な S^0 生成反応を促進する。しかし、 pH が低いと ZnS に吸着した酸素は ZnS の H_2S 発生溶解反応を抑制する。ところがこの ZnS 表面上に吸着した酸素は光照射により脱離する。すなわち、 n 型の半導体と考えられる ZnS に Na ランプあるいは Hg ランプなどで光照射すると電子が価電子帯あるいは不純物準位から励起され、電子の励起で生じた正孔が ZnS 表面上の吸着酸素と結合することによって酸素が光脱離する。このことにより ZnS の H_2S 発生反応は光照射により促進されることが明らかになった。以上の事から、 S^0 を生成する ZnS の酸浸出は、溶存酸素の十分な存在と、局部電池反応のカソード反応の媒体（導電性の CuS や黒鉛粉末など）が十分に存在する状態で、 ZnS に電子-正孔対を生じるのに十分なエネルギーを持った光の照射光量を多くすることによって、よく促進される。しかし、酸化剤として吸着酸素を用いる酸浸出では反応速度を上げるために、オートクレーブの使用が必要となり、オートクレーブ使用による不便さが伴う。そこで酸化剤としての酸素を水溶液電解の陽極反応により付加する電解浸出法について第2部と第3部で検討した。

現行の亜鉛の焙焼-硫酸浸出による湿式電解において、アノード

主論文の要旨

報告番号

※甲第

号

氏名

国枝義彦

は有効に利用されていない。この電解におけるアノード反応を効果的に活用して硫化物精鉱を S° 生成反応で溶解しようとするのが硫化物の直接電解浸出法である。 ZnS を直接電極として用いるには電気伝導性が悪いため無理である。黒鉛粉末と ZnS とを混合し、プレス成形によって作成した混合物電極を陽極として用いると直接浸出に有効であった。そこで、この混合物電極からの ZnS の溶解反応および黒鉛の電極反応について界面インピーダンス法を用いて検討した。硫酸溶液中で黒鉛陽極表面には、電気化学的酸化により、ヒドロキシル基のようなグループ($C-OH$)あるいはキソンのようなグループ($C-O$)が形成されることがわかった。このような黒鉛粉末を ZnS と混合した混合物電極の硫酸溶液中での反応は、電極界面インピーダンス法から大別して、次の3つの電位領域、(1)電解水素による反応電位領域、(2)カルバニックな相互作用による溶解の電位領域、(3)水の放電により生成した電解活性酸素(黒鉛においては($C-OH$)あるいは($C-O$)としての酸素)との反応による溶解の電位領域、に大別される。この(2)と(3)の電位領域で電解すれば、 S° 生成型による ZnS の溶解を有効に行なうことができる。しかし、電極反応は溶出した亜鉛イオンの拡散によって支配されるため、反応速度をあまり大きくできないことも明らかとなった。そこで本来、浮選後の硫化亜鉛精鉱は、粉体として取り扱われているので、このままの状態を利用し、電解浸出を行なえば、これらの問題点をかなり解決できると考えられた。そこで、 ZnS を隔膜で分離したアノード室中にサスペンション(スラリー)状態の基で、不活性陽極により電解浸出させ、カソードに金属亜鉛を電解析出させるサスペンション電解浸出

主論文の要旨

| 報告番号 | ※甲第 号 | 氏名 | 国枝 義彦 |
|--|-------|----|-------|
| <p>法について第3部で検討した。</p> <p>混合物電極の主体をなしていた黒鉛粉末を、Ptなどの不溶性陽極でサスペンション・アノード電解すると黒鉛粒子は陽極と接触することにより、表面に(C-OH)あるいは(C-O)などの酸化物種を電気化学的に生成する。この時のサスペンション電位はこれらの酸化物種のレドックス電位であり、高電位を示しアノード電位に近づく。そしてこれと同時にZnSをサスペンション電解すると、局部電池反応により、ZnSの総括的なS⁰生成反応での溶解が起こることが明らかになった。しかし、この系では反応速度増大のために黒鉛粉末添加量の増加が必要となるが、これはアノードスライム量の増大となり不利である。そこでこの解決法としてFe³⁺/Fe²⁺のレドックス系を導入した。このレドックス系の導入により、ZnSの溶解で発生したH₂SがFe³⁺でS⁰に酸化され、総括的なS⁰生成反応でZnSは効率よく溶解し、陽極ではFe²⁺からFe³⁺への酸化反応が起こる。この時のPt陽極反応はFe³⁺/Fe²⁺の反応の電荷移動過程で律速されることを電極界面インピーダンス測定によって明らかにした。また、サスペンション電解における不溶性陽極材として、Pt陽極に換えてPbO₂(Pb)電極を用いると槽電圧はわずかに高くなるが、安価であり、有効にZnSの浸出ができることをインピーダンス測定から示した。そして、Fe³⁺/Fe²⁺レドックス系の導入は、溶液の不純化の問題はあるが、硫化亜鉛精鉱中にもともと鉄が含まれていることを考えれば同じこととなり、大きな問題ではなく、硫酸水溶液中でのZnSのサスペンション電解には、このFe³⁺/Fe²⁺の系の導入が最適であることを明らかにした。</p> <p>次に、鉄イオン添加による溶液の不純化を少しでも減少させるべ</p> | | | |

主論文の要旨

| | | | | |
|------|-----|---|----|-------|
| 報告番号 | ※甲第 | 号 | 氏名 | 国枝 義彦 |
|------|-----|---|----|-------|

く、中性付近の溶液であり、安価な食塩水溶液中でのサスペンション電解を行った。ZnSは H_2S 発生反応で溶解し、亜鉛イオンは塩化亜鉛錯イオンを形成し、 H_2S は陽極生成塩化物によって、主に S^0 に酸化され、陽極では見掛け上ZnSの S^0 生成による溶解反応が進行し、電流効率良くZnSの浸出ができることを示した。そして濃厚食塩水を用いることによる液抵抗の減少のため電力の節約ができることなどサスペンション電解法としてこの系が最も良いことを明らかにした。ところで上述までの浸出操作で生成した S^0 を浸出残渣から抽出回収する方法として、有機溶媒を使用せず、特別な高温処理を必要としない方法として硫化ナトリウム水溶液を用いる方法が有効であることを明らかにした。この方法はイオウを多硫化ナトリウムとして分離抽出し、この溶液を酸分解することによってイオウを回収する多硫化物法であり、抽出・回収とも高い効率で行なうことができる。最後に亜鉛製錬への直接浸出法の適用はまだ実用化されていないが、ZnSの電気化学的な検討から上述のサスペンション電解法と多硫化物水溶液系による S^0 抽出回収法とを組み合わせた直接浸出法は、経済的にもエネルギー的にも十分に可能性のある有効な方法であると考えられる。