

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2014.05.009

硫脲浸出液电沉积金银的电化学行为

李 坚^{a,b}, 孟智广^a, 华一新^{a,b}, 田国才^{a,b}, 徐存英^{a,b}

(昆明理工大学 a. 冶金与能源工程学院;

b. 复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 昆明 650093)

摘 要: 采用硫脲法选择性地溶浸含金银的物料并通过电沉积的方法回收浸出液中的金银, 可实现金银的有效提取并简化金银的提取流程。以含 Fe^{3+} 5 g/L、硫脲(TU) 50 g/L、pH 1 的硫酸硫脲溶液分别浸出金、银及铜阳极泥中的金、银, 所得浸出液中银、金与硫脲形成的配离子主要以 $[\text{Ag}(\text{TU})_4]^+$ 、 $[\text{Ag}(\text{TU})_3]^+$ 和 $[\text{Au}(\text{TU})_2]^+$ 形式存在。对硫脲浸出液的循环伏安研究结果表明, Fe^{3+} 、 H^+ 、 $[\text{Au}(\text{TU})_2]^+$ 、 $[\text{Ag}(\text{TU})_4]^+$ 和 $[\text{Ag}(\text{TU})_3]^+$ 在阴极电还原的起始电位分别为: 0.15、-0.25、-0.32 和 -0.36 V, 因此金在阴极上优先于银被还原析出, 继而与银同时还原析出, 并伴随着氢气的析出、RSSR 的还原和杂质金属的还原, 而阴极析氢是降低电流效率的主要原因。

关键词: 金; 银; 电沉积; 硫脲浸出液; 电化学; 循环伏安

中图分类号: TF 832

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2014)05-064-07

Electrochemical behavior of gold and silver electrodeposited from thiourea leaching solution

LI Jian^{a,b}, MENG Zhiguang^a, HUA Yixin^{a,b}, TIAN Guocai^{a,b}, XU Cunying^{a,b}

(a. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering; b. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Cleaning Utilization, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Thiourea method can realize effective extraction and simplify the extraction process of gold and silver, by utilizing thiourea solution as leaching agent and electrodepositing gold and silver from the thiourea leaching solution. Sulphuric acid solution containing Fe^{3+} 5 g/L, thiourea(TU) 50 g/L and pH=1 is used to leach gold, silver from pure gold, pure silver and copper anode slim. The main thiourea complexes of silver and gold in the resulting leaching solution are $[\text{Ag}(\text{TU})_4]^+$, $[\text{Ag}(\text{TU})_3]^+$ and $[\text{Au}(\text{TU})_2]^+$. The cyclic voltammograms of thiourea leaching liquid shows that the initial reduction potential of Fe^{3+} , H^+ , $[\text{Au}(\text{TU})_2]^+$, $[\text{Ag}(\text{TU})_4]^+$ and $[\text{Ag}(\text{TU})_3]^+$ are 0.15V, -0.25V, -0.32V and -0.36V respectively. So gold is electrochemical reduced precipitation prior to silver, then reduced with silver together, and in company with H^+ , RSSR and other metallic impurities are reduced. However H_2 evolution on cathode is the main reason for reducing the current efficiency.

Key words: gold; silver; electrodeposition; thiourea leaching solution; electrochemical; cyclic voltammograms

收稿日期: 2013-12-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51274108); 昆明理工大学 2009 年科研基金项目(KKZ4200727003)

作者简介: 李坚(1963-), 女, 昆明理工大学教授, 研究方向: 有色金属冶金、冶金电化学, (E-mail) kglj1010@163.com。

从含金银的物料中提取金银的化学方法主要有氰化法^[1-2]、硫代硫酸盐法^[3-4]、硫氰化物法^[5-6]和硫脲法^[7-8]等。硫脲法是用含有氧化剂(如 Fe^{3+} 、 H_2O_2 等)的酸性硫脲(TU)溶液浸出含金银的物料,使金银氧化并与硫脲形成配合物进入溶液中^[9-10]。硫脲法因具有试剂无毒或低毒性、选择性好且浸出速度快等优点而备受重视,并被越来越多地用于从含量较低的一些金银矿^[11-13]、湿法炼锌浸出渣^[14]、电子废料^[15-17]等物料中回收金银。对于硫脲浸出液中的金银,可通过活性炭或生物吸附剂吸附^[17-18],离子交换法^[19]加以富集,或采用锌、铝等活泼金属置换^[20-21]、电沉积^[22-23]等方法进行回收。电沉积法过程简单,所得阴极产物中金银含量高,便于进一步分离纯化,电积尾液可返回浸出,易于循环利用。叶富兴^[22]采用酸性硫脲溶液浸出含银 1.1(质量分数,%)的银精矿,获得含 $\text{Ag}(\text{I})$ 2.1 g/L 的贵液,用钛板作阳极,不锈钢板作阴极,控制阴极电流密度为 70 A/m^2 进行银电积,获得银电积回收率 95.65%,但电流效率仅 11.46%。由于通常所处理的物料金银含量较低,所得浸出液中 $\text{Au}(\text{I})$ 、 $\text{Ag}(\text{I})$ 和 TU 浓度一般分别低于 0.05、2 和 10 g/L,因此,对含金银酸性硫脲溶液的电化学行为的研究主要集中在低浓度 $\text{Au}(\text{I})$ 、 $\text{Ag}(\text{I})$ 和低浓度 TU 溶液。Díaz 等^[23-24]采用循环伏安对酸性硫脲溶液中金(1.0×10^{-5})、银(1.0×10^{-4})电沉积的研究结果表明,溶液中存在 $\text{Pb}(\text{II})$ 1.0×10^{-5} 、 $\text{Zn}(\text{II})$ 1.0×10^{-5} 或 $\text{Fe}(\text{II})$ 1.0×10^{-4} 会使金、银的起始还原电位正移,但不影响它们的沉积速率,而存在 2.0×10^{-4} 的 $\text{Cu}(\text{II})$ 会使金、银的电还原速率略微减小;另外,溶液中氧的还原有助于提高电流效率,通过控制阴极还原电位和电解液流速,大幅度减弱了阴极的析氢反应。

对于 $\text{Au}(\text{I})$ 、 $\text{Ag}(\text{I})$ 和 TU 浓度均较高的酸性硫脲溶液的电化学行为的研究未见报道,笔者以含 TU 50 g/L、 Fe^{3+} 5 g/L、pH 1 的硫酸溶液于 40°C 浸出含银 17.5(质量分数,%)、金 0.19(质量分数,%)的铜阳极泥,获得含 $\text{Ag}(\text{I})$ 7.24 g/L、 $\text{Au}(\text{I})$ 0.07 g/L 的酸性硫脲浸出液,用循环伏安法研究了酸性硫脲浸出液中金、银、铁等各物种在阴极电还原的析出电位。

1 实验

1.1 试剂与仪器

试剂:硫脲(TU),硫酸铁($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),硫酸银(Ag_2SO_4),硫酸均为分析纯。

仪器:CHI 600C 型电化学工作站(上海辰华),RET 加热磁力搅拌器(德国 IKA)。

1.2 溶液的配制

1)模拟银浸出液: 40°C 下,0.05 mol/L H_2SO_4 +5 g/L Fe^{3+} +1.0 g/L $\text{Ag}(\text{I})$ 溶液中最后添加 50 g/L TU 配制成含 Fe^{3+} 5 g/L、 $\text{Ag}(\text{I})$ 1.0 g/L、TU 50 g/L、pH 1.0 的 H_2SO_4 溶液。

2)模拟金浸出液:以 0.05 mol/L H_2SO_4 +5 g/L Fe^{3+} +50 g/L TU 溶液 250 mL,于 40°C 下鼓空气浸出金微粒(Au 99.9(质量分数,%)12 h,浸出时以硫酸调 pH 1.0,得到含 $\text{Au}(\text{I})$ 0.07 g/L 的浸出液。

3)铜阳极泥浸出液:以含 5 g/L Fe^{3+} +50 g/L TU、pH 1.0 的硫酸溶液 250 mL,于 40°C 鼓空气浸出 20 g 铜阳极泥(含银 17.5(质量分数,%)、金 0.19(质量分数,%)12 h,浸出时以硫酸调控 pH 1.0,获得含 $\text{Ag}(\text{I})$ 7.24 g/L、 $\text{Au}(\text{I})$ 0.07 g/L 的浸出液。

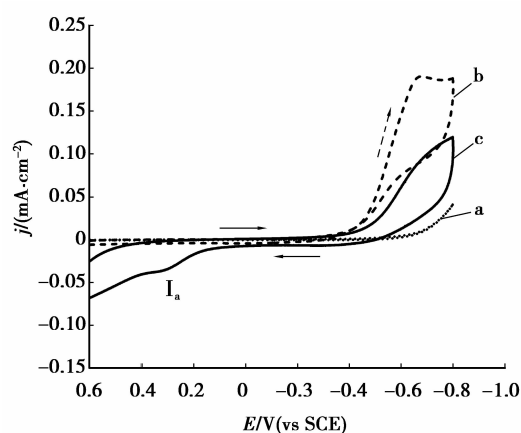
1.3 循环伏安测试

以 50 mL 烧杯作为电解池,工作电极为 2.0 cm^2 钛片,对电极为 9.0 cm^2 钛片,参比电极为饱和甘汞电极(SCE);每次测试前,用 05# 金相砂纸打磨抛光钛片电极,再分别用丙酮、蒸馏水冲洗干净;电解液温度为 40°C ,测试前通氮气 15 min;扫描电位范围 0.60 ~ -0.80 V,扫描速度 $10 \sim 200 \text{ mV/s}$ 。本文中的电位均为相对于饱和甘汞电极。

2 结果与讨论

2.1 硫脲的循环伏安

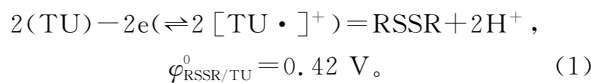
pH 1.0 的酸性硫脲溶液的循环伏安曲线如图 1 所示。



a: H_2O ; b: H_2SO_4 溶液, pH=1.0;
c: TU 50 g/L + H_2SO_4 溶液, pH=1.0
图 1 酸性硫脲溶液的循环伏安曲线
(扫速 10 mV/s , 313 K)

从图 1 可以看出:a 线中,纯水的析氢反应起始还原电位为 -0.50 V ,析氢反应的电流密度较小, -0.8 V 时的电流密度仅为 0.035 mA/cm^2 ;电位回扫至 0.6 V 时未产生阳极电流。b 线中,pH 1.0 的 H_2SO_4 溶液析氢反应起始电位为 -0.25 V ,电位增至 -0.40 V 后阴极电流密度快速增大,表明析氢反应加剧,电位增至 -0.68 V 时出现还原峰,阴极表面有明显气泡析出,此时阴极电流密度为 0.190 mA/cm^2 ;电位回扫至 0.6 V 时也未产生阳极电流。c 线中,pH 1.0 的 H_2SO_4 溶液中增加了 50 g/L TU ,与 b 线相比,阴极析氢反应的起始电位基本不变,但是 $-0.40\sim-0.80\text{ V}$ 电位区间析氢反应的电流密度却显著降低,TU 分子在阴极表面吸附形成吸附膜,抑制了还原产物氢原子的吸附/脱附^[25];当电位回扫至 0 V 左右,开始出现阳极电流,回扫至 0.30 V 左右时出现一个肩状峰 I_a ,可确定为 TU 在阳极发生电化学氧化。TU 的电化学氧化可按两步进行^[25-26],电位低于 0.9 V (vs SHE)时,TU 的第 1 步氧化首先形成硫脲自由基 $[\text{TU}\cdot]^+$ 中间体,继而形成二硫甲脒(RSSR);当电位高于 0.9 V (vs SHE)时,TU 发生第 2 步氧化,此过程不基于 RSSR 进行,而是由硫脲自由基 $[\text{TU}\cdot]^+$ 中间体的进一步氧化。

第 1 步:



第 2 步:



第 2 步氧化过程复杂,产物较多,主要有甲脒亚磺酸($\text{H}_2\text{NHNC}\text{SO}_2\text{H}$)、甲脒磺酸($\text{H}_2\text{NHNC}\text{SO}_3\text{H}$)、氨脒(NH_2CN)、脲($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$)、 S^0 、 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_2 和 N_2 等。图 1 中回扫电位未达到 0.9 V (vs SHE),因此 TU 只发生第 1 步电化学氧化,其峰值电流密度仅为 0.04 mA/cm^2 。

2.2 Fe^{3+} 的循环伏安

pH 1.0 的 H_2SO_4 溶液中含 5 g/L Fe^{3+} 的循环伏安曲线见图 2 所示。

由图 2 可以看出, Fe^{3+} 在 0.15 V 左右开始发生还原反应,在 $-0.3\sim-0.5\text{ V}$ 之间出现一个还原峰,但阴极表面没有沉积物,说明在此电位范围内只发生了 Fe^{3+} 到 Fe^{2+} 的还原,起始还原电位 $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ 为 0.15 V ;虽然 $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0.77\text{ V}$ (vs SHE)^[27],但因溶液中 Fe^{3+} 仅为 5 g/L (0.089 mol/L),此时 $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ 相对于标准电极电位负移了大约 0.38 V ;随扫速增大,阴极峰值电位基本不变,但峰值电流随之增大。将图 2 中各扫速的峰值电流密度 I_{PC} 对扫速 $v^{1/2}$ 作图,如图 3 所示。

可以看出, I_{PC} 与 $v^{1/2}$ 呈线性关系,表明 Fe^{3+} 到 Fe^{2+} 的还原反应受扩散控制。阴极峰值电位 φ_{P} 与扫速 v 无关,说明 Fe^{3+} 到 Fe^{2+} 还原过程是可逆的。对于可逆体系,峰值电流密度 I_{PC} 和电位扫描速度 v 之间存在下列关系^[28]

$$I_{\text{PC}} = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} D_0^{1/2} c_0 v^{1/2}, \quad (3)$$

式中: n 为电极反应转移的电子数; D_0 为反应物(Fe^{3+})的扩散系数; c_0 为反应物的初始浓度。由图 2 可知: $I_{\text{PC}} = 3.33 \times 10^{-2}\text{ A/cm}^2$, $n = 1$, $c_{\text{Fe}^{3+}} = 8.93 \times 10^{-5}\text{ mol/cm}^3$, $v = 0.20\text{ V/s}$;由式(3)可得 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 时 Fe^{3+} 在 pH 1.0 的 H_2SO_4 溶液中的扩散系数 $D_{\text{Fe}^{3+}}$ 为

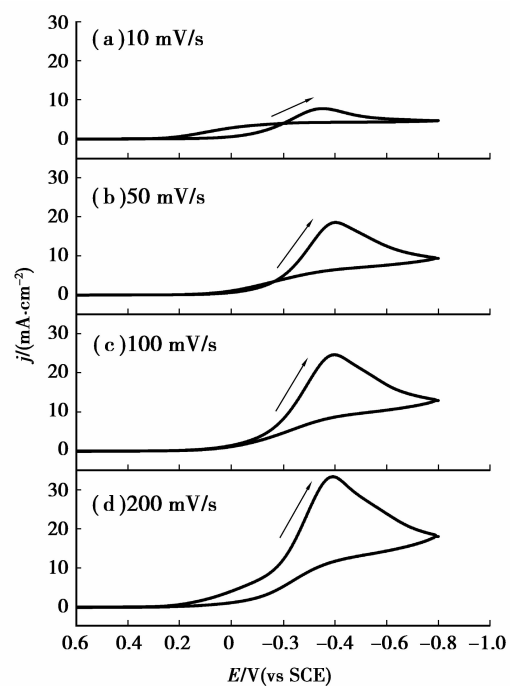


图 2 不同扫速下含 5 g/L Fe^{3+} 的硫酸溶液的循环伏安曲线 (313 K , $\text{pH}=1.0$)

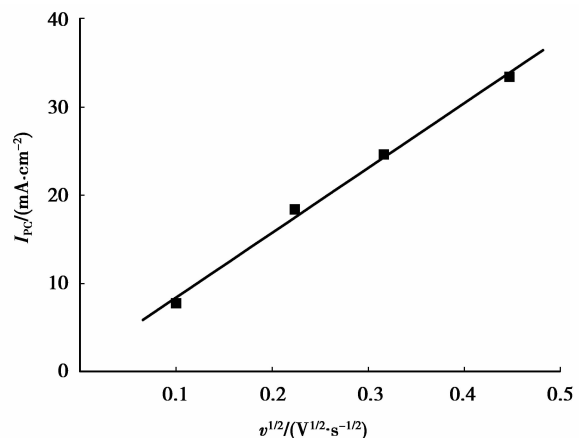


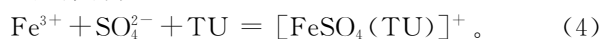
图 3 阴极峰值电流密度 I_{PC} 与扫速 $v^{1/2}$ 的关系 (313 K , $\text{pH}=1.0$)

$9.61 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, 而 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时 Fe^{3+} 在 $1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的扩散系数为 $3.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}^{[29]}$, 说明温度升高, 加速了 Fe^{3+} 离子的扩散。

此外, 图 2 中还可以看出, 当扫速为 10 mV/s 时出现一个较小的滞留环, 但随着扫速的增加, 滞留环逐渐减小; 扫速增至 100 mV/s 时, 滞留环消失。说明扫速较低时, 阴极区域生成的 Fe^{2+} 在回扫的过程中有足够的时间脱离阴极表面的反应区, 同时溶液本体的 Fe^{3+} 也有足够时间扩散至阴极表面, 因此回扫时 Fe^{3+} 仍有一定的还原电流, 出现了伏安曲线的交叉; 随着扫速的增加, 阴极表面附近 Fe^{3+} 贫化加剧, 回扫时 Fe^{3+} 的还原电流减小, 滞留环逐渐消失。

2.3 硫脲与 Fe^{3+} 共存时的循环伏安

仅含有 5 g/L Fe^{3+} 、 $\text{pH} 1.0$ 的 H_2SO_4 溶液呈黄色, 当加入 TU (50 g/L) 后溶液立即变为棕红色, 此时 Fe^{3+} 与 TU 按式(4)发生配位反应生成 $[\text{FeSO}_4(\text{TU})]^+$ ^[12], 其生成稳定常数 β 为 $6.64^{[23]}$, 室温下这种棕红色溶液大约在 10 min 内稳定, 之后棕红色逐渐消失, 溶液变为无色, 再逐渐变浑浊, 析出淡黄色固体物质。



$\text{pH} 1.0$ 的 H_2SO_4 溶液中同时含有 5 g/L Fe^{3+} 和 50 g/L TU 时的循环伏安测试结果如图 4 所示。

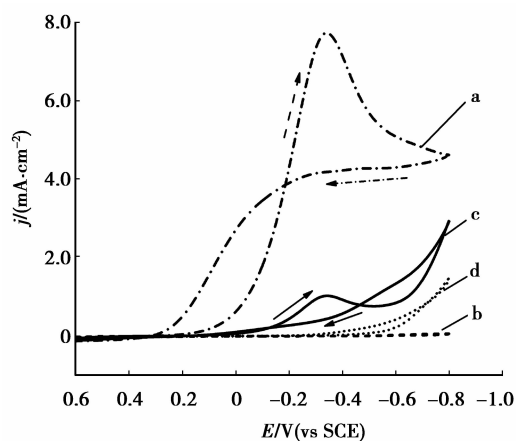
图 4 中 a 线为 $\text{pH} 1.0$ 的 $\text{H}_2\text{SO}_4 + 5 \text{ g/L Fe}^{3+}$ 溶液的循环伏安曲线, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的还原峰值电流密度为 7.8 mA/cm^2 。c 线为 $\text{pH} 1.0$ 的 $\text{H}_2\text{SO}_4 + 5 \text{ g/L Fe}^{3+}$ 溶液最后添加 50 g/L TU 并放置 5 min 的循环伏安曲线, 与 a 线相比可以看出, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的还原峰值电位基本不变 (-0.33 V), 但 Fe^{3+} 的起始还原电位明显负移, 而且峰值电流密度显著降低至 1.0 mA/cm^2 , 说明 c 线中 Fe^{3+} 与 TU 共存 (5 min) 使 Fe^{3+} 浓度显著降低。根据图 1 和图 2 的结果, TU 氧化为 RSSR 的起始电位 $\varphi_{\text{RSSR}/\text{TU}}$ 为 0 V , 而 $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ 为 0.15 V , 因此当 Fe^{3+} 与 TU 共存时, 必然发生 Fe^{3+} 氧化 TU 生成 RSSR 的反应:



说明 Fe^{3+} 与 TU 一经混合, 两者之间的配位反应和氧化反应就同时发生, 使溶液中 Fe^{3+} 浓度快速降低, 由于 $[\text{FeSO}_4(\text{TU})]^+$ 并不十分稳定, 而 Fe^{3+} 对 TU 的氧化反应却持续进行, 使得先前生成的 $[\text{FeSO}_4(\text{TU})]^+$ 发生分解, 浓度逐渐降低, 棕红色消失, 最终溶液中的 $[\text{FeSO}_4(\text{TU})]^+$ 全部分解, Fe^{3+} 被耗尽, 溶液变为无色。d 线为 $\text{pH} 1.0$ 的 $\text{H}_2\text{SO}_4 + 5 \text{ g/L Fe}^{3+}$ 溶液最后添加 50 g/L TU 并放置 24 h 后的循环伏安曲线, 此时 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的还原峰已完全消失, 在 $-0.5 \sim -0.8 \text{ V}$ 电位区间阴极还原电流逐渐增加, 为析氢反应所致。此外, 在含有 Fe^{3+} 的酸性溶液中, TU 还可被进一步氧化, 生成元素硫析出^[30]。

2.4 模拟浸出液的循环伏安

Ag^+ 与 TU 主要形成 $[\text{Ag}(\text{TU})]^+$, $[\text{Ag}(\text{TU})_2]^+$, $[\text{Ag}(\text{TU})_3]^+$ 和 $[\text{Ag}(\text{TU})_4]^+$ 4 种配离子, 它们的累积生成常数 $\beta_{[\text{Ag}(\text{TU})]^+}$, $\beta_{[\text{Ag}(\text{TU})_2]^+}$, $\beta_{[\text{Ag}(\text{TU})_3]^+}$ 和 $\beta_{[\text{Ag}(\text{TU})_4]^+}$ 分别为: $10^{7.59}$ 、 $10^{10.35}$ 、 $10^{12.87}$ 和 $10^{13.57}^{[23]}$ 。模拟银浸出液中 $c_{\text{Ag}^+} = 9.26 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $c_{\text{TU}} = 0.66 \text{ mol/L}$ (即 50.0 g/L), 以 $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ 和 α_4 分别表示溶液中游离的 Ag^+ , $[\text{Ag}(\text{TU})]^+$, $[\text{Ag}(\text{TU})_2]^+$, $[\text{Ag}(\text{TU})_3]^+$ 和 $[\text{Ag}(\text{TU})_4]^+$ 的摩尔分数 ($\alpha_i = c_{[\text{Ag}(\text{TU})_i]^+} / c_{\text{Ag}^+}$, $i=0 \sim 4$), 根据热力学平衡计算出不同配位数的银硫脲配离子的摩尔分数与 TU 浓度的关系如图 5 所示^[31-32]。从图 5 中可以看出, TU 浓度



a: $\text{Fe}^{3+} 5 \text{ g/L}$, $\text{pH}=1.0$; b: $\text{TU} 50 \text{ g/L}$, $\text{pH}=1.0$;
c: $\text{TU} 50 \text{ g/L} + \text{Fe}^{3+} 5 \text{ g/L}$, $\text{pH}=1.0$ 放置 5 min ;
d: $\text{TU} 50 \text{ g/L} + \text{Fe}^{3+} 5 \text{ g/L}$, $\text{pH}=1.0$ 放置 24 h

图 4 同时含有 TU 与 Fe^{3+} 的硫酸溶液的循环伏安曲线 (扫速 10 mV/s , 313 K)

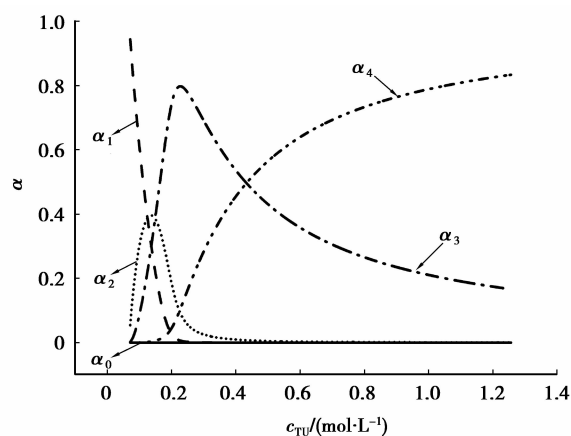


图 5 模拟银浸出液中不同配位数的银硫脲配离子的摩尔分数与硫脲浓度的关系

为 0.66 mol/L 的模拟银浸出液中,银主要以 $[\text{Ag}(\text{TU})_3]^+$ 和 $[\text{Ag}(\text{TU})_4]^+$ 形式存在,且所占摩尔分数 α_3, α_4 分别为 0.242 4、0.756 4,即 $c_{[\text{Ag}(\text{TU})_4]^+} / c_{[\text{Ag}(\text{TU})_3]^+}$ 浓度比为 3.1。

图 6(a) 为 pH 1.0 的 $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1.0 \text{ g/L Ag}^+ + 50 \text{ g/L TU}$ 溶液的循环伏安曲线,在扫描电位范围内出现还原峰 I_c 和氧化峰 I_a 。 I_c 为 $[\text{Ag}(\text{TU})_4]^+$ 按式(6)发生还原反应生成 Ag^0 ,其起始还原电位 $\varphi_{[\text{Ag}(\text{TU})_4]^+/\text{Ag}^0}$ 为 -0.50 V ,并在 -0.57 V 处达到峰值电流密度。

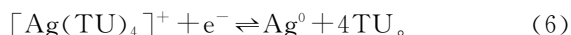


图 6(a) 中氧化峰 I_a 的电位为 $-0.4 \sim 0 \text{ V}$,其峰值电位为 -0.29 V ,与 Hajbi 等^[33] 研究酸性硫脲溶液中 Ag^0 氧化形成 $[\text{Ag}(\text{TU})_3]^+$ 的电位为 $-0.4 \sim 0 \text{ V}$ 相符。

图 6(b) 为模拟银浸出液放置 24 h 后测得的循环伏安曲线,在扫描电位范围内只出现一对还原峰 II_c /氧化峰 II_a ;图 6(b) 与图 6(a) 极为相似,说明还原峰 II_c 和氧化峰 II_a 应为 $[\text{Ag}(\text{TU})_4]^+/\text{Ag}^0$ 电对的还原/氧化过程;图 6(b) 与图 4 对比可以看出,图 6(b) 中在 -0.33 V 处的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对还原峰消失,进一步说明当 Fe^{3+} 与 TU 共存一定时间后, Fe^{3+} 因与 TU 发生氧化还原反应而相互被消耗。由于图 6 中的 TU 浓度远远大于 Fe^{3+} 浓度,因此图 6(b) 的溶液中 Fe^{3+} 已被消耗殆尽。然而,在实际的浸出过程中,由于空气 (O_2) 的鼓入使 Fe^{2+} 再次氧化为 Fe^{3+} ,而 RSSR 则因发挥氧化剂的作用按式(1)的逆反应又转化为 TU。

将图 6(a) 和 (b) 与图 1 对比不难看出, Ag^0 转化为 $[\text{Ag}(\text{TU})_4]^+$ 的电位远比 TU 转化为 RSSR 的电位负,表明在有单质银存在时,银在 TU 之前优先被氧化;而且 Ag^0 的氧化电流远远大于 TU 的氧化电流,使图 6(a)、(b) 中 0.30 V 附近 TU 的氧化峰太弱而难以体现。另外,图 6(a)、(b) 中也未能看到 RSSR 的还原峰,这应该归结为溶液中 RSSR 浓度很低,未能形成明显的 RSSR 还原峰。由于 TU 的第 2 步氧化不是基于 RSSR,而是硫脲自由基 $[\text{TU} \cdot]^+$ 进一步发生氧化反应的结果^[24],此外,由于存在单质银的优先氧化,从而很大程度上减少了 TU 氧化为 RSSR 的机会。

Au^+ 与 TU 主要形成 $[\text{Au}(\text{TU})_2]^+$ 配离子,其累积生成常数 $\beta_{[\text{Au}(\text{TU})_2]^+}$ 为 $10^{21.96}$ ^[23]。模拟金浸出液的循环伏安曲线如图 7 所示。

由图 7 可以看出 $[\text{Au}(\text{TU})_2]^+$ 的起始还原电位 $\varphi_{[\text{Au}(\text{TU})_2]^+/\text{Au}}$ 为 -0.32 V ,对应的还原峰的峰值电位为 -0.59 V ,由于 $[\text{Au}(\text{TU})_2]^+$ 浓度仅为 0.07 g/L ($3.55 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$),因此峰值电流密度仅为 0.31 mA/cm^2 ,而且 $\varphi_{[\text{Au}(\text{TU})_2]^+/\text{Au}}$ 相对于标准电极电位 ($\varphi_{[\text{Au}(\text{TU})_2]^+/\text{Au}}^0 = 0.38 \text{ V}$ (vs SHE)^[23]) 负移了大约 0.45 V 。对比图 6、图 7 和图 1 的结果可以看出,虽然溶液中 $[\text{Au}(\text{TU})_2]^+$ 的浓度远低于 $[\text{Ag}(\text{TU})_4]^+$,但 $[\text{Au}(\text{TU})_2]^+$ 仍可优先于 $[\text{Ag}(\text{TU})_4]^+$ 在阴极还原析出,并不可避免地伴随着析氢反应的发生。

2.5 铜阳极泥浸出液的循环伏安

铜阳极泥浸出液电沉积时,阴极上可能发生电化学还原的组分有 Fe^{3+} , Fe^{2+} , RSSR, H^+ , $[\text{Ag}(\text{TU})_i]^+$, $[\text{Au}(\text{TU})_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{TU})_4]^{2+}$ 和 $[\text{Pb}(\text{TU})_4]^{2+}$ 等,其中 H^+ 和 $[\text{Ag}(\text{TU})_i]^+$ 的浓度远远高于其他组分。

铜阳极泥浸出液的循环伏安曲线见图 8(a) 所示,将图

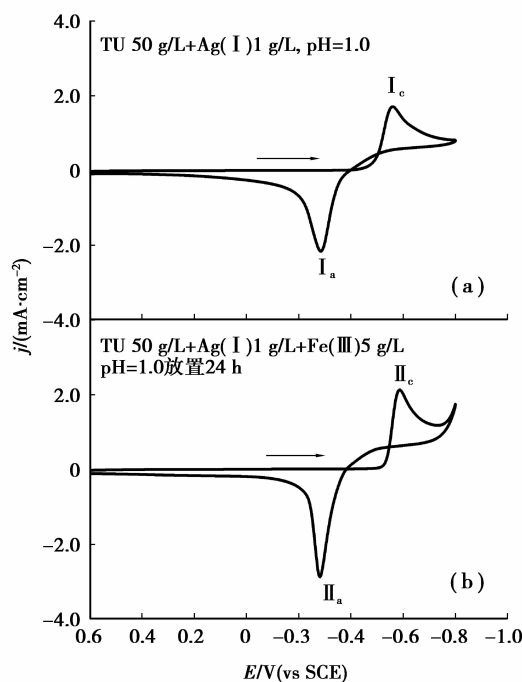


图 6 模拟银浸出液的循环伏安曲线(扫速 10 mV/s , 313 K)

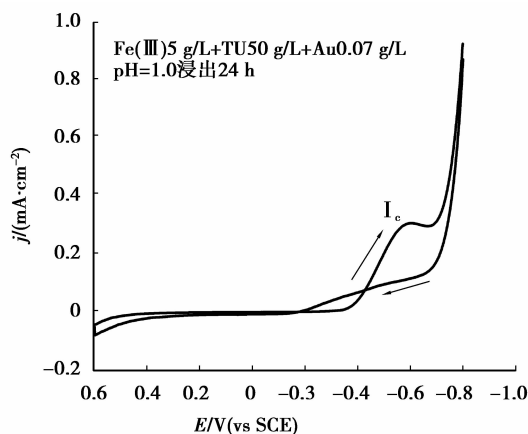


图 7 模拟金浸出液的循环伏安曲线(扫速 10 mV/s , 313 K)

8(a)中 $-0.28 \sim -0.38$ V 电位范围的循环伏安曲线进行局部放大(如图 8(b)所示),可以看出铜阳极泥浸出液的起始还原电位为 -0.32 V,应为 $[\text{Au}(\text{TU})_2]^+$ 优先被还原为 Au^0 ;图 8(a)中明显可见的还原峰 III_c,应为 $[\text{Au}(\text{TU})_2]^+$ 至 Au^0 以及 $[\text{Ag}(\text{TU})_4]^+$ 至 Ag^0 的 2 个还原峰相连和叠加,峰值电位为 -0.47 V;由于图 8 中铜阳极泥浸出液银的浓度 c_{AgT} 为图 6 的 7 倍,致使图 8 中 $[\text{Ag}(\text{TU})_4]^+$ 还原起始电位正移至大约 -0.36 V,还原峰 III_c 的峰值电流密度为图 6 的大约 7 倍。将图 8(a)与图 2 对比,在 $0.15 \sim -0.32$ V 之间未产生还原电流,说明酸性 TU 溶液浸出铜阳极泥结束后,共存的 Fe^{3+} 被剩余的 TU 还原为 Fe^{2+} ,因此循环伏安曲线上未出现 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的还原峰。此外,当扫描电位超过 -0.70 V 时,阴极表面析出大量气泡,此时电流密度达到 24.25 mA/cm^2 ,说明氢的析出已经非常剧烈,这可能是由于还原生成的 Au^0 和 Ag^0 等覆盖在阴极表面,改变了阴极表面的电化学特性,降低了氢的析出过电位,使析氢反应加剧。

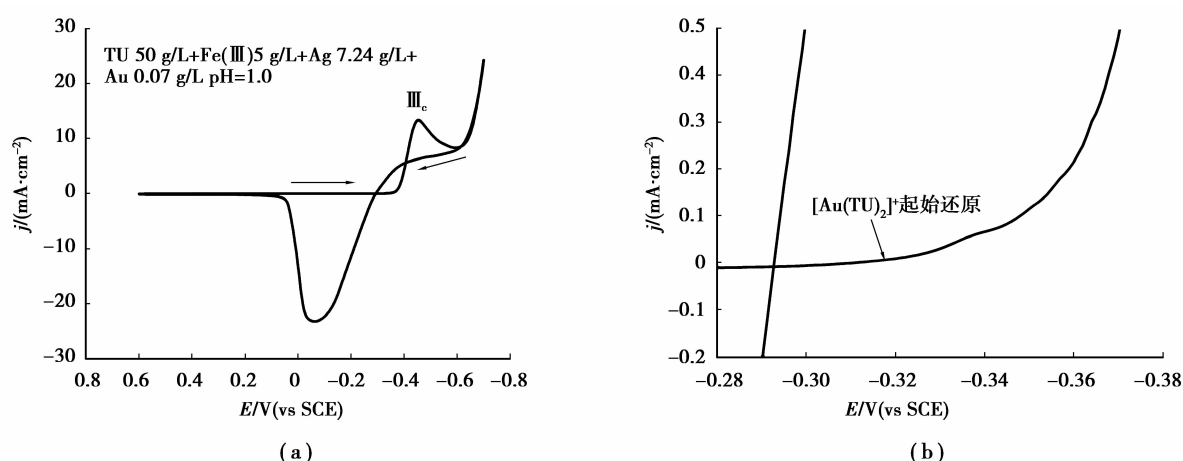


图 8 铜阳极泥浸出液的循环伏安曲线(扫速:10 mV/s,313 K)

其他杂质金属的硫脲配离子如 $[\text{Cu}(\text{TU})_4]^{2+}$ 、 $[\text{Pb}(\text{TU})_4]^{2+}$ 等在铜阳极泥浸出液中的浓度均小于 0.1 g/L ,故在图 8(a)中未能形成明显的还原峰。

综上所述,以酸性硫脲溶液浸出铜阳极泥,于 40°C 对硫脲浸出液进行电沉积时,金在阴极上优先被还原析出,继而与银同时还原析出,阴极上同时还伴随着氢气的析出、RSSR 的还原和杂质金属的还原,由于 RSSR 和杂质金属的浓度都不高,因此阴极析氢才是降低电流效率的主要原因。通过适当增大阴极沉积面积、降低电流密度,可有效降低电沉积的槽电压(阴极电位),抑制阴极大量析氢,提高电流效率。

3 结 论

铜阳极泥的酸性硫脲浸出液中,金银和硫脲的配离子主要以 $[\text{Au}(\text{TU})_2]^+$ 、 $[\text{Ag}(\text{TU})_4]^+$ 和 $[\text{Ag}(\text{TU})_3]^+$ 的形式存在,且 $c_{[\text{Ag}(\text{TU})_4]^+}/c_{[\text{Ag}(\text{TU})_3]^+}$ 浓度比为 3.1;浸出液中 Fe^{3+} 、 H^+ 、 $[\text{Au}(\text{TU})_2]^+$ 、 $[\text{Ag}(\text{TU})_4]^+$ 和 $[\text{Ag}(\text{TU})_3]^+$ 在阴极电还原的起始电位分别为: 0.15 、 -0.25 、 -0.32 和 -0.36 V,当金、银浓度降低时,它们的还原电位将进一步负移;当浸出液中硫脲浓度比 Fe^{3+} 浓度高得多时,因两者间的氧化还原反应而使 Fe^{3+} 转为 Fe^{2+} ,还原峰消失。于 40°C 对硫脲浸出液进行电沉积时,各物种在阴极电还原的先后顺序为: Fe^{3+} 、 H^+ 、 $[\text{Au}(\text{TU})_2]^+$ 、 $[\text{Ag}(\text{TU})_4]^+$ 和 $[\text{Ag}(\text{TU})_3]^+$ 。金在阴极上优先于银被还原析出,继而与银同时还原析出,并伴随着氢气的析出、RSSR 和杂质金属的还原,而阴极析氢是降低电流效率的主要原因。因此,适当降低电沉积时的阴极电流密度,避免阴极电位过负而大量析氢,可以在保证金、银完全沉积的同时有效提高电流效率。硫脲浸出-电解沉积工艺可简化从含金银的物料中提取金银的流程,实现浸出剂的循环利用。

参考文献:

- [1] Karimi P, Abdollahi H, Amini A, et al. Cyanidation of gold ores containing copper, silver, lead, arsenic and antimony [J]. International Journal of Mineral Processing, 2010, 95(1/4): 68-77.
- [2] Muir D M. A review of the selective leaching of gold from oxidised copper-gold ores with ammonia-cyanide and new

- insights for plant control and operation original research article [J]. *Minerals Engineering*, 2011, 24(6): 576-582.
- [3] Ficeriová J, Baláz P, Villachica C L. Thiosulfate leaching of silver, gold and bismuth from a complex sulfide concentrates [J]. *Hydrometallurgy*, 2005, 77(1/2): 35-39.
- [4] Ha V H, Lee J C, Jeong J, et al. Thiosulfate leaching of gold from waste mobile phones [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178(1/3): 1115-1119.
- [5] Li J S, Safarzadeh M S, Moats M S, et al. Thiocyanate hydrometallurgy for the recovery of gold. Part I: chemical and thermodynamic considerations [J]. *Hydrometallurgy*, 2012(113/114): 1-9.
- [6] Yang S H, Chen G T, Cai Y N, et al. Selective leaching of silver-rich residue in NH_4SCN solution under oxygen [J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, 77(1/2): 1-6.
- [7] Gönen N, Körpe E, Yildırım M E, et al. Leaching and CIL processes in gold recovery from refractory ore with thiourea solutions [J]. *Minerals Engineering*, 2007, 20(6): 559-565.
- [8] Li J Y, Xu X L, Liu W Q. Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards of waste mobile phones [J]. *Waste Management*, 2012, 32(6): 1209-1212.
- [9] Marsden J O, House I. *The chemistry of gold extraction* [M]. 2nd ed. Warrenton; Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 2006.
- [10] 程德平, 夏式均. 硫脲浸出银及其机理的探讨 [J]. *杭州大学学报: 自然科学版*, 1996, 28(1): 39-44.
CHENG Deping, XIA Shijun. Study on silver leaching by thiourea and discussion of micromechanism [J]. *Journal of Hangzhou University: Natural Science Edition*, 1996, 28(1): 39-44.
- [11] 方兆珩, Muhammed M. 硫脲浸取硫化精矿中的金和银 [J]. *中国有色金属学报*, 1992, 2(5): 63-67.
FANG Zhaoxian, Muhammed M. Thiourea leaching of gold and silver from sulfide concentrate [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 1992, 2(5): 63-67
- [12] Deng T L, Liao M X, Wang M H, et al. Technical note enhancement of gold extraction from biooxidation residues using an acidic sodium sulphite-thiourea system [J]. *Minerals Engineering*, 2001, 14(2): 263-268.
- [13] 吴争平, 尹周澜, 黄开国, 等. 辉银矿在硫脲体系中浸出银的热力学分析 [J]. *贵金属*, 2000, 21(4): 29-33.
WU Zhengping, YIN Zhoulan, HUANG Kaiguo, et al. Leaching thermodynamic analysis of argentite in thiourea system [J]. *Precious Metals*, 2000, 21(4): 29-33.
- [14] 黄开国, 胡天觉. 硫脲法从锌的酸浸渣中回收银 [J]. *中南工业大学学报*, 1998, 29(6): 538-541.
HUANG Kaiguo, HU Tianjue. Silver recovery with thiourea system from acidic leaching residues of zinc hydrometallurgy [J]. *Journal of Central South University of Technology*, 1998, 29(6): 538-541.
- [15] Ficeriová J, Baláz P, Dutková E, et al. Leaching of gold and silver from crushed Au-Ag wastes [J]. *The Open Chemical Engineering Journal*, 2008, 2: 6-9.
- [16] 吴骏, 陈亮, 邱丽娟, 等. 废电路板硫脲提金研究 [J]. *黄金*, 2008, 29(6): 55-58.
WU Jun, CHEN Liang, QIU Lijuan, et al. Study on selectively leaching gold from waste printed circuit boards with thiourea [J]. *Gold*, 2008, 29(6): 55-58.
- [17] Gurung M, Adhikari B B, Kawakita H, et al. Recovery of gold and silver from spent mobile phones by means of acid thiourea leaching followed by adsorption using biosorbent prepared from persimmon tannin [J]. *Hydrometallurgy*, 2013, 133: 84-93.
- [18] Zhang H G, Ritchie I M, Brooy S R L. The adsorption of gold thiourea complex onto activated carbon [J]. *Hydrometallurgy*, 2004, 72(3-4): 291-301.
- [19] Syed S. Recovery of gold from secondary sources: A review [J]. *Hydrometallurgy*, 2012(115/116): 30-51.
- [20] Teutli M, Lapidus G, Gonzalez I. The kinetics of silver cementation from thiourea solutions using aluminium [J]. *Mining, Metallurgy and Exploration*, 1990(24): 249-256.
- [21] Lee H Y, Kim S G, Oh J K. Cementation behavior of gold and silver onto Zn, Al and Fe powders from acid thiourea solutions [J]. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 1997, 36(3): 149-155.
- [22] 叶富兴. 硫脲法从银精矿中提取银、金的研究 [J]. *矿冶工程*, 2006, 26(4): 181-83.
YE Fuxing. Recovery silver and gold from silver concentrate by thiourea method [J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2006, 26(4): 181-83.
- [23] Diaz M E P, González I, Lapidus G T. Electrodeposition of a silver-gold alloy (DORé) from thiourea solutions in the presence of other metallic ion impurities [J]. *Hydrometallurgy*, 2008, 93(1/2): 23-29.

- [11] Gu J, Vichare N, Ayyub B, et al. Application of grey prediction model for failure prognostics of electronics [J]. *International Journal of Performability Engineering*, 2010, 6(5): 435-442.
- [12] 李国祯, 李希建, 施天虎. 煤层瓦斯含量影响因素分析及灰色预测[J]. *工业安全与环保*, 2011, 37(9): 53-55.
LI Guozhen, LI Xijian, SHI Tianhu. Analysis of factors affecting coal seam gas content and its gray prediction [J]. *Industrial Safety and Environmental Protection*, 2011, 37(9): 53-55.
- [13] 刘建华, 郝雪龙, 李松梅, 等. 基于灰色理论的高强铝合金应力腐蚀开裂预测模型的建立与应用[J]. *材料工程*, 2011(3): 60-64.
LIU Jianhua, HAO Xuelong, LI Songmei, et al. Stress corrosion cracking model based on experiment and gray theory for high strength aluminum alloy [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2011(3): 60-64.
- [14] 罗文柯, 施式亮, 李润求, 等. 灰色预测模型在能源消费需求预测中的应用[J]. *中国安全科学学报*, 2010, 20(4): 32-37.
LUO Wenke, SHI Shiliang, LI Runqiu, et al. Application of grey prediction model to energy consumption forecasting [J]. *China Safety Science Journal*, 2010, 20(4): 32-37.
- [15] 汪妮, 孙博, 张刚. 改进的灰色模型在城市工业需水量预测中的应用[J]. *西北大学学报: 自然科学版*, 2009, 39(2): 313-316.
WANG Ni, SUN Bo, ZHANG Gang. Application of the improved gray model on the prediction of city water demand in industry [J]. *Journal of Northwest University: Natural Science Edition*, 2009, 39(2): 313-316.
- [16] 李刚, 黄同愿, 闫河, 等. 公路交通事故预测的灰色残差模型[J]. *交通运输工程学报*, 2009, 9(5): 88-93.
LI Gang, HUANG Tongyuan, YAN He, et al. Grey residual error model of highway traffic accident forecast [J]. *Journal of Traffic and Transportation Engineering*, 2009, 9(5): 88-93.
- [17] 杨建飞, 刘俊民, 陈琳. 基于灰色残差模型的灌区地下水最小埋深预测[J]. *人民黄河*, 2011, 33(7): 101-102.
YANG Jianfei, LIU Junmin, CHEN Lin. Forecast of the minimum depth of groundwater in irrigation district based on the residual model of GM(1,1) [J]. *Yellow River*, 2011, 33(7): 101-102.
- [18] 王翠茹, 孙辰军, 杨静, 等. 改进残差灰色预测模型在负荷预测中的应用[J]. *电力系统及其自动化学报*, 2006, 18(1): 86-89.
WANG Cuiru, SUN Chenjun, YANG Jing, et al. Application of modified residual error gray prediction model in power load forecasting [J]. *Proceedings of the CSU-EPSA*, 2006, 18(1): 86-89.
- [19] 黄伟, 仇君. 塑料自然老化化学性能的灰色预测[J]. *广西大学学报: 自然科学版*, 2001, 26(4): 275-277.
HUANG Wei, QIU Jun. Prediction of mechanical properties of plastic natural aging with grey system theory [J]. *Journal of Guangxi University: Natural Science Edition*, 2001, 26(4): 275-277.

(编辑 王维朗)

(上接第 70 页)

- [24] Diaz M E P, Alonso A R, González I, et al. Influence of oxygen reduction and hydrogen evolution in the gold and silver direct electrodeposition process from thiourea solutions in a filter press type reactor [J]. *Hydrometallurgy*, 2012, 129-130: 90-96.
- [25] 冯加民. 硫脲电化学氧化中的物种分析和动力学分析[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2010.
- [26] Yang X Y, Moast M S, Miller J D. The interaction of thiourea and formamidine disulfide in the dissolution of gold in sulfuric acid solutions [J]. *Minerals Engineering*, 2010, 23(9): 698-704.
- [27] Dean J A. Lange's handbook of chemistry [J]. *Materials and Manufacturing Processes*, 1990, 5(4): 687-688.
- [28] 巴德, 福克纳. 电化学方法原理和应用[M]. 2 版. 邵元华, 朱果逸, 董献堆, 等, 译. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [29] 腾岛昭, 湘泽益男, 井上澈. 电化学测定方法[M]. 陈震, 姚建年, 译. 北京: 北京大学出版社, 1995.
- [30] 赵林治, 杨书廷. 硫脲稳定性研究[J]. *河南师范大学学报: 自然科学版*, 1992, 20(1): 98-102.
ZHAO Linzhi, YANG Shuting. Study on the stability of thiourea [J]. *Journal of Henan Normal University: Natural Science*, 1992, 20(1): 98-102.
- [31] 罗勤慧. 配位化学[M]. 北京: 科学出版社, 2012.
- [32] 杨显万, 邱定. 湿法冶金 [M]. 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 2011.
- [33] Hajbi A E, Chartier P. Complexation and adsorption of thiourea in sulphate medium on electrochemically roughened silver electrodes [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1987, 227(1/2): 159-170.

(编辑 张 芊)