

硫酸溶液中における方鉛鉱のアノード溶解に及ぼす ハロゲンイオンの影響

岩井 正 雄*

Masao Iwai : Effect of Halogen Ion on the Anodic Dissolution of Galena in Dilute Sulfuric Acid Solution. The effect of halogen ion on the anodic dissolution of galena in dilute sulfuric acid solution was studied by means of the potentiodynamic and galvanostatic polarization method and electrondiffraction. The experimental results obtained are as follows :

(1) Galena shows an active-passive behavior similar to the lead electrode in sulfuric acid solution and the surface film formed on the galena electrode in the solution is a lead sulfate and shows a characteristic behavior of ionic conductors.

(2) The anodic dissolution of galena in the sulfuric acid solution containing halogen ion increases with increasing concentration of halogen ion in the solution in the following order $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{no addition}$.

(3) The surface film formed on the galena electrode in the sulfuric acid solution containing Br^- and Cl^- is a lead sulfate and shows a characteristic behavior of ionic conductors.

(4) The acceleration of the reaction in anodic dissolution of galena in the solution containing halogen ion is caused by the "effect of anion" that the electrode interface is activated by halogen ion and the formation of halide complex.

(Received August 23, 1974)

I. 緒 言

硫化鉛の湿式処理に関する研究は近年著しく活発におこなわれ、特に最近では電極反応論的研究^{(1)~(4)}や、電極面に生成するアノード皮膜⁽⁵⁾⁽⁶⁾に関する研究など多数みられるようになった。一般に硫化鉛の湿式酸化の場合、硫化鉛中のイオウの挙動によって、その反応の進行はきわめて大きく影響されることが明らかにされている。例えば反応生成物として単体イオウが生成されるような場合、その S^0 が反応抵抗体となり反応の進行を完全に停止させてしまうようなことも起りうる⁽⁷⁾。特に硫酸溶液中での方鉛鉱のアノード溶解では、Fig. 1 に示した E-pH 図(Latimer⁽⁸⁾)の値に基づき作成)からも明らかなように、その電極表面に S^0 、 PbSO_4 および PbO_2 などの難溶性あるいは不溶性の

皮膜が形成され、アノード面での分極抵抗が増大し溶解速度の著しい低下をきたす。したがってこのような難溶性あるいは不溶性の皮膜を形成する場合、溶解反応を促進する目的として、環境側因子を利用するならば主としてつぎのようなことが考慮される。

(1) ハロゲンイオン添加による局部活性溶解の促進

(2) 可溶性錯化物を形成するような錯化剤の添加による溶解度の増進

そこで本研究は硫化鉛の湿式酸化の反応過程を考えた場合のハロゲンイオン添加による反応速度の促進作用の評価を系統的に理解するために、その代表的な例として方鉛鉱を用いて検討した結果について報告する。

II. 実験方法

1. 供試料

実験に用いた試料は天然の方鉛鉱単結晶を切り出したもので、銅線リードとの電気接触は Ecobond 56 C (銀粉導電性接着剤) で接続し、これをエポキシ樹脂に埋め込み作成した。また測定前にエメリー紙を用いて研磨し、つぎに 2 N- CH_3COOH 溶液に 10 min 浸漬して化学研磨したのち、すばやく水洗、乾燥して測定に供した。

2. 試験液の調製

電解液は pH=1~3 の H_2SO_4 溶液を用い、全 SO_4^{2-} 濃度が 2.5×10^{-1} mol/l になるように Na_2SO_4 を添加し、ハロゲンイオンの影響を検討する場合 $2 \times 10^{-1} \sim 8 \times 10^{-1}$ mol/l の

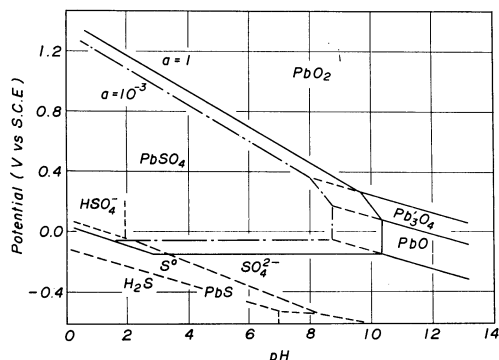


Fig.1 Potential-pH diagram of lead sulfate at 25°C.

* 富山工業高等専門学校金属科 (Department of Metallurgy, Toyama Technical College, Toyama)

濃度範囲で NaCl, NaBr および NaI を添加した。また電解液中の溶存酸素を除去する目的で測定前に 30 min 間窒素ガスを電解槽中に送り置換した。

3. 測定操作

定電位アノード分極挙動の測定はポテンシヨ・スタット (PS 5000 北斗電工製) に設定電位自動加減装置 (LS-2 DM 同製) を連結し、電位走査速度 200 mV/min の定速で分極させ、その挙動を記録し、また定電流分極挙動は上の装置に高抵抗を直列に接続し、定電流回路を作成して測定した。なお照合電極は飽和甘汞電極を用いた。

III. 実験結果

1. 硫酸溶液中における方鉛鉱電極の定電位アノード分極挙動

方鉛鉱のアノード分極挙動におよぼすハロゲンイオン添加の影響を考察するために、まず無添加の場合のアノード分極挙動について知る必要があるため、最初に硫酸溶液中における方鉛鉱のアノード分極に対する環境側因子の影響について検討を加えた。

まず Fig. 2 に方鉛鉱のアノード分極挙動の代表的な例として、pH の影響を示したが、その挙動は金属にみられるような活性-不動態曲線に類似した挙動を示し、低 pH ほど同一電位におけるアノード電流値は大きく、皮膜の溶解が促進する。また昇温による影響は図示しなかったけれども分極曲線の基本的形状に著しい変化はみられないが、昇温にともなって限界電流値は増大する傾向を示す。pH 値が変化してもこの傾向はかわらなかった。また SO_4^{2-} 濃度の差異による影響は低電位領域ではほとんどみられない。

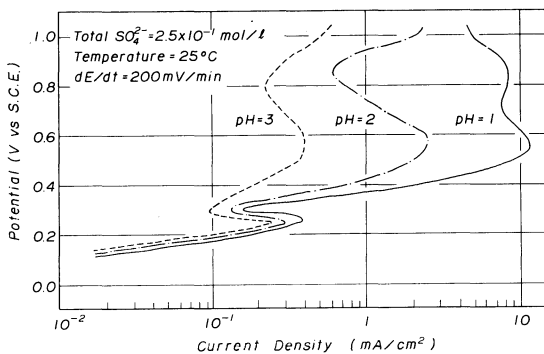


Fig.2 Effect of pH on the anodic polarization behavior of galena.

2. ハロゲンイオンを含む硫酸溶液中における方鉛鉱電極の定電位アノード分極挙動

前述の実験結果から pH, 温度ならびに SO_4^{2-} 濃度の変化によっても、そのアノード分極曲線の基本的形状に著しい相違はみられなかったためハロゲンイオンを添加した場合の方鉛鉱のアノード分極挙動の測定は pH=2, 25°C, 全 $SO_4^{2-} = 2.5 \times 10^{-1}$ mol/l の条件下で行なった。

Fig. 3 は各濃度の Cl^- を含む H_2SO_4 溶液中における方鉛鉱のアノード分極曲線を示したものであるが、 H_2SO_4 溶液中の挙動と比較して限界電流値は著しく増大し、0.25 V (vs S.C.E) 付近で観察されるピーク電流はあらわれなくなる。また限界電流値は Cl^- 濃度の増大に対応して著しく増大する。つぎに Br^- を含む溶液の場合方鉛鉱の分極挙動は Cl^- を含む場合と類似しており、無添加の場合と比較して Br^- の添加濃度に対応して限界電流値は増大する。また限界電流値を示す電位は Br^- 添加濃度に対応してわずかながら貴方向へ移動し Cl^- の場合と共通性がある。Fig. 4 は I^- を含む溶液の場合の方鉛鉱のアノード分極挙動を示した。低電位領域では H_2SO_4 溶液の場合と比較して著しい相違はみられなく、0.45 V 以上の電位領域では I^- の添加濃度に対応する一定電流値を示し、0.25 V 付近のピーク電流のあらわれるところでは分極曲線に小さなクニックがあらわれ Cl^- , Br^- を含む溶液の場合とは異なった特異な挙動を示した。

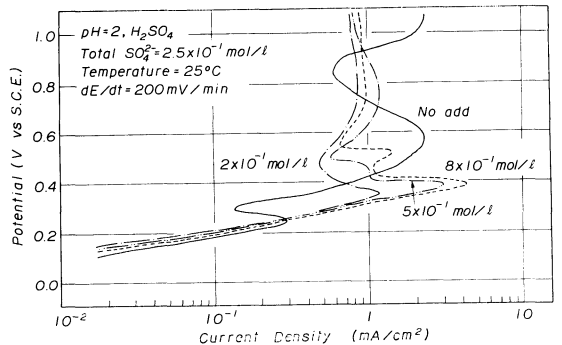


Fig.3 Effect of chloride ion concentration on the anodic polarization behavior of galena.

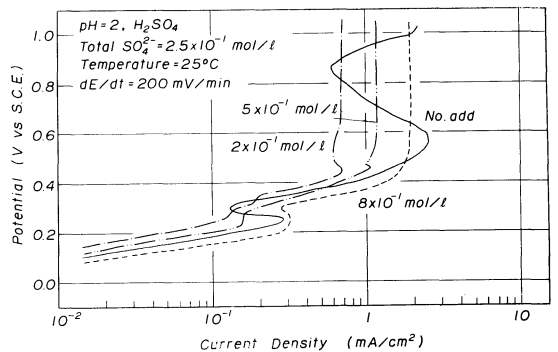


Fig.4 Effect of iodide ion concentration on the anodic polarization behavior of galena.

3. ハロゲンイオンを含む硫酸溶液中における方鉛鉱電極の定電流アノード分極挙動

Fig. 5 は H_2SO_4 溶液中における方鉛鉱の定電流アノード分極曲線の一例を示したものであるが電位上昇までの時間 ($=t_p$: 初期皮膜成長時間) は設定電流密度の増大に対応して減少する傾向を示し、電位が急上昇するさいに 0.7 V 付近でわずかな電位停滞が認められる。

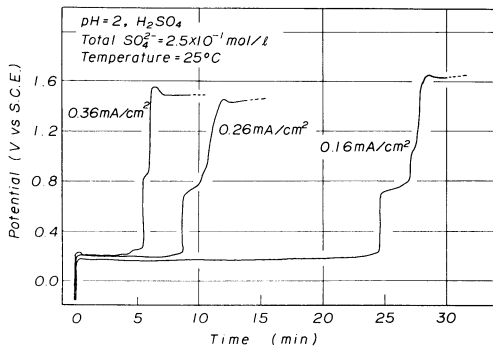


Fig. 5 Typical galvanostatic polarization behavior of galena in dilute sulfuric acid solution.

つぎに Cl^- , Br^- を含む溶液の場合の H_2SO_4 溶液中における定電流アノード分極挙動を Fig. 6 に示した。 H_2SO_4 溶液中の場合と同様に t_p は設定電流密度の増大に対応して減少する傾向を示すが、同一の設定電流値では $\text{Br}^- < \text{Cl}^-$ の順序で t_p が長くなることを示している。また Br^- を含む溶液の場合では電位の急上昇のさいにあらわれる電位の停滞はみられない。

一方 I^- を含む溶液の場合では最初に 0.4 V 付近まで電位が上昇し、その後設定電流値の増大に対応して徐々に電位は上昇するが、 Br^- , Cl^- においてみられる顕著な電位の急上昇はみられない。

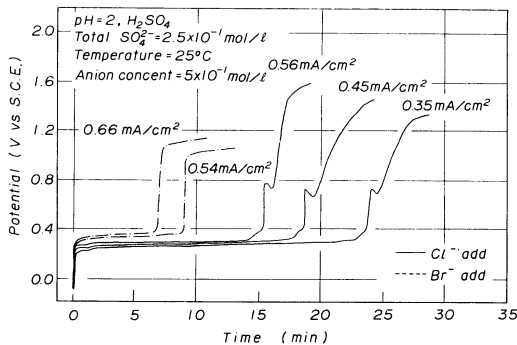


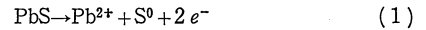
Fig. 6 Typical galvanostatic polarization behavior of galena in dilute sulfuric acid solution containing chloride and bromide ion.

IV. 考 察

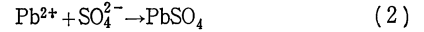
1. 硫酸溶液中における方鉛鉱の酸化特性

酸性溶液中における方鉛鉱の酸化溶解特性を理解する場合イオウの挙動により異なった現象が観察される。とくに反応生成物として S^0 皮膜や PbSO_4 が生成する場合には方鉛鉱の酸化溶解はハロゲンや錯化剤を含む溶液中においては著しく促進される。したがってはじめにハロゲンイオンを添加しない場合についてアノード分極挙動、電極表面に形成される皮膜の形態ならびに電気的性質などについて検討した。すなわち Fig. 1 に示した E-pH 図からも明らかな

ように低電位領域では PbS の溶解反応は次の式によって示される。



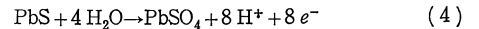
すなわち Pb^{2+} と S^0 が生成するが、 H_2SO_4 溶液中では Pb^{2+} は電極近傍で溶液中の SO_4^{2-} と結合し難溶性の PbSO_4 皮膜を形成する。



したがって式(1), (2)を考慮すると電位は次式で示される。

$$E_{\text{S.C.E.}} = -0.124 - 0.0295 \log a_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (3)$$

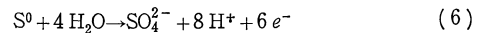
実際測定された自然電極電位は -0.05 V 近傍の値を示し、式(3)に対応する電位を示した。しかしながら電位がさらに上昇すると PbS と H_2O との直接反応、すなわち



$$E_{\text{S.C.E.}} = 0.053 - 0.0591 \cdot \text{pH} \quad (5)$$

式(4)により電極表面に硫酸鉛が生成されるようになる。

また同時に式(1)によって生成された S^0 が SO_4^{2-} に酸化される反応、すなわち



$$E_{\text{S.C.E.}} = 0.112 - 0.079 \cdot \text{pH} + 0.0099 \log a_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (7)$$

式(6)による反応の進行が予想される。

このように E-pH 図から平衡論的に理解されるような方鉛鉱の酸化溶解は、電極反応速度論的には、Fig. 2 から明らかなように金属でみられるような活性-不働態挙動と類似の挙動を示し、アノード電流は低 pH, 高温ほど増大し活性溶解が促進する。

Fig. 5 に方鉛鉱の定電流電解の結果を示したが、電位上昇までの時間 t_p は初期皮膜成長時間といわれ、電極表面のきわめて一部のみが PbSO_4 で覆われている範囲であり、この皮膜が拡大するにしたがい分極が増大し電位は急激に上昇する。また孔が完全に塞がれた状態になると電位は時間に対しほぼ直線的に上昇するようになる⁽⁶⁾。図において電位が急上昇するさいにみられる電位の短い時間の停滞は反応初期に生成する S^0 皮膜によるものと考えられることから、初期皮膜は PbSO_4 のほかに S^0 皮膜が混在しているものと推定される。Fig. 5 から電流密度と $1/t_p$ との関係をプロットした図が Fig. 7 であり、これより皮膜の厚さを計算(生成皮膜は PbSO_4 と仮定)した結果約 2000 Å の値が得られた。

また Franck⁽⁹⁾によれば生成皮膜がイオン電導体であるならば定電位下のアノード電流の経時変化は次式に従うとされている。

$$I = I_g / \sqrt{1 + kt} \quad (\text{ただし } k, I_g: \text{定数}) \quad (8)$$

そこで 0.7 V で定電位電解をおこない、 t と $1/I^2$ との関係をプロットすると、Fig. 8 に示したようにきわめてよい直線性が得られ、このことから生成皮膜はイオン電導体であると思われる。

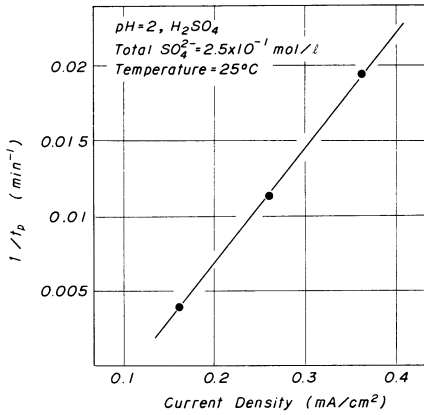


Fig.7 Relation between the current density and the reciprocal of t_p .

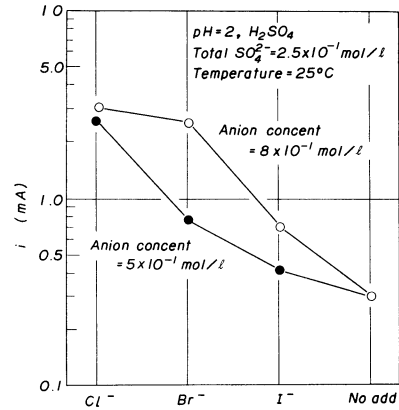


Fig.9 Relation between the anodic current density (in 0.35 V) and halogen ion.

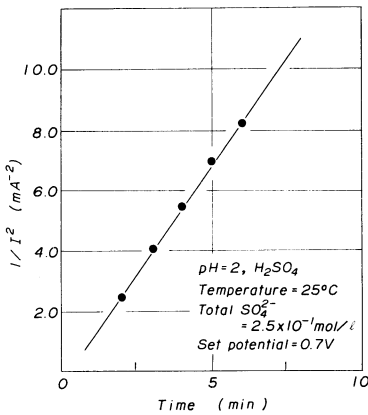


Fig.8 Relation between time and reciprocal of I^2 under a constant potential.

2. ハロゲンイオンを含む硫酸溶液中における方鉛鉱の酸化特性

前述のように H_2SO_4 溶液中の方鉛鉱のアノード分極特性は電極表面に形成される皮膜の形態ならびに電気的性質に大きく依存していることが明らかになったが、つぎにハロゲンイオンを添加した場合におけるアノード分極特性、ならびに皮膜の形態、性質に与える影響について検討を加えた。

定電位アノード分極挙動に及ぼすハロゲンイオンの影響はすでに Fig.3, 4 に示したが、各ハロゲンイオンを添加した場合においても活性-不働態挙動を示し、特に Cl^- および Br^- を添加した場合 0.35 V 付近においてアノード電流の著しいピークを示し、Fig.9 に示したように $Cl^- > Br^- > I^- >$ 無添加の順にアノード電流密度が増大する。また I^- の場合では低電位領域ではその影響は小さい。

つぎに各ハロゲンイオンを含む溶液中で生成するアノード皮膜を同定するために定電位電解 (0.6 V, 30 min) したのち皮膜部について反射電子線回折を行なった結果、Photo.1, 2 に示したようにはっきりした回折リングが認め

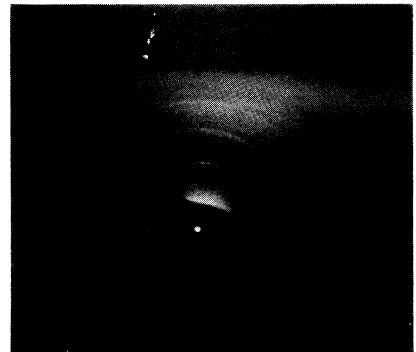


Photo.1 Electron diffractogram of the anodic film. $pH=2, H_2SO_4, Total SO_4^{2-}=2.5 \times 10^{-1} mol/l, Cl^-$ concent $= 5 \times 10^{-1} mol/l, Temp. = 25^\circ C, Set potential=0.6 V, Time=30 min$



Photo.2 Electron diffractogram of the anodic film. $pH=2, H_2SO_4, Total SO_4^{2-}=2.5 \times 10^{-1} mol/l, Br^-$ concent $= 5 \times 10^{-1} mol/l, Temp. = 25^\circ C, Set potential=0.6 V, Time=30 min$

られたので結晶面間隔と相対的回折強度の関係を各場合について Fig.10 に示した。図から各ハロゲンイオンを添加した場合も、 $PbSO_4$ の回折線とほぼ対応しており皮膜は $PbSO_4$ と認められた。

つぎに Fig.5, 6 の定電流電解の結果から明らかなる

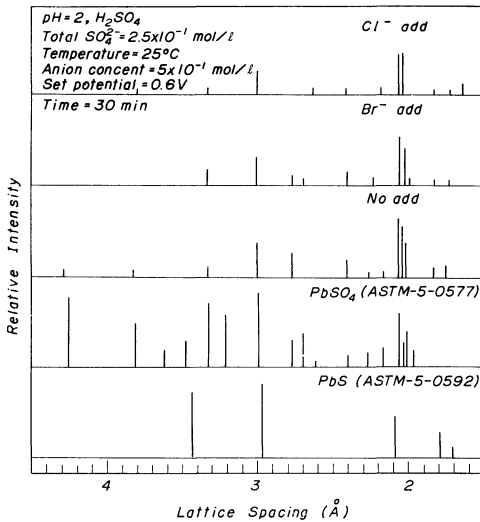


Fig.10 Relation between lattice spacing and relative intensity.

に初期皮膜生長時間 t_p は等しい電流密度では無添加 < Br⁻ < Cl⁻ の順に大きくなり、この順序で不働態化が起りにくくなることを示している。また Cl⁻ 添加の場合電位の急上昇のさいに、2, 3 段の電位の停滞がみられることから電極面上に生成した皮膜の性質が複雑に変化していることが予想されるが、反射電子線回折の結果と照合して初期皮膜は PbSO₄ と S⁰ が混在しているものと推定される。しかし I⁻ を含む場合には Cl⁻ や Br⁻ と比較して異なった挙動を示し本実験から明確な結論は導きえなかった。

つぎに皮膜の形態ならびに電気的性質について検討を加えた。すなわち Fig.5, 6 の測定結果から $1/t_p$ と電流密度との関係を図示すると Fig.11 のようになりかなり良い直線性が得られた。この直線の傾きは電極面上での皮膜の拡大速度を示すことから、この速度は無添加 < Cl⁻ < Br⁻ の順に大きくなることわかる。Fig.11 から皮膜の厚さを

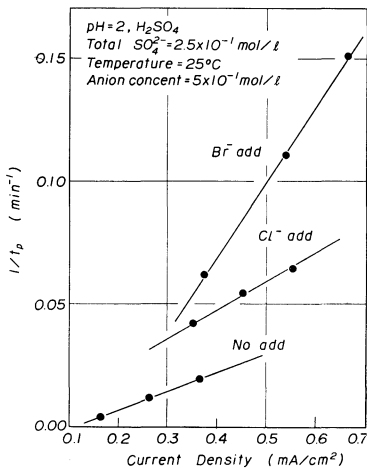


Fig.11 Relation between the current density and the reciprocal of t_p .

算出すると無添加では約 2000 Å, Cl⁻ の場合では約 1000 Å, Br⁻ の場合では数百 Å の値が得られたが、ここで算出した膜厚は生成皮膜を PbSO₄ と仮定したもので厳密には S⁰ 皮膜を考慮する必要があると思われる。

Fig.12 に各ハロゲンイオンを添加した場合の定電位下でのアノード電流の経時変化を測定した結果を示したが、この図から t と $1/I^2$ との関係を図示すると Fig.13 のようになり、Cl⁻ および Br⁻ を添加した場合ともかなり良い直線性を示し、無添加の場合と同様に皮膜はイオン電導体であると思われる。一方 I⁻ を含む場合は直線性を示さないことから電極面上に生成される皮膜は異なった電気的性質を有するものと推定される。

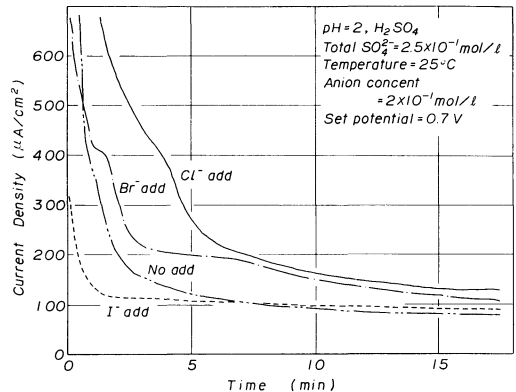


Fig.12 Relation between the anodic current density and time under a constant potential.

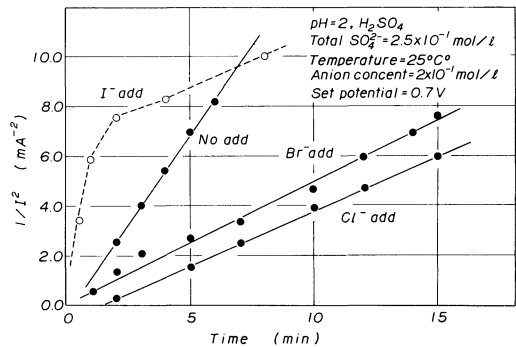


Fig.13 Relation between time and reciprocal of I^2 under a constant potential.

以上のようにハロゲンイオンを含む酸性溶液における方鉛鉱の酸化溶解特性について検討した結果、形成される皮膜の性質ならびに電気的特性に著しい差異は認められない (I⁻ については明確ではないが) のに、ハロゲンイオンの種類により溶解挙動に差異をもたらす要因として、つぎの2点が考慮される。

- (1) 可溶性鉛イオンの溶解度差
- (2) 局部活性溶解の促進傾向の差異

鉛のハロゲン化物は種々の形態の鉛化合物を形成するの でいちがいに論じえないが、一例として PbX⁺ 鉛イオンに

ついで溶解度を比較すると $\text{PbCl}^+ > \text{PbBr}^+ > \text{PbI}^{(10)}$ の順になり、これは酸化溶解特性の傾向とはほぼ一致する。また局部活性溶解に対する作用傾向も一般的には $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ の順⁽¹¹⁾に小さくなるので、方鉛鉱の酸化溶解の促進は(1)および(2)の因子による相剩効果と考えられる。

以上前述のような不溶性あるいは難溶性の皮膜を作るような系において、(1)および(2)の因子の適用性を論ずることは湿式冶金の反応過程を考えるうえで有効なことであると思われる。

V. 結 論

硫酸溶液中における方鉛鉱のアノード溶解に及ぼすハロゲンイオンの影響について考察した結果、つぎのような結論を得た。

(1) 硫酸溶液中の方鉛鉱のアノード分極曲線は Pb 電極と類似した活性 - 不動態挙動を示し、電極表面に生成される初期皮膜は PbSO_4 であり、イオン電導性である。

(2) ハロゲンイオンを含む硫酸溶液中の方鉛鉱のアノード溶解はハロゲンイオン濃度の増加に伴って、無添加 $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ の順に著しく増大する。

(3) Br^- , Cl^- を含む場合では電極表面に生成する初期皮膜は PbSO_4 であり、初期皮膜の厚さは数 100 Å から 1000 Å 程度である。

(4) ハロゲンイオンを含む溶液中の方鉛鉱の酸化溶解の促進の理由は、ハロゲンイオンの局部活性溶解に対する作用および可溶性錯化合物の形成による相剩効果と考えられる。

文 献

- (1) 増子 昇, 久松敬弘: 電気化学, **31** (1963), 907.
- (2) 新井甲一: 金属学会誌, **33** (1969), 1400.
- (3) 寺山清志, 位崎敏男, 新井甲一: 金属学会誌, **36** (1972), 591.
- (4) 加藤登季男, 沖 猛雄: 金属学会誌, **37** (1973), 529.
- (5) 前田正雄: 電気化学, **25** (1957), 195.
- (6) 前田正雄: 電気化学, **26** (1958), 122.
- (7) 岩井正雄: 金属学会誌, **37** (1973), 1147.
- (8) W. M. Latimer: *Oxidation Potential*, 2nd ed., Prentice-Hall, (1952), 72, 152.
- (9) U. F. Franck: Halbleiter Probleme, Bd II (1955), 216.
- (10) A. I. Biggs, H. N. Parton and R. A. Robinson: J. Amer. Chem. Soc., **77** (1955), 5844.
- (11) J. M. Kolotyrkin: Corrosion, **19** (1963), 261.