

# 酸性溶液中における ZnS 溶解におよぼす光照射の影響について\*

国枝義彦\*\* 沢本八衛\*\* 沖 猛雄\*\*\*

Yoshihiko Kunieda, Hachie Sawamoto and Takeo Oki : Effects of Illumination on the Dissolution of ZnS in Dilute Acid Solution. Effects of the various factors such as pH, temperature, dissolved oxygen, potential (or oxidation) and the reciprocal reaction with the solid particles of another metal sulfide, on the leaching of sulfide have been investigated for the purpose of clarifying the dissolution behavior of sulfides in dilute acid solution. Generally, many sulfides possess properties of a compound semiconductor. The conspicuous changes in the electric special character of semiconductor under illumination are known. Therefore, it is considered that the influence of illumination in the case of leaching should not be disregarded. However, there are few reports about this. In this investigation, the experiments on the effects of illumination were carried out in order to elucidate the dissolution mechanism of ZnS in acid solution and the galvanic reciprocal reaction of the direct selective leaching of ZnS from ZnS-CuS mixture concentrates.

The experimental results obtained are as follows :

(1) In the case of ZnS alone, the ZnS dissolution of H<sub>2</sub>S-evolution type was accelerated by illumination and its amount of dissolution increased.

(2) The galvanic reciprocal reaction of ZnS-CuS mixture concentrates was accelerated by illumination in the dilute acid solution at pH 1. ZnS was leached in accord with the dissolution reaction,  $ZnS = Zn^{2+} + S^0 + 2e$ . This reaction was promoted with larger light energy.

(3) The ZnS dissolution of the H<sub>2</sub>S-evolution type from ZnS-CuS mixture concentrates was accelerated by illumination in the acid solution at lower pH such as -0.5.

(Received October 26, 1973)

## I. 緒 言

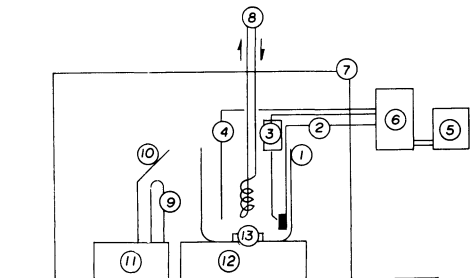
酸性溶液中における硫化物の溶解挙動の解明を目的として、浸出におよぼす種々の因子、pH、温度、溶存酸素、電位(あるいは酸化度)、他の金属硫化物などの固体粒子間の相互作用などについて検討を加えて来た<sup>(1)~(3)</sup>。

金属硫化物は一般的に化合物半導体としての性質を備えたものが多い。半導体の光照射による電気的特性の変化が著しいことは既知のことであり、したがって金属硫化物を酸性溶液中に浸出するとき、光による影響を無視することはできないものと考えられる。しかし、硫化物を酸化溶液中に浸出させた時の光照射の影響についての報告は少ない<sup>(4)(5)</sup>。

そこで本研究においては、ZnSの酸性溶液中での溶解機構解明および ZnS-CuS 混合精鉱からの ZnS の選択的直接的浸出のガルバニックな相互作用の解明の一環として、ZnS 溶解反応への光照射の影響について、低圧水銀ランプおよびナトリウムランプのイオン放電管を使用して、Zn の溶出量、S<sup>0</sup> の生成量および ZnS-CuS 混合電極のアノードとカソードの分極挙動への影響について実験を行なった。

## II. 実験方法

本実験の装置図を Fig.1 に示す。浸出実験に際しては、β-ZnS(大日本塗料製)を 8g、また CuS 添加においてはこれを 2g 用い、よく混合した後、各種 pH の硫酸酸性溶液 200 cc に浸出させた(ただし、これらの溶液中の溶存酸素量は、前報<sup>(3)</sup>で示したように、ほぼ 8 ppm(25°C)である)。



① : Quartz glass beaker, ② : Specimen electrode, ③ : S.C.E., ④ : Counter electrode (Pt), ⑤ : Recorder, ⑥ : Potentiostat, ⑦ : Box, ⑧ : Cooler, ⑨ : Ionic lamp, ⑩ : Aluminum plate, ⑪ : Power supply, ⑫ : Magnetic stirrer, ⑬ : Agitator

Fig.1 Experimental apparatus.

\*\* 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工学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya)

\* 1971年10月金属学会金沢大会に発表; ZnS のエレクトロディクス (第4報)

光照射に際しては他からの光の影響を除くために暗箱に装置を納めた。イオン放電管からの輻射熱による温度上昇を防ぐためガラス製の冷却管を挿入した。光の照射効率をよくするために光源の裏側に純アルミニウムの反射板を置き、ピーカーは光の吸収の少ない石英ピーカー (300 cc) を用いた。使用したイオン放電管の発光波長と浸出時の発光照度を **Table 1** に示す。定量分析はすべてポーラログラフ法<sup>(1)</sup>によって行なった。分極曲線作成のための試料電極は各種の混合割合 (成形性のよい CuS 60~80 wt%-ZnS を選んだ) によく混ぜた硫化物粉末を圧縮成形し<sup>(2)</sup>、エポキシ系樹脂で固め、定電位法により分極曲線を測定した。

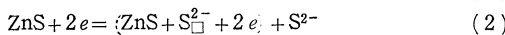
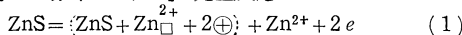
Table 1 Spectral character of ionic discharge tube.

Lamp	Emitted spectral wave (Å)	Illuminance (lx)
Na-lamp	5890~96, 6160, 5683, 5149	945
Hg-lamp	5770~91, 5461, 4347~58 4047~78, 3650~63, 3126~32, 2967, 2537	1950~2150

### III. 実験結果

#### 1. $Zn^{2+}$ 溶出への光照射の効果

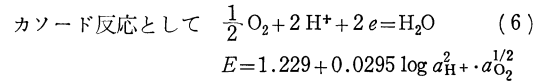
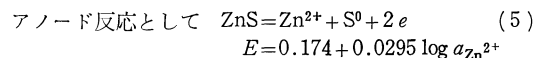
$Zn^{2+}$  溶出率への光照射の影響について、pH 1, 0.5, -0.5 の各々について **Fig. 2** (a), (b), (c) に示す。ZnS 単独の場合には各図に示される様にいずれの pH においても光照射によって溶解量が増加している。これは光照射によって、ZnS の電導性が良くなり、ZnS 結晶中 S への電子移動が起こり易くなり、 $H_2S$  発生反応



による溶解反応が促進されるためと思われる。ここに ( ) は残った結晶内の状態を示し、 $Zn_{\square}^{2+}$  および  $S_{\square}^{2-}$  は ZnS 結晶中の Zn および S の空孔、 $e$  および  $\oplus$  は電子と正孔を示す<sup>(1)</sup>。

また、前報<sup>(3)</sup>で示した様に溶存酸素は ZnS の  $H_2S$  発生型溶解を妨げる様に使用するが、光照射によって吸着酸素を脱離して、 $H_2S$  発生型の ZnS 溶解反応を促進されるものと思われる (IV. で詳しく述べる)。

次に CuS を混合した場合については (ただし、いずれの場合においても  $Cu^{2+}$  は検出されなかった)、pH 1 (a) の時には、ZnS 単独の時よりもいずれも  $Zn^{2+}$  溶出率が多い。これは次のようなガルバニックな相互作用による  $S^0$  生成型の溶解がよく起こるためであると思われる。



混合試料に光照射した時、溶解度が增大するのは、これらの硫化物の電導性が増すことによる。すなわち電子移動が起こりやすく、アノード反応およびカソード反応をより促進する様になるためと思われる。また、pH 1 と -0.5 においていずれもエネルギーの大きい Hg ランプの方が Na ランプ照射よりも  $Zn^{2+}$  溶出率はよい。pH 0.5 (b) については、混合した場合も ZnS 単独の場合とあまり差がないのは前に報告<sup>(3)</sup>した様に CuS は ZnS の  $H_2S$  発生型溶解を妨げる様に作用するために、CuS 添加によって ZnS の  $S^0$  生成型溶解反応が付加しても  $H_2S$  発生型溶解が起こりにくくなるため、 $Zn^{2+}$  溶出率にはあまり差が現われないのである。光照射した場合には、 $Zn^{2+}$  溶出率はよい。これは  $H_2S$  発生型による ZnS 溶解反応が促進されるためである。pH-0.5 (c) については、CuS を混合した場合に CuS は、ZnS の  $H_2S$  発生型溶解反応を妨げることにより

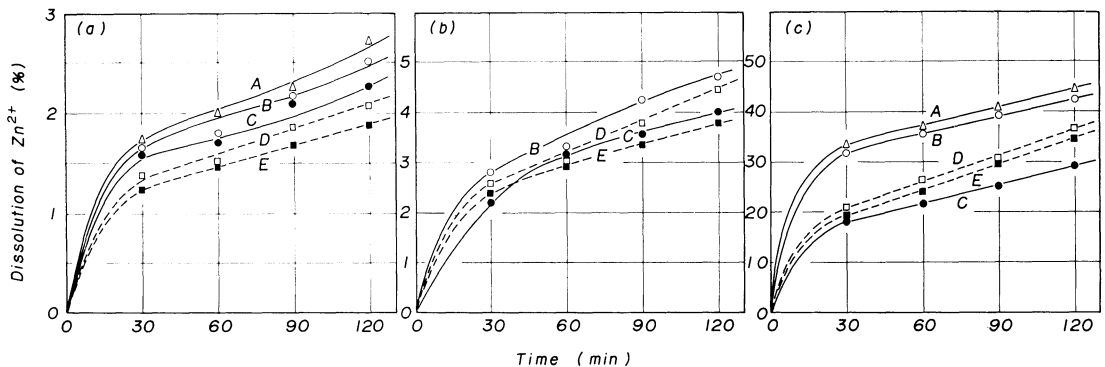


Fig. 2 Influence of illumination on the dissolution of ZnS in dilute  $H_2SO_4$  solution.

(a) pH 1, (b) pH 0.5, (c) pH -0.5

A : ZnS-CuS mixture illuminated with Hg lamp, B : ZnS-CuS mixture illuminated with Na lamp, C : ZnS-CuS mixture non-illuminated, D : ZnS illuminated with Hg lamp, E : ZnS non-illuminated

暗中においては、ZnS 単独の時より  $Zn^{2+}$  の溶出率は少なくなった。

しかし、光照射した場合には pH-0.5 の様に  $H^+$  が非常に多くなると、 $H_2S$  発生型の ZnS 溶解反応は非常に促進されることが示された。

2.  $S^0$  生成への光照射の効果

$S^0$  生成量および  $S^0$  生成率への光照射の影響について、pH 1, 0.5, -0.5 の各々について Fig. 3(a), (b), (c) に示す。ZnS 単独においては、いずれの pH においても  $S^0$  の生成は認められなかった。まず pH 1 (a) の場合、暗中における時よりも光照射がなされた方がより  $S^0$  生成量および  $S^0$  生成率ともに増加した。これは ZnS および CuS の電導性が光照射によって良くなり、CuS と ZnS のガルバニッ

クな相互作用をより円滑に進行されるためであると思われる。ただし、Hg ランプのようにエネルギーの大きいものを照射した時、特に  $Zn^{2+}$  の溶出量に対する  $S^0$  の生成率が 100% 以上になったのは、後述(IV)する様に CuS 分解による  $S^0$  の影響も出てくると思われる。pH 0.5 (b) の場合、光照射による  $S^0$  の生成はむしろ妨げられる傾向にある。そして、pH-0.5 (c) の場合には、 $S^0$  の生成量はいずれの場合においても変化はなく、 $S^0$  への光照射の効果はあまりないが、 $Zn^{2+}$  の溶出率から、光照射は  $H_2S$  発生型の ZnS 溶解反応をより促進させる様に作用すると考えられる。また、いずれの pH においても  $S^0$  の生成率が経時的に低下していくのは、溶液中の溶存酸素が減少すること<sup>(3)</sup>および生成  $S^0$  により ZnS と CuS のガルバニッな相互作用すなわち  $S^0$  生成反応の進行が妨げられることなどにより、 $H_2S$  発生反応が増加するためである。

次に、pH 1 および 0.5 における混合硫化物からの ZnS の選択的溶解における差異を検討するために、ZnS-CuS 混合電極の分極挙動について調べた。

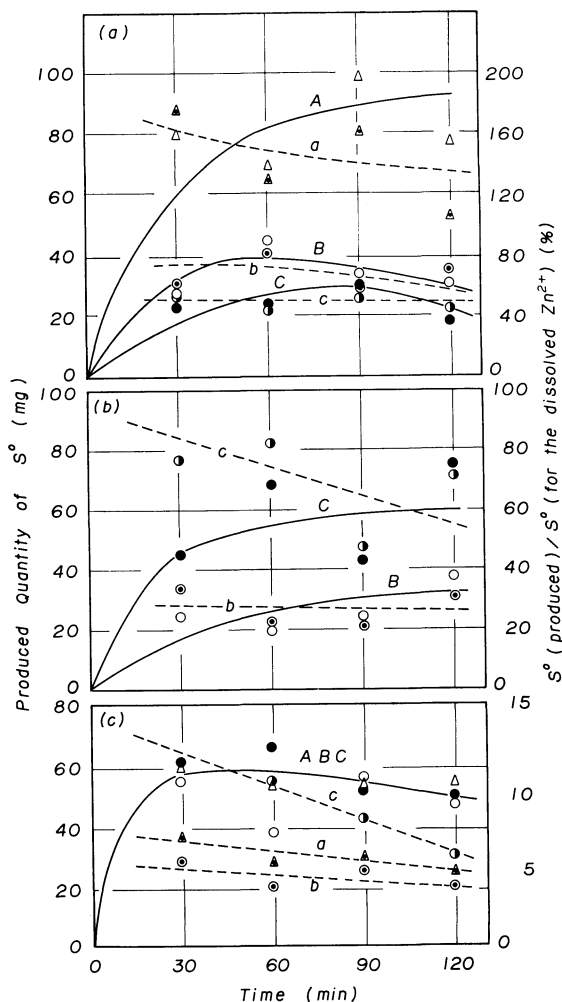


Fig. 3 Influence of illumination on the production of  $S^0$  in dilute  $H_2SO_4$  solution. (a) pH 1, (b) pH 0.5, (c) pH-0.5  
A, a: ZnS-CuS mixture illuminated with Hg lamp, B, b: ZnS-CuS mixture illuminated with Na lamp, C, c: ZnS-CuS mixture non-illuminated, A, B, C: Produced quantity, a, b, c: Produced percentage

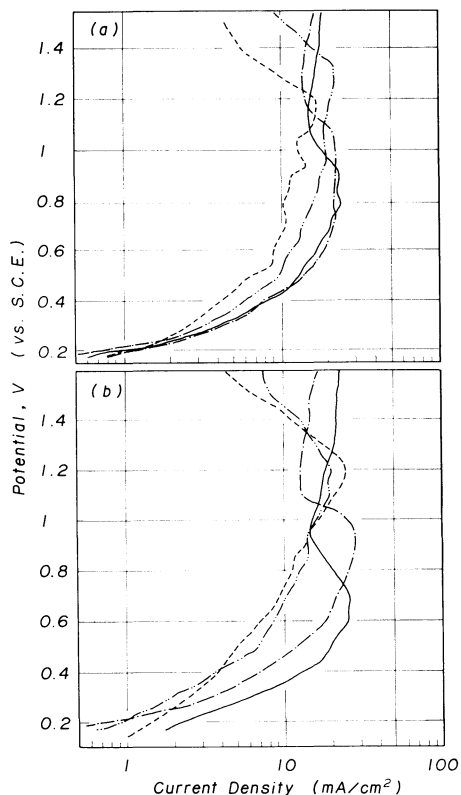


Fig. 4 Anodic polarization behaviours of ZnS-CuS (80 wt%) and ZnS-CuS (60 wt%) mixture electrodes in the cases of illumination and dark in dilute  $H_2SO_4$  solution.  
(a) pH 1, (b) pH 0.5  
— : ZnS-CuS(80wt%), illumination  
- - : ZnS-CuS(80wt%), dark  
· · · : ZnS-CuS(60wt%), illumination  
- · - : ZnS-CuS(60wt%), dark

3. ZnS-CuS 混合電極のアノード分極挙動への光の効果

ZnS-CuS(80 wt%), ZnS-CuS(60 wt%) 混合電極のアノード分極曲線を pH 1, 0.5 について Fig. 4 (a), (b) に示す. pH 0.5 については図から明らかな様に浸出時の電位付近(0~0.3 V vs.SCE)においては, 光照射した方が電位に対して電流がよく流れることを示している. これは Zn<sup>2+</sup> の溶出がアノードティックに起こること(式(1))より, Zn<sup>2+</sup> 溶出量は光照射することにより, 多くなることを示し, 前の浸出結果と一致する. また, 本実験の範囲において試料の電圧降下はほとんど無視できる.

4. ZnS-CuS 混合電極のカソード分極挙動への光の効果

ZnS-CuS(80 wt%), ZnS-CuS(60 wt%) 混合電極のカソード分極曲線を pH 1, 0.5 について, Fig. 5 (a), (b) に示す. pH 1 (a) の場合には初期の電位の所, すなわち溶存酸素の還元反応(式(6))が起こると考えられる所, では光照射により分極が小さくなっている. このことは ZnS-CuS ガルバニック相互作用がよく進行することを示し, ZnS の S<sup>0</sup> 生成反応が光照射した方がより促進されることであり, 浸出実験の結果とよく一致している. この S<sup>0</sup> 生成反応がより促進される結果 Zn<sup>2+</sup> の溶出量も多くなったと考えられる. また, pH 0.5 (b) の場合には, 光照射することによって, 溶存酸素還元反応の分極は大きくなっている. こ

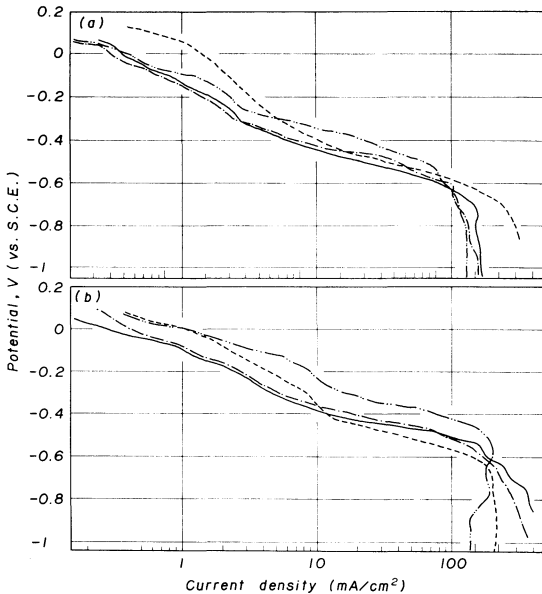


Fig.5 Cathodic polarization behaviours of ZnS-CuS(80 wt%) and ZnS-CuS(60 wt%) mixture electrodes in the cases of illumination and dark in dilute H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution.  
 (a) pH 1, (b) pH 0.5  
 — : ZnS-CuS(80 wt%), illumination  
 - - - : ZnS-CuS(80 wt%), dark  
 . . . : ZnS-CuS(60 wt%), illumination  
 - . . : ZnS-CuS(60 wt%), dark

れは ZnS の S<sup>0</sup> 生成反応が pH 1 とは異なって妨げられることを示している.

IV. 考 察

ZnS は一般的に光電導物質として知られるが, これら n 型半導体に光照射した時の効果について, n 型半導体に陰イオンが吸着した時のエネルギー状態およびバンドモデルを Fig.6 に示す. (a) は n 型半導体と陰イオンのエネルギー状態を示す.

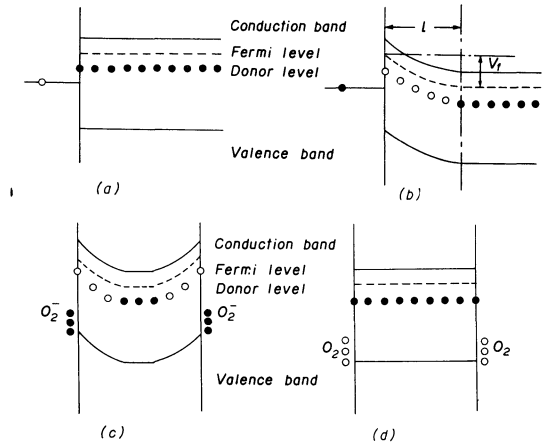


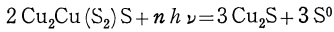
Fig.6 Schematic illustration of anion-chemisorption on n-type semiconductor and energy state influenced with illumination.  
 (a) Before contact, (b) Equilibrium in dark, (c) Thermodynamic equilibrium in dark (Adsorption of O<sub>2</sub><sup>-</sup>), (d) Non-equilibrium with illumination (Photo-severance of O<sub>2</sub>)

ギー状態を示す. (b) は原子が半導体に吸着すると不純物準位(donor level) から原子への電子の遷移が起こることを示し, 吸着原子が増加すると不純物準位は電子を放出するために低下し, 半導体のフェルミ準位(Fermi level)は次第に押し下げられ, 表面との間に障壁(space charge layer)が形成される. 吸着物質と半導体の電子のポテンシャルエネルギー, すなわちフェルミ準位が等しくなると平衡に達する. (c) この場合 l なる厚さの表面層にある不純物準位から電子が抜けて, フェルミ面が ΔV<sub>f</sub> だけ低下したとすると,

$$\Delta V_f = \mp \frac{2\pi e n_0}{D} l^2 = \mp \frac{2\pi e}{D} \frac{N_f^2}{n_0}$$

なる関係式が与えられている<sup>(4)</sup>. D は表面層の誘電率, e は電子の荷電, でありガス吸着量 N<sub>f</sub> の 2 乗に比例して, 不純物準位の密度 n<sub>0</sub> に逆比例する. これに電子-正孔対を生ずるに充分な光を照射すると価電子帯から電子は伝導帯へ励起され, 価電子帯に正孔を生じる. この光照射によって表面電荷に乱れが生じることになる. この電子の吸着物質への遷移はエネルギー障壁が存在するため起こりにくい. しかし価電子帯に生じた正孔は吸着物質への移行がしやすいためにこの正孔と吸着陰イオン(酸素)が結合する

ことによって酸素の光脱離が起こる。溶存酸素は ZnS の H<sub>2</sub>S 発生型溶解を妨げるように作用する<sup>(3)</sup>と考えられていることおよび本浸出実験の結果より光照射することにより H<sub>2</sub>S 発生型の ZnS 溶解反応が促進されるのは上述の酸素の光脱離によるものと考えられる。また、pH 1 の時に S<sup>0</sup> 生成率が 100% 以上になったのは次の様に思われる。CuS は一般にペルトライト化合物 (*bertholide compound*) に属し、その結晶構造は複雑であり、Cu<sub>2</sub><sup>+1</sup>Cu<sup>+2</sup>(S<sub>2</sub><sup>-1</sup>)S<sup>-2(6)</sup> のような構成であり、ZnS とのガルバニックな相互作用に加えて光による相乗作用により

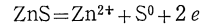


のような反応が起こり S<sup>0</sup> 生成率が大きくなったものと考えられるが、これについては CuS の変化の確認 (X線分析を行なったが、少量の変化量と思われることおよび非晶質性とも考えられることなどにより) はできなかった。また、CuS の物性的データが少ないことにより明確でなく、今後の研究課題である。

## V. 結 論

(1) ZnS 単独の場合、光照射によって H<sub>2</sub>S 発生型の溶解反応が促進され、その溶解量は増加する。

(2) pH 1 の酸性溶液中において、ZnS-CuS 混合精鉱のガルバニックな相互作用は光照射によって促進され、ZnS は



の溶解反応で浸出が起こる。また、光エネルギーの大きい方がよりこの反応を促進する。

(3) pH-0.5 のように pH の低い酸性溶液中での、ZnS-CuS 混合精鉱からの ZnS 溶解反応は、光照射によって H<sub>2</sub>S 発生型溶解が促進される。

## 文 献

- (1) 国枝義彦, 沢本八衛, 沖 猛雄: 金属学会誌, **35** (1971), 657.
- (2) 国枝義彦, 沢本八衛, 沖 猛雄: 金属学会誌, **35** (1971), 1017.
- (3) 国枝義彦, 沢本八衛, 沖 猛雄: 金属学会誌, **37** (1973), 803.
- (4) F. Exner, J. Gerlach und F. Pawlek: *Erzmetall*, **22** (1969), 219.
- (5) F. E. Pawlek: *J. South African Inst. Mining and Metallurgy*, (1969), 632.
- (6) 須藤俊男: 鉱物化学Ⅱ, 共立全書, (1964), 126.