

酸性溶液中における方鉛鉱のアノード溶解に対する Cl⁻ のアニオン効果について*

新井 甲一** 寺山 清志***

Kōichi Arai and Kiyoshi Terayama: Anion Effect of Chloride Ion on the Anodic Dissolution of Galena in Dilute Sulfuric Acid Solution. The effect of chloride ion on the anodic dissolution of galena in dilute sulfuric acid solution was studied in order to obtain the fundamental data on acidic leaching. Electrolytes used are dilute sulfuric acid solutions containing sodium chloride with pH values of 2.5 and 6.2, and deaerated with nitrogen. The anodic dissolution behavior of galena electrode is measured by means of the galvanostatic and the potentiodynamic polarization methods.

The experimental results obtained are as follows:

(1) The anodic polarization behavior of galena in dilute sulfuric acid solution shows a typical activation-passivation curve and the anodic surface film is formed on the galena electrode. The limiting anodic current increases with lowering pH and elevating temperature, and the reaction of surface film dissolution is accelerated with lowering pH and elevating temperature.

(2) The surface film formed on the galena electrode in the solution is a lead sulfate and shows a characteristic behavior of ionic conductors. The thickness of the surface film is about 300~2000 Å. The reaction of surface film formation is mass-transport control.

(3) The anodic dissolution of galena in dilute sulfuric acid solution containing chloride ion increases with lowering pH, elevating temperature and increasing concentration of chloride ion in the solution. The anodic polarization resistance decreases proportionally with increasing concentration of chloride ion in the electrolyte. The acceleration of the reaction in anodic dissolution of galena is caused by the effect of chloride anion, and the electrode interface is activated by chloride ion.

(Received September 6, 1971)

I. 緒 言

硫化鉛の直接処理法の基礎的研究の一環として、著者は先に硫化鉛の湿式酸化について、反応速度論⁽¹⁾⁽²⁾ならびに電極反応論^{(3)~(5)}的立場から考察を加えた。しかし硫化鉛の湿式酸化、換言するならばアノード溶解は電極表面に生成される表面皮膜(酸化皮膜, S° 皮膜ならびに不溶性硫酸塩皮膜)の形態ならびに電気的性質によって著しく影響をうけると考えられるが、この点について検討した報告は少ない現状にある。

著者は先に溶媒中に共存する Cl⁻ 濃度の増加に伴い、H₂S 発生型の反応が有利に進行し、同時に溶解速度が加速されることを示したが⁽¹⁾⁽⁵⁾、これは Cl⁻ のアニオン効果により、電極の反応界面の局部的活性化が促進され、界面における抵抗が低下してアノード分極が減少することを示唆している。

本研究の主目的は硫化鉛のアノード溶解と Cl⁻ のアニオン効果の相関性について考察することであるので、はじめに予備的な検討を加えた。

すなわち方鉛鉱は Fig. 1 に示した E-pH 図 (Latimer⁽⁶⁾ の値に基づき作成) から明らかなように、希硫酸溶液中では不溶性 PbSO₄ 皮膜を形成して、アノードの分極抵抗を増大して不動態挙動を示して溶解速度を低下させること、硫酸塩皮膜の生成過程や形態についての研究^{(7)~(11)}が比較的多いことならびに PbS は導電性がよく、天然の単結晶がえ

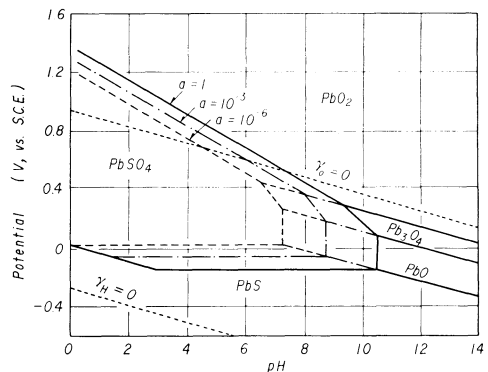


Fig. 1 Potential-pH diagram of Lead Sulfate at 25°C

- (1) 新井：金属学会誌, **33**(1969), 965.
- (2) K. Arai: Trans. JIM, **11**(1970), 301.
- (3) 新井：金属学会誌, **33**(1969), 1400.
- (4) 新井：金属学会誌, **34**(1970), 1011.
- (5) 新井, 位崎, 中林：金属学会誌, **35**(1971), 801.
- (6) W. M. Latimer: *Oxidation Potentials*, 2nd Ed., (1952).

** 富山大学工学部金属工学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Toyama University, Takaoka)

*** 富山大学大学院 (Graduate School, Toyama University, Takaoka)

* 硫化鉛の湿式処理に関する基礎的研究 (第 5 報)

られやすく、電気化学的測定に有利であるなどの理由から、前述の反応系を考察するための一つのモデル実験として方鉛鉱を用いて検討した。

II. 実験方法

1. 供試料

測定電極は天然の方鉛鉱単結晶(三井金属神岡鉱業所産)を切り出し、Ecobond 56 C(銀粉導電性接着剤)により銅線リードをとり、リード線はテフロンチューブを用いて絶縁し、エポキシ樹脂に埋め込み作成した。また電極は測定前にエメリーおよびアルミナを用いて十分研磨し、つぎに約 2 N- $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 溶液に 10 分間浸漬して化学研磨したのち十分水洗して測定に供した。なお研磨面はほぼ (100) 面が露出している。

2. 試験液の調製

実験に用いた溶液は $\text{pH}=2.5\sim 6.2$ の H_2SO_4 溶液で、全 SO_4^{2-} 濃度が $10^{-1}\sim 5\times 10^{-1}$ M/L になるように Na_2SO_4 を添加して、 $5\times 10^{-7}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上の脱イオン水を用いて調製し、また Cl^- の影響を検討するために、 Cl^- 濃度が $10^{-1}\sim 1$ M/L になるように NaCl を添加した。なお試薬はすべて特級を用いた。

3. 測定操作

測定に用いた電解槽はH字型のもので、これを所定の温度に保ってある恒温槽に入れ、電解液中の溶存酸素を除去するために、アルカリ性ピロガロールで浄化した N_2 ガスを電解槽中に送り置換したのち測定した。定電位アノード分極挙動の測定は前回使用した装置⁽³⁾を用い、電位送走速度 $dE/dt=235$ mV/min の定速で分極させその挙動を記録した。また定電流分極曲線は定電流発生装置と高抵抗を直列に接続し、定電流回路を作成して測定した。なお電位表示はすべて S.C.E. 基準である。

III. 実験結果

1. H_2SO_4 溶液中の PbS の定電位陽分極特性

最初に PbS の陽分極挙動に対する環境側因子の影響を検討した。Fig. 2 は陽分極曲線に対する pH の影響を示したものであるが、典型的な活性-不動態挙動を示して、限界電流は H^+ イオン濃度の増加に対応して増大し、分極は減少する傾向を示す。

つぎにアノード分極曲線に対する温度の影響の一例を Fig. 3 に示した。限界電流値は低温では比較的小さいが、昇温に伴って増大し、皮膜の溶解が増加することを示している。この傾向は pH 値が変化しても類似している。

(7) 佐々木, 山崎: 電気化学, 38(1970), 580.

(8) 前田: 電気化学, 25(1957), 195.

(9) 前田: 電気化学, 26(1958), 80.

(10) 前田: 電気化学, 26(1958), 122.

(11) 前田: 金属学会誌, 22(1958), 376.

Fig. 4 はアノード分極曲線に対する SO_4^{2-} 濃度の影響を示したものである。限界電流は SO_4^{2-} 濃度の増加に伴って増大する傾向を示すが、著しい差異はみられない。またこの傾向は pH 値が変化しても変わらない。

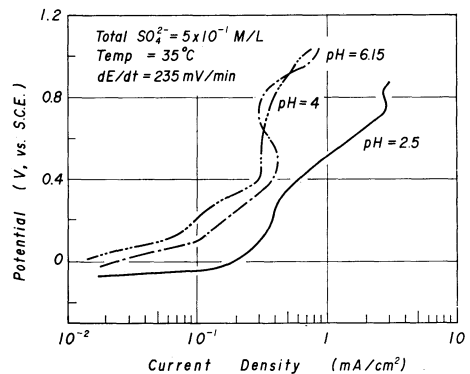


Fig. 2 Effect of pH on the anodic polarization behavior of galena in dilute sulfuric acid solution deaerated with nitrogen gas

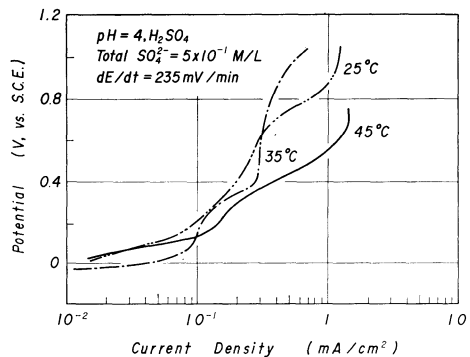


Fig. 3 Effect of temperature on the anodic polarization behavior of galena in dilute sulfuric acid solution deaerated with nitrogen gas

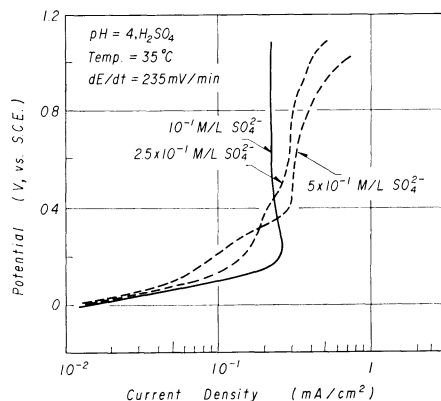


Fig. 4 Effect of sulfate ion concentration on the anodic polarization behavior of galena in dilute sulfuric acid solution deaerated with nitrogen gas

2. H_2SO_4 溶液中の PbS の定電流陽分極特性

H_2SO_4 溶液中における PbS の定電流陽分極曲線の一例を Fig. 5 に図示した。電位上昇までの時間は電流密度の増加に対応して減少し、同時に単位時間に対する電位の上昇率も増大する傾向を示すが、 SO_4^{2-} の濃度ならびに温度の変化によって、基本的形状の著しい変化はみられない。しかし低 pH 領域や高温では電位上昇までの時間が増大し、同時に電位上昇率が低下する傾向を示す。

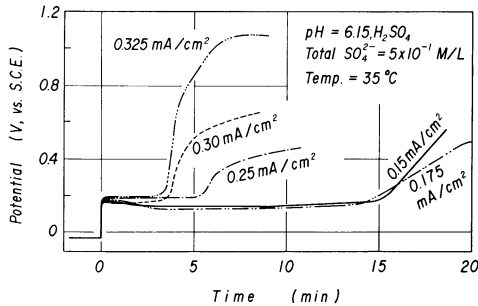


Fig. 5 Typical galvanostatic polarization behavior of galena in dilute sulfuric acid solution deaerated with nitrogen gas

3. Cl^- を含む H_2SO_4 溶液中における PbS の定電位陽分極特性

前述の実験から H_2SO_4 溶液中における PbS の陽分極挙動が明らかになったので、 Cl^- を含む H_2SO_4 溶液中における陽分極特性を測定した。

Fig. 6 は Cl^- を含む H_2SO_4 溶液中のアノード分極曲線に対する pH の影響を示したものであるが、 Cl^- を含む場合には、 H_2SO_4 溶液の挙動と比較して、同一電位におけるアノード電流値が増大し、分極抵抗が減少する。とくにその影響は高 pH 領域で著しい。

つぎにアノード分極曲線に対する Cl^- の濃度の影響を Fig. 7 に示した。同一電位におけるアノード電流値は添加 Cl^- 濃度の増加に対応して増大し、分極抵抗が減少する。

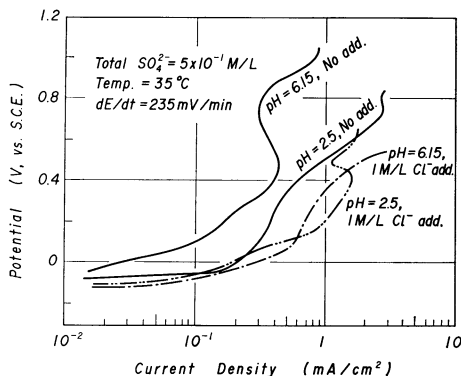


Fig. 6 Effect of pH on the anodic polarization behavior of galena in dilute sulfuric acid solution containing sodium chloride and deaerated with nitrogen gas

また陽分極曲線に対する温度の影響の一例を Fig. 8 に図示したが、同一電位におけるアノード電流は昇温に伴って増大する。

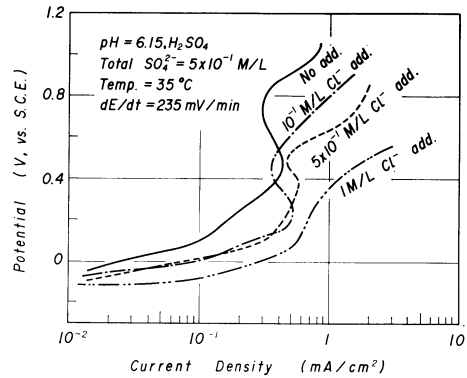


Fig. 7 Effect of chloride ion concentration on the anodic polarization behavior of galena in dilute sulfuric acid solution deaerated with nitrogen gas

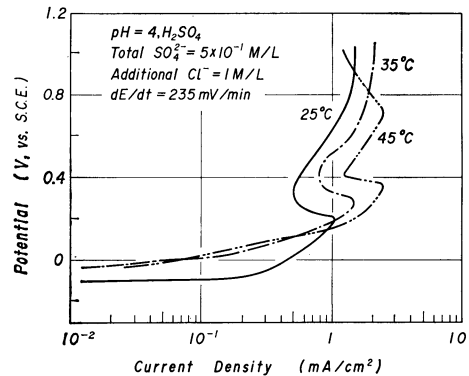


Fig. 8 Effect of temperature on the anodic polarization behavior of galena in dilute sulfuric acid solution containing sodium chloride and deaerated with nitrogen gas

IV. 考 察

1. H_2SO_4 溶液中における PbS の酸化溶解特性

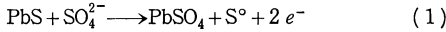
H_2SO_4 溶液中における PbS の酸化溶解特性を検討するためには、測定結果から明らかのように、溶解特性に対する環境側因子の影響、酸化皮膜の生成過程ならびに形態、および皮膜の物理的性質などが考察の要点になるので、以下順次検討を加えた。

本研究の一部は前田の研究⁽⁸⁾および Na_2SO_3 溶液中の PbS の挙動について測定した佐々木の研究⁽⁷⁾と共通点があるので、以下の考察は Franck の理論⁽¹²⁾ならびにこれらの研究を参照しながら行なった。

はじめに PbS の溶解特性に対する環境側の因子の影響

(12) U.F. Franck: Halbleiter Probleme, Bd. II (1955), 216.

について検討するわけであるが、H₂SO₄中における PbS の自然電位は Fig.2 から明らかなように、約 -0.1V 附近の値を示し、この電位は、



$$E_{\text{S.C.E.}} = -0.124 - 0.0295 \log a \cdot \text{SO}_4^{2-} \quad (1)'$$

(1)式に対応する電位である。またアノード分極特性は Figs.2~4 より明確なように、典型的な活性-不動態曲線を示し、限界電流は低 pH ならびに高温で増大し、電極表面に形成される皮膜の溶解が加速されることを示している。またこの皮膜は E-pH 図より明らかなように、PbSO₄ 皮膜と考えられるので、定電位電解した試料の反射 X 線回折を行なった結果 PbSO₄ の存在が確認された。

つぎに硫酸塩皮膜の生成過程は大別して 2 段階に分けられる。すなわち Fig.5 は模式的に示すと Fig.9 のようになり、OA の領域では皮膜が成長し、電極の裸の部分では電流密度が著しく大きくなり、分極のため電位が上昇するが、この領域で初期皮膜が成長する。一方電極面が皮膜で覆われると電位は時間に対して直線的に上昇する。これが AB の部分で、後期皮膜の生長領域である。また電位がさらに上昇すると PbSO₄ 皮膜は PbO₂ に変化する。また回路を切ると電位は急速に低下して、平坦な電位 E_F を示すが、これは Flade 電位に相当する。しかし本実験では主として初期皮膜について考察した。

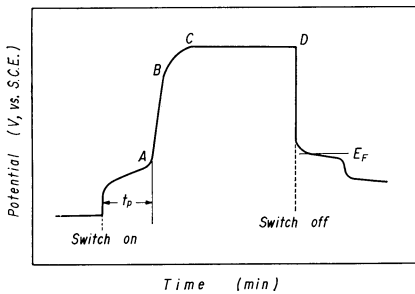


Fig.9 A schematic diagram of typical galvanostatic polarization behavior of galena in dilute sulfuric acid solution

Fig.10 は印加電流密度 I と初期皮膜の生長時間 t_p の関係を図示したものであるが、ほぼ直線関係を示し、

$$(I - I_k) \cdot t_p = K \quad (\text{ただし } I_k, K: \text{定数}) \quad (2)$$

(2)式がえられ、 K はこの直線の傾きの逆数で Coulomb/cm² の次元を有する。一方皮膜の厚さが一定であると仮定すれば、

$$(I - I_k) dt / 2F = S \cdot \delta \cdot d\theta / M \quad (3)$$

(3)式が成立する。ところで $d\theta = dt$ 時間内における皮膜被覆率 θ の増加量、 F =Farady 定数、 M =PbSO₄ の分子量 (303 g)、 S =PbSO₄ の密度 (6 g/cm³)、 δ =皮膜の厚さ (cm) である。したがって $\theta=0$ から、 $\theta=1$ まで積分すると、その時 $t=t_p$ であるから (4)式が導かれる。

$$(I - I_k) \cdot t_p = S \cdot \delta \cdot 2 F / M \quad (4)$$

上記の結果から、

$$\delta = K \cdot M / 2 F \cdot S \quad (5)$$

(5)式が導かれるので、Fig.10 から算出した $K=0.0043$ を代入すると $\delta \approx 1000 \text{ \AA}$ が求まる。

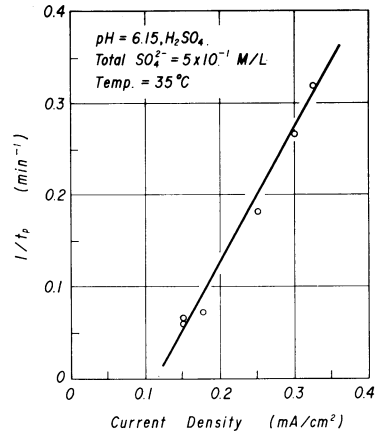


Fig.10 Relation between the current density and the reciprocal of t_p

また皮膜の厚さに対する各因子の影響については定量的な結果がえられなかったけれども、定性的には低 pH ならびに高温では皮膜の生長は低下する傾向を示す。しかし初期皮膜の厚さは数 100~2000 Å 程度であろうと思われる。

つぎに生成皮膜の物理的性質、換言すれば電気的性質について検討を加えるわけであるが、Franckによれば皮膜がイオン電導体であるならば、定電位下におけるアノード電流の経時変化は次式に従うことが報告されている。

$$I = I_g / \sqrt{1 + K \cdot t} \quad (\text{ただし } K, I_g: \text{定数}) \quad (6)$$

そこで定電位電解を行ないアノード電流の経時変化を測定した結果の一例を Fig.11 に示した。これより $1/I^2$ と時間の関係をプロットしたものが Fig.12 であるが、(6)式の関係と一致するので表面皮膜はイオン電導体であろうと推定される。

一方 Fig.13 は Flade 電位に対する pH の影響を示したものであるが

$$E_{\text{S.C.E.}} = 0.46 - 0.058 \text{ pH} \quad (7)$$

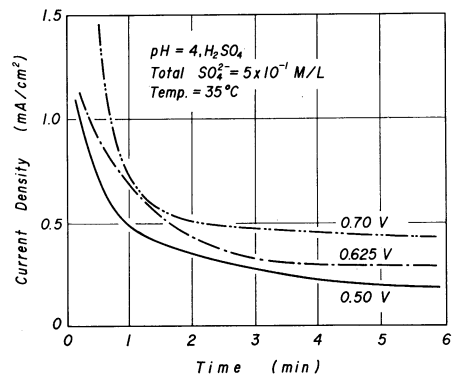


Fig.11 Relation between the anodic current density and time under a constant potential

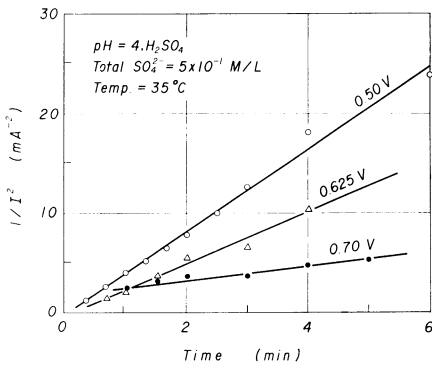


Fig. 12 Relation between time and reciprocal of I^2 under a constant potential

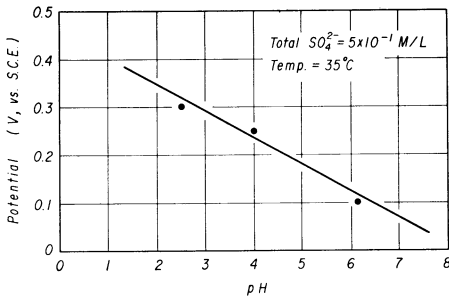


Fig. 13 Effect of pH on the Flade potential of galena electrode in dilute sulfuric acid solution deaerated with nitrogen gas

(7) 式の関係がえられる。この値は初期皮膜から後期皮膜の生長に移る電位に近い値を示すが、この電位に対する SO_4^{2-} 濃度ならびに温度の影響は比較的小さい。

また $PbSO_4$ 皮膜の生成反応の律速過程を検討するために、限界電流 i_d (0.4 V の時のアノード電流値を採用) と温度の関係のアレニウスプロットしたものが Fig. 14 である。これより SO_4^{2-} 溶液の場合、見掛けの活性化エネルギーとして約 $7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ の値がえられ、皮膜の生成過程は物質移動律速であろうと推定される。このことは $PbSO_4$ がイオン電導体であることからもうなずける。なお Cl^- イオンを含んでも律速過程に変化はない。

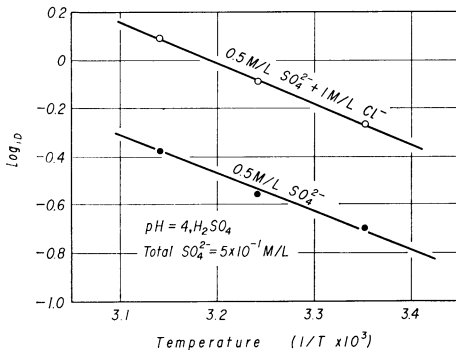


Fig. 14 Relation between the limiting anodic current density and temperature

2. Cl^- を含む H_2SO_4 溶液中における PbS の酸化溶解特性

前述のように H_2SO_4 溶液中における PbS の酸化溶解は電極表面に形成される皮膜の状態ならびに電気的性質に依存していることが明確になった。しかしハロゲンを含む溶液では多くの金属が局部活性溶解(孔食溶解)を生じ、分極抵抗が減少することがよく知られているので、 Cl^- を含む H_2SO_4 溶液中における PbS の溶解挙動について検討した。

Cl^- のアニオン効果としては、アノード分極曲線からも理解されるように、活性領域に対する影響ならびに不動態領域に対する効果が考えられるが、はじめに不動態領域に対する影響を検討した。すなわち Figs. 6~8 から明らかなように不動態領域においては、限界電流は低 pH、高温ならびに添加 Cl^- 濃度の増加に対応して、 SO_4^{2-} 溶液中のそれと比較して著しく増大し、皮膜の溶解が加速されることを示している。

つぎに活性領域においては、同様な傾向がえられ添加 Cl^- 濃度の増加に伴い分極が減少し、分極抵抗が減少する傾向を示している。そこでとくに活性領域の挙動に着目して考察した。

一般に過電圧 η と反応電流 I との相関性は、いわゆる Tafel の関係式として知られており、

$$\eta = a + b \cdot \log I \quad (\text{ただし } a, b: \text{定数}) \quad (8)$$

(8) 式で示される。係数 b の大小で分極抵抗の大小を評価できるので、 b の値を比較することにより、分極抵抗の減少を検討した。

Fig. 15 は Tafel 係数 b の値と Cl^- の濃度の関係を図示したものであるが、活性領域においては共存 Cl^- の濃度の増加に対応して分極抵抗は著しく減少して、電極面の活性化が促進されることを示している。しかし PbS のアノード溶解に関しては、 Cl^- を含む溶液で多くの金属の溶解にみられるような活性化電位⁽¹³⁾(孔食電位)の存在が確認できなかった。これは PbS の溶解速度が金属のそれと比較し

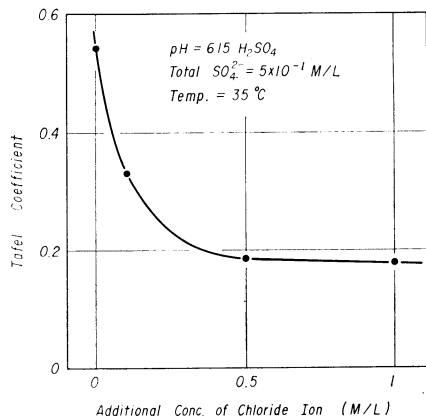
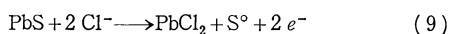


Fig. 15 Relation between Tafel coefficient and chloride ion concentration

(13) J.M. Kololyrkin : Corrosion, 19(1963), 261.

て、著しく小さいことならびに、



$$E_{\text{s.c.e.}} = -0.032 - 0.0591 \log a \cdot \text{Cl}^- \quad (9)'$$

(9)式による溶解電位が PbS の自然電極電位に近接していることに基因しているものと推定される。

以上のように PbS の酸化溶解に対する Cl^- のアニオン効果について考察を加えたが、電極表面に皮膜が形成される場合には類似の挙動を示し、 Cl^- のアニオン効果により分極抵抗が低下して溶解速度が増加するけれども、同時に電位が低下して H_2S 発生型の反応が増大するような反応系の挙動について説明ができるように思われる。

V. 結 論

酸性溶液中における方鉛鉱のアノード溶解に対する Cl^- のアニオン効果について考察した結果、つぎのような結論をえた。

(1) H_2SO_4 溶液中の PbS のアノード分極曲線は典型的な

活性-不働態曲線を示し、電極表面に皮膜を形成する。また限界電流は低 pH ならびに高温で増大し、皮膜の溶解が加速される。

(2) 電極表面に形成される初期皮膜は PbSO_4 皮膜であり、イオン電導性である。また初期皮膜の厚さは数 100~2000 Å 程度である。皮膜生成反応の律速過程は物質移動律速である。

(3) Cl^- を含む H_2SO_4 溶液中の PbS のアノード溶解は高温、低 pH ならびに Cl^- 濃度の増加に伴って増大する。また分極抵抗は Cl^- 濃度の増加に対応して減少する。この理由は Cl^- のアニオン効果による電極表面活性化が促進され、反応界面の抵抗が減少するためである。

最後に本研究を進めるに当り、御配慮いただいた富山大学教授 工学博士 位崎敏男先生に感謝の意を表します。また試料を提供していただいた三井金属株式会社神岡鉱業所に対し深謝の意を表します。