

Marmatite 鑛의 直接酸浸出에 關한 研究(第 3 報)

Marmatite 鑛의 酸浸出과 黃化物의 電極電位에 關한 研究

金屬·燃料綜合研究所

金 在 元*

(1967, 3. 6 受理)

Direct Acid Leaching of Zinc from Marmatite Ores 3

Acid Leaching of Marmatite Ores and the Electrode Potential Behavior of Sulfides

by

Kim Jae Won

Research Institute of Mining and Metallurgy

(Received Mar. 6, 1967)

Abstract

In order to explain the positive catalytic action of copper compound for the rate of leaching of zinc sulfide minerals, the electrode and redox potentials of both synthetic and natural sulfides were measured at various conditions of temperatures and pressures. The potentials of Chalcopyrite and copper sulfide were considerably higher than that of zinc sulfide, whereas lead sulfide and Galena had slightly lower potentials than that of zinc sulfide. At elevated temperatures and pressures, the same tendency was obtained. By means of comparing the calculated and measured values of potentials for sulfides, it was suggested that the electrode potentials in acid solution were generated by oxidation of sulfur ion. As a result, it was concluded that the catalytic action of copper compound in the leaching of synthetic zinc sulfide should be arisen from the galvanic action between sulfides keeping intimate contact one another in which copper sulfide worked as cathodic and zinc sulfide as anodic part analogous to the metal corrosion under galvanic action.

1. 結 論

Marmatite 鑛과 合成한 β -ZnS 들의 黃酸에 의한 autoclave leaching 에 關하여 이미 報告하였다(第 1 報 및 第 2 報).

ZnS 가 酸素分壓下에 黃酸에 의하여 遊離黃을 生成하면서 浸出되는 速度가 微量의 Cu^{++} 또는 CuS 의 存在로 促進되는 點에 關해서는 活性化 energy 의 比較에서 그 差異를 알 수 있으나 反應機構를 說明하기에는 未審한 點이 많다.

이 點에 關하여 定性的으로 說明한 論文들^{(1),(2),(3)}이 있기는 하나 具體的인 實驗結果로서 解明한 것은 發見치 못하였다.

本報에서는 CuS 가 β -ZnS 의 酸化浸出反應의 速度를

促進시키는 觸媒的 作用이 그들의 원저한 電極電位の 差에 의한 電池作用에 있을 것이라는 假定下에 ZnS, CuS 其他의 관련되는 物質들의 自然電極電位를 測定하고 그 結果로서 鑛石中에 同伴하는 各 不純物들中 Cu 成分만이 그러한 作用이 클 것임을 말하고 同時에 黃化鑛物의 酸化反應에 의한 浸出過程을 解明하는 하나의 一般의인 方法으로 看做할 수 있음을 提示코저 한다.

2. 實驗裝置 및 方法

本 實驗에 사용한 β -ZnS 는 前報에서와 같이 化學用 ZnSO₄ 溶液에 Na₂S 溶液을 加하여 生成한 ZnS 를 窒素 氣流中에서 650°C 에 3 時間 加熱하여 얻은 것이다.

黃化銅도 化學用 試藥으로 만들고 110°C 에 乾燥하

* 서울大學校 工科大學 教授

여 만들었으나 X線分析을 하여보니 主成分은 CuS 이나 一部 Cu₂S도 存在하였다. 그 밖에 PbS도 化學用 試藥으로 만들었다.

또 Galena 및 Chalcopyrite는 鑛物中에서 純粹한 部分을 選別하여 사용하였다.

電極을 만드는데 사용한 炭素棒은 乾電池의 陽極棒이며, 黑鉛粉末은 不純物의 混入을 막기 위하여 人造黑鉛電極을 粉碎하여 사용하였다.

電位測定에 사용한 各 黃化物 試料들은 不良導體이기는 하나, 半導體에 屬하는 것이므로 그들 自體만을 電極으로 形成할 수도 있다. 그러나 電導性을 도와주기 위하여 우선 試料粉末과 人造黑鉛粉末을 4對1의 比率로 잘 混合한 것을 바닥에 작은 구멍을 만든 內徑

1 cm의 試驗管에 壓縮하여 채우고 中心에 炭素棒을 삽입하여 試料電極으로 하였다. 電位測定에는 K-3型 精密級 電位差計를 사용하였고 補助電極은 1N KCl의 calomel 電極이며 電解液은 1N 내지 3N 정도의 H₂SO₄ 溶液이었으며 電極 및 電位測定裝置의 모양은 Figure 1 및 2와 같다.

Figure 1의 電極 I은 大氣中에서 測定할 때의 모양이고 電極 II는 같은 電極을 酸素氣流中에서 測定할 때의 裝置이며 H₂SO₄ 溶液과 1N KCl 溶液間의 壓力差를 cock 로서 防備하면서 電流는 흐를 수 있도록 하였다.

Fig. 2의 電極 I은 試料를 容器바닥에 깔고 H₂SO₄ 溶液과의 平衡이 成立된 後에 Pt線을 電極으로 하여 一種의 redox potential을 測定할 때의 裝置이며, 電極 II는 그와 같은 電極을 autoclave 內에 裝置한 것을 표시한 것이다.

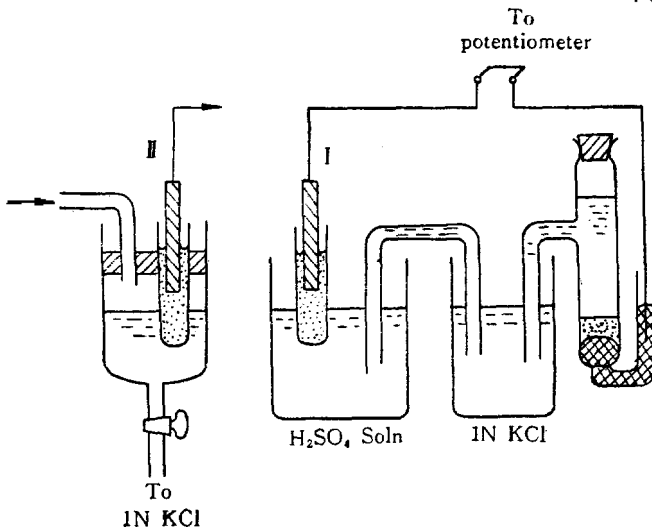


Figure 1. Electrode arrangement for potential measurements

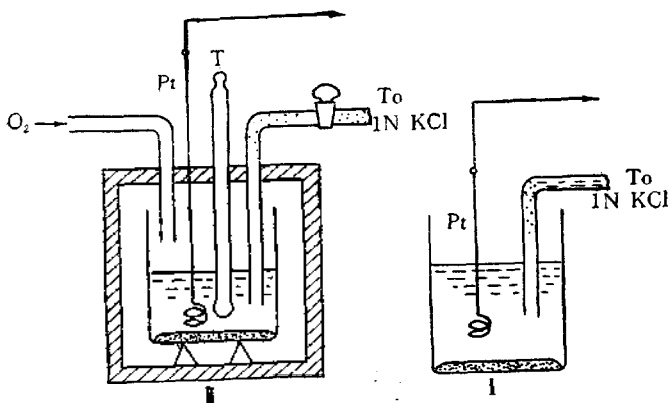


Figure 2. Electrodes for redox potential measurement.

一般的으로 所謂 自然電極電位라고 부르는 電位는 극히 不安定한 것이 通例이며 電極自體의 表面狀態는 물론이고 溶液의 搖動등의 微少한 外部條件의 變動에도 敏感하여 結果의 再現性이 貧弱하다. 따라서 同一한 條件下에서 電位の 測定을 數次 反復하여 比較的으로 平均値에 가까운 것을 採擇하였다. 電位の 표시는 全部 1N KCl의 甘汞電極 標準이다.

酸素分壓을 크게 유지할 때에는 浸出에 사용한 黃酸溶液과 1N KCl 溶液과를 電氣的으로 連結하는 鹽橋의 中間에 cock를 裝置하여 液의 流通은 없으나 電解液被膜에 依하여 電位の 測定에는 支障을 주지 않고 加壓容器와 外部溶液間의 電解液을 連結할 수 있도록 하였다.

3. 實驗 結果

20°C에서 3N H₂SO₄ 溶液을 電解液으로 하고 各 電極에 關하여 電位の 時間的 變化를 測定한 것을 Figure 3에 표시 하였다.

이때 사용한 溶液은 約 100 ml 內外이며 그의 量은 電位에 큰 影響을 주지 않는다. 電極은 全部 試料 80%와 黑鉛粉末 20%를 充分히 잘 混合하여 底部에 2 mm 直徑의 구멍에 鑄린 內徑 10 mm의 유리管에 壓縮充塡하고 中心部에 炭素棒을 裝置하여 導線으로 하였으며 測定中 H₂SO₄ 溶液이 침투하더라도 炭

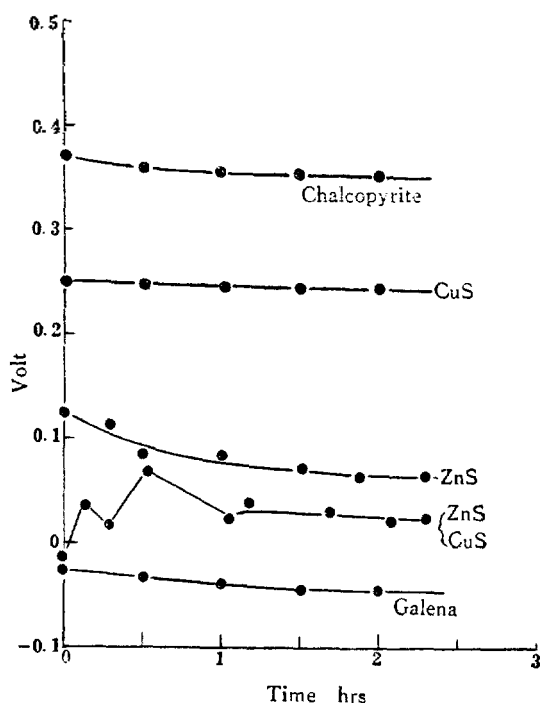


Figure 3. Electrode potential behavior of sulfides in H_2SO_4 solution

索條까지 到達하지 못하도록 하였다.

Figure 3에서 CuS, ZnS 라고 한 것은 合成試料이며 Chalcopyrite 와 Galena 는 鑛物結晶을 -325 mesh 로 粉碎하여 사용한 것이다.

Marmatite 鑛中에 鐵分을 除外한 主要 不純物로서 浸出作用에 가장 큰 促進作用을 한 것이 銅이고 또 그러한 作用이 없던 것이 鉛이었으므로 그들 黃化鑛物의 電位를, 合成한 CuS, ZnS 의 電位와 比較해 본 것이다. 또 ZnS 와 CuS 混合物의 電極은 第二報에서 言及한 바와같이 微量의 CuS 로 充分하므로, CuS 를 ZnS 의 2%에 固定시켰다.

Figure 3의 結果에서 注目되는 點은 ZnS 에 2% CuS 를 混合한 電極의 電位를 除外하면 大體로 自然電位로서는 比較的 安定하고 또 時間經過에 따르는 電位의 變化가 적다는 點이다.

다만 ZnS 電極은 電位測定途中에 相當히 H_2S gas 의 냄새가 있어 電位變動이 약간 있었고 2%의 CuS 를 混合한 ZnS 電極의 電位는 相當히 不安定한 電位가 되었다. 다음에 Figure 3에서 가장 重要한 點은 CuS 또는 Chalcopyrite 의 電位가 ZnS 의 그것에 比較하여 0.2 내지 0.4 Volt 나 높다는 點과 또 Galena 의 電位는 오히려 ZnS 의 電位보다 낮다는 點이다.

지금 各 電極의 電極反應을 생각함에 있어 H^+ 의 영향은 적으므로 그의 電極電位에 미치는 影響을 無視하고 各 電極電位를 黃의 酸化還元電位라고 看做하여 CuS, ZnS 및 PbS 의 電位를 計算하여 보면 水素電極電位標準으로 室溫에서 $E_{CuS}=0.17$, $E_{ZnS}=-0.13$, $E_{PbS}=-0.08$ Volt 가 된다. 勿論 理論的으로 計算한 위의 數値와 測定한 自然電極電位를 直接 比較할 수는 없으나, 비록 그들의 絕對値는 다르다 할지라도 E_{CuS} 와 E_{ZnS} 와의 差는 0.30 Volt 가 되어 測定値와 相當히 잘 一致하고 있음을 볼 수 있다. 結論的으로 CuS 의 電位는 언제나 ZnS 또는 PbS 의 電位에 比較하여 顯著하게 貴電位인 것을 알 수 있다.

다음에 2%의 CuS 가 混合된 ZnS 의 電位는 ZnS 의 電位와 CuS 의 電位의 中間値가 되지 않고 오히려 ZnS 單獨의 電位보다 더욱 卑電位인 것으로 觀測되었다.

이는 CuS 의 介入으로 ZnS 의 S의 酸化反應이 促進될 것임을 말해주고 있다.

다음에 CuS, ZnS, 및 2% CuS 를 混合한 ZnS 電極들을 Figure 1의 Ⅱ와 같이 裝置하여 室溫에서 酸素의 分壓을 증가시키면서 電位를 測定한 結果는 Figure 4와 같다.

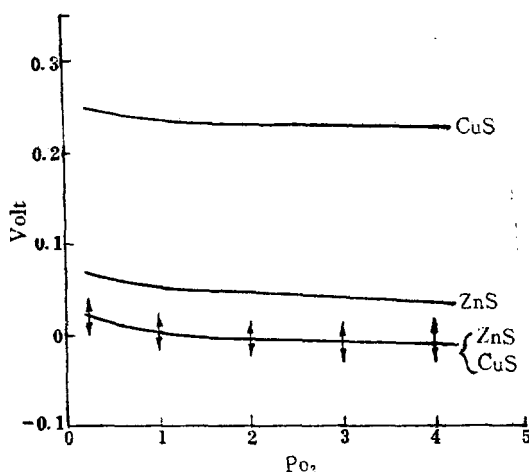


Figure 4. Influence of oxygen pressure on electrode potentials.

p_{O_2} 를 증가시켜도 CuS, ZnS 및 CuS 混合의 ZnS 電極들의 電位는 空氣中의 電位와 같은 傾向이다. p_{O_2} 증가에 따라 電位가 약간 下落하고 있으나 큰 變動은 없으며, 다만 CuS 를 混合한 CuS 電極의 電位가 그림에서도 표시된 바와같이 相當히 不安定한 것은 注目事實이다. 이는 2%의 ZnS 의 添加로 因하여 CuS, ZnS 및 O_2 間에 活發히 酸化還元反應이 일어나고 있음을 證明하는 것으로서 이 點은 後에 다시 論할 豫定

이다.

以上 結果는 試料들을 電極으로 形成하여 實驗한 結果이었으나, 다음에 一般的인 redox potential 測定時와 같은 方式으로 Figure. 2에서 보는 바와 같이 試料 一定量을 2N H₂SO₄ 溶液中에 投入하고 直徑 0.5 mm 의 白金線을 溶液中에 담그고 위와 같은 各試料들에 關하여 電位를 測定한 結果를 Figure 5에 표시하였다.

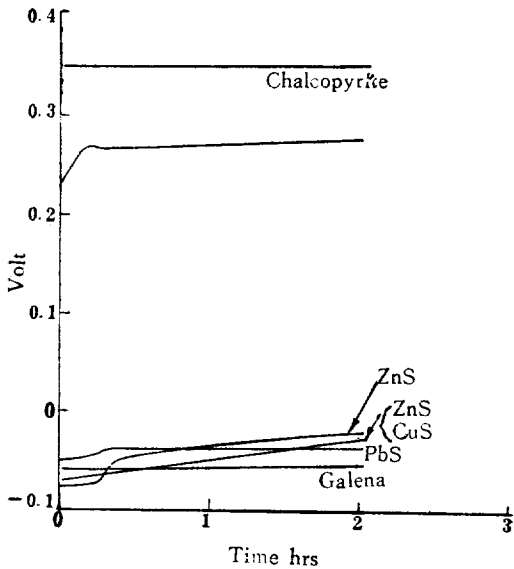


Figure 5. Redox potential of sulfides in H₂SO₄ solution

여기에서 Galena의 電位와 比較하기 위하여 合成한 PbS 試料의 測定結果도 添加하였다.

여기서도 Chalcopyrite와 CuS의 電位는 ZnS, PbS의 그것에 比하여 현저하게 貴電位이며 또 電位의 時間的 變化도 小하였다. PbS와 Galena와의 差異도 적었으며 試料를 H₂SO₄ 溶液中에 投入直後 約 20分은 電位에 약간의 起伏이 있었으나 그후에는 安定한 電位를 표시하였다.

이의 結果로 更하여 보아 試料들을 電極으로 形成하지 않고도 간단하게 redox potential을 測定하므로써 各 試料들의 比較的인 電極電位를 測定할 수 있다는 事를 알 수 있다. 다음에 Figure 2의 Ⅱ와 같은 裝置로 CuS, ZnS 및 2% CuS를 混合한 ZnS 試料에 關하여 試料 10g을 1N H₂SO₄ 100ml와 混合하고 autoclave 中에 裝入하고 酸素를 注入하여 5atm로 維持하면서 加熱하고 40分後에 110°C에 到達시킨 後 그 溫度를 維持하면서 溶液의 redox potential을 測定한 結果를 Figure 6에 표시하였다.

이 結果에서도 各 電極電位의 差는 같은 傾向을 나타내고 있음을 볼 수 있다. 그러나 110°C에 一定하게

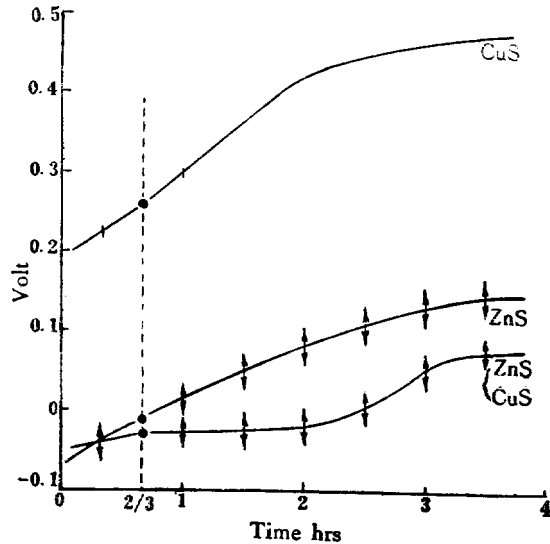


Figure 6. Redox potentials of sulfides at elevated temperature and pressure

維持하였음에도 不拘하고 前과는 不同한 各 電位들이 上昇하고 있는 點이 다르다.

이는 Zn⁺⁺의 濃度增加에 起因하는 것이다. 다음에 本 實驗에서 特히 注目되는 點은 ZnS와 ZnS 및 CuS 混合物들의 電位가 該圖에서도 표시되고 있는 바와같이 極히 不安定한 點이며 酸化還元反應이 局部的으로 活發하게 進行되고 있음을 보여준다. 本 實驗에서 또 한 가지 注目할 點은 110°C로 3時間 유지한 後 採取한 溶液을 分析한 結果 CuS 單獨 浸出 때는 30.9%가 溶出하였으나 CuS, ZnS 混合試料의 浸出에서는 CuS의 1.6%만이 溶出하여 大部分의 CuS는 未反應으로 殘留하고 ZnS의 分解反應에만 寄與하고 있음이 알려졌다.

4. 考 察

一般金屬이 그 金屬의 이온을 含有하지 않거나 혹은 극히 少量 含有하고 있는 電導性의 水溶液에 담겨졌을 때 그 金屬이 갖는 自然電極電位는 金屬의 溶解 또는 腐蝕作用을 論議하는데 있어서 基本的인 重要性를 갖고 있음은 周知의 事實이다. 同時에 그러한 所謂 腐蝕電位의 時間的 變化가 貴電位로 變할때는 不働化를 가져오고 卑電位로 될 때는 더욱 活性이 되는 것도 잘 알려져 있으며 同時에 分極이 anode와 cathode의 어느 側에서 優勢한가에 따라 腐蝕作用의 機構를 說明할 수도 있다.

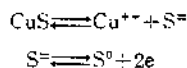
著者는 Marmatite 鑛의 H₂SO₄와 O₂에 依한 浸出作用이 根本的으로는 金屬의 腐蝕作用과 같은 모양으로 黃化鑛物中의 S⁼이 電子를 放出하여 S⁰로 酸化하는 것

임을 注目하고 또한 黃酸의 難溶性인 天然 또는 人造의 黃化物들이 半導體에 屬함으로써 電導성을 갖고 있음에 着眼하여 天然黃化礦物 또는 合成한 單成分의 黃化物的 個別的인 自然電極電位를 測定하여 그들 間의 電位差와 電位の 時間的 變化를 比較 檢討하므로써 Marmatite 鑛의 浸出作用의 機構를 說明코져 試圖한 것이다. 특히 合成한 β -ZnS의 浸出되는 速度가 작고 그에 少量의 Cu^{++} 또는 CuS 가 添加되었을 때 浸出速度가 현저하게 增加되는 點을 解明키 위하여 實驗結果에서 指摘한 바와 같이 같은 條件下에서는 相當히 貴電位の CuS 와 그에 比하여 卑電位인 ZnS 間에 一般金屬의 腐蝕과 같은 galvanic action이 일어나고 또 高溫度로 加熱해 주고 酸素의 壓力을 增加시킴으로써 分極作用을 減少시켜 浸出作用이 더욱 活潑해 진다고 說明하면 理論의 設定과 實驗結果의 比較的 좋은 一致를 볼 수 있는 것이다.

Marmatite 鑛의 浸出作用時의 活性化 energy가 13.7 kcal/mol인데 比하여 純粹하게 合成하여 만든 β -ZnS의 活性化 energy가 25.8 kcal/mol나 되어 浸出速度가 작은 點을 一般의 不純한 金屬이 純金屬에 比하여 galvanic action에 依한 腐蝕作用으로 容易하게 浸出되는 것과 比較하여 같은 方式으로 考慮할 수 있음을 알게 되었다.

各種黃化物的 電位를 測定함에 있어서 마치 乾電池의 cathode와 같이 黃化物試料과 炭素粉末을 混合하고 炭素棒을 삽입하여 電極으로 成形하고 黃酸溶液中에서 그의 電位를 測定한 結果와 別途 같은 黃化物試料을 單獨으로 黃酸溶液中에 投入하고 白金線을 電極으로 하여 測定한 redox potential이 같은 傾向을 나타내고 있음은 本 實驗을 進行함에 있어서 大端히 有益하였다. 卽 autoclave 안에서 浸出作用을 進行시키면서 併行하여 浸出過程에서의 試料들의 電位를 測定할 수가 있었던 것이다. 各 試料들의 黃酸溶液中의 電位를 다음과 같이 생각할 수 있다.

卽 CuS 電極에서의 起電反應은



그러나 CuS 의 solubility product로서 18°C 에서 8×10^{-45} 인 것을 擇하면 平衡時의 S^0 의 活動度 a_{S^0} 은 9×10^{-33} 으로 할 수 있어 CuS 電極의 平衡電位는 다음과 같이 算出된다.

$$\begin{aligned} E_{\text{CuS}} &= E_{\text{S}^0} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{S}^0} \\ &= -0.48 - \frac{RT}{2F} \ln 9 \times 10^{-33} \\ &= 0.17 \text{ volt.} \end{aligned}$$

같은 方式으로 β -ZnS 및 PbS 들의 solubility product를 1.1×10^{-24} , 3.4×10^{-28} 라고하면

$$\begin{aligned} E_{\text{ZnS}} &= -0.13 \text{ volt} \\ E_{\text{PbS}} &= -0.08 \text{ volt} \end{aligned}$$

이 數值들은 水素電極標準으로 표시한 것이다. 實驗結果와 比較할 때 相當한 差異가 있다. 元來 自然電極電位를 理論의 計算한 一定 條件下의 平衡電位와 比較하기는 困難하다.

그러나 浸出液중에 Zn^{++} 또는 Cu^{++} 의 濃도가 있으면 solubility product의 原理에 依하여 S^0 의 活動度가 大幅으로 減少할 것이므로 따라서 前記한 電位를 計算하는 式에 따라 理論值가 實驗值에 接近할 것임을 理解할 수 있다. 그러나 本 實驗結果를 論議함에 있어서 重要한 事實은 理論值와 實驗值에 있어서 各 電極電位들의 電位差가 比較的 잘 一致하고 있다는 點이다. 그러므로 實驗結果에서 얻은 各 電極들의 電位差를 本論의 核心으로 取扱하여도 無妨할 것으로 생각한다. 合成한 試料 CuS 는 X線分析을 通하여 그 主成分은 CuS 이나 Cu_2S 도 少量 存在함이 밝혀졌다.

그러나 電位를 支配하는 것은 Cu 이온의 酸化還元反應이 아니고 S 이온의 그것이며 또한 CuS 와 Cu_2S 의 solubility product에 큰 差異가 없으므로 電位를 論議함에 있어서는 CuS 나 Cu_2S 를 特別히 區別할 必要가 없었다.

以上과 같은 電極電位の 解釋을 基本으로 浸出作用의 機構를 다음과 같이 說明할 수 있다. Marmatite 鑛中の 主要 不純物들中에서 鐵分은 前報에서 論及한 바와같이 一部 溶出した Fe^{++} 또는 Fe^{+++} 가 一定한 酸化還元電位를 維持하여 浸出液全體의 redox potential을 증가시키므로써 Marmatite 鑛의 酸化浸出反應에 協同하게 되므로 比較的 많은 量의 鐵이온이 必要하게 되고 따라서 Cu^{++} 또는 CuS 의 作用과는 다르다.

다음의 主要不純物인 PbS는 그의 添加가 純粹한 β -ZnS의 浸出速度에 效果의 미치지 못했다. 이러한 實驗結果와 合成한 PbS 또는 Galena의 電極電位가 β -ZnS의 그것과 別 差異가 없을 분 아니라 오히려 더욱 낮은 電位를 갖는다는 點을 比較하여 보면 國產 Marmatite 鑛의 浮選精鑛中에 1 내지 6% 정도까지 存在하는 Galena가 浸出作用에 관하여 顯著的인 效果가 있다고는 볼 수 없을 것으로 생각된다. Marmatite 精鑛中에 1%內外 存在하는 銅分은 主로 Chalcopyrite로 存在한다. 電極電位の 測定結果에서 보면 Chalcopyrite의 電位가 가장 貴電位이고 合成한 CuS 의 電位는 그것보다는 약간 낮다.

그러나 β -ZnS, PbS 또는 Galena들의 電位에 比하면 相當히 높은 電位에 있다. 따라서 그러한 高電位の

CuS 또는 Chalcopyrite가 低電位인 β -ZnS와 接觸하여 黃酸과 같은 浸出液에 存在하면 마치 不純한 金屬의 腐蝕作用과 같이 Galvanic action이 일어나고 local current가 흐름으로서 local cell의 anode部에서 酸化反應이 일어날 것이 豫想된다. 이때 cathode部에 해당하는 CuS 또는 Chalcopyrite는 그 部分이 ZnS에 比하여 적드라도 cathodic polarization만 크지 않으면 local action에 支障이 없다.

即 高溫과 高壓酸素로서 cathodic polarization이 充分히 減極된 것이므로 實驗結果에서 본 바와같이 CuS가 ZnS에 比하여 1%內外에서도 galvanic action에 支障이 없고 CuS의 量을 그 以上 증가시켜도 別 效果가 있으며 또 鐵分과 같이 相當히 多量 混入되어야 促進作用이 커지는 結果와도 確實히 區分되어 浸出反應의 實驗結果를 充分히 說明할 수 있는 것이다.

Autoclave 中에서 酸素를 注入하여 5 atm로 維持하고 110°C에 加熱한 상태에서 CuS와 ZnS의 電位變化를 測定한 結果도 그 電位差는 室溫과 別差가 없는 것으로 보아 그러한 高溫高壓下에서도 같은 機構로 浸出反應이 일어날 것임을 알 수 있다. 다만 時間經過에 따라 各 電位가 增加하는 傾向이 있는 點은 浸出反應으로 金屬이온의 濃度增加에 따라 相對的으로 黃이온의 活動度가 減少하기 때문에 黃의 起電反應式에 따라 當然히 電位는 貴電位로 되어야 할 것이다.

電極으로서 ZnS에 2%의 CuS를 混合한 試料들의 電位가 ZnS單獨의 電位보다 卑電位인 것은 local action이 活潑히 進行함에 따라 anode部에서의 S^{2-} 의 酸化反應이 促進되고 있음을 말해주는 것이다. 또 Chalcopyrite와 CuS의 電位가 언제나 安定值를 나타내는데 反하여 ZnS에 2% CuS를 混合한 試料에 관한 電位가 甚히 不安定하여 相當한 起伏을 나타내는 것은 galvanic action이 잘 進行하고 있음을 證明한다. 이는 一般金屬의 腐蝕電位에서도 볼 수 있는 現象이다.

다음으로 CuS單獨으로 浸出し켰을 때에 比하여 ZnS와 CuS의 混合物를 浸出し켰을 때 Cu의 溶出量이 大히 적었다는 實驗結果를 볼 때 混合物에서는 CuS가 cathode部가 되므로서 여기서는 溶存酸素의 還元反應이 主反應이 되고 CuS中의 黃分의 酸化反應은 일어날 수 없었음을 말해준다. 以上을 綜合하면 다음과 같다.

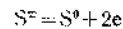
即 Marmatite 鑛을 酸素加壓下에 黃酸溶液으로 高溫 浸出し켰을 때 鑛物中에 存在하는 各不純物들 中에서 特別히 銅分이 亞鉛의 溶出에 큰 促進作用을 하며 이는 CuS 또는 Chalcopyrite가 ZnS成分에 比하여 相當히 높은 電位를 갖고있어 그들間에 galvanic action이 活潑히 進行되어 少量의 CuS의 存在가 亞鉛의 溶出에 決定的인 要素가 되어 있음을 結論할 수 있다.

5. 結 論

Marmatite 鑛中에 同伴하는 不純物들이 Marmatite 鑛의 黃酸에 依한 酸化浸出作用에 주는 影響을 알기 위하여 比較的 순수한 Chalcopyrite, Galena와 같은 天然鑛物試料과 또 別途 實驗室에서 合成한 β -ZnS, CuS, PbS 등에 關하여 그들의 黃酸中에서의 自然電極電位를 測定하고 그 數値와 浸出速度들을 比較檢討한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. Chalcopyrite, Galena들의 粉末試料를 黑鉛粉과 混合하여 電極으로 成形시켜 H_2SO_4 溶液中에서 電極電位를 測定한 結果 各 電極의 比較的 安定한 電位 時間曲線을 얻을 수 있었다. 또 같은 試料들을 粉末상태로 H_2SO_4 溶液中에 一定量 投入하고 白金線을 電極으로 하여 溶液의 redox potential을 測定한 結果 上述한바 各 試料들의 電極電位와 同等한 結果를 얻었으며 各 電極間의 電位差에도 같은 結果를 얻었다.

2. 各 電極들의 電位는 黃化物中の 黃成分이



와 같은 起電反應을 함으로서 나타내는 電位임을 理論的 計算値와 實驗値의 比較로서 證明하였다.

3. 따라서 Marmatite 鑛의 浸出反應은 S^{2-} 의 酸化反應이므로 galvanic cell의 構成과 그 cell의 cathode部의 polarization을 減縮시키므로써 浸出反應速度를 크게 할 수 있을 것으로 豫想된다. 이는 金屬의 腐蝕作用은 黃化鑛物의 浸出反應에 適用시킨 것이다.

4. Chalcopyrite 또는 合成한 CuS들의 電位는 β -ZnS에 比하여 0.2 내지 0.4 Volt의 差로서 貴電位를 나타내어, β -ZnS中에 CuS가 少量 存在하면 浸出反應에서 local action이 일어나고 낮은 電位인 β -ZnS가 anode가 되고 높은 電位인 CuS가 cathode가 되어 anode部의 黃成分의 酸化作用으로 亞鉛이 溶出하며 cathode部의 CuS는 다만 一種의 酸素電極의 役割을 하여 溶存하는 酸素를 還元시킬뿐이고 銅의 溶出은 거의 없다.

5. CuS와 ZnS의 混合物의 電極電位가 甚히 不安定한 것으로 보아 局部的인 酸化還元反應이 活潑히 進行하고 있음을 알 수 있으며 그것이 곧 CuS와 ZnS間에 galvanic action이 일어나고 있는 證明도 된다.

本研究은 金屬·燃料綜合研究所에서 實施된 것이며 研究過程에 關하여 貴重한 suggestion을 해주신 崔主源博士에게 謝意를 表한다.

引用 文 獻

1. H. J. Engell, Z. Physik. Chem. N. F. Vol. 7, 158. (1956) p.
2. J. T. Woodcock: Proc. Austral. Inst. Min. Met. Vol. 198, 47 (1961)
3. J. Gerlach: Metall, Vol. 16, 1171 (1962)