

亚硫酸钠在碱性硫脲溶金体系中的电化学行为

陈亮¹, 唐道文^{2*}, 唐强¹, 王锋¹, 幸卫鹏¹, 王学武¹

(1. 贵州正业工程技术投资有限公司, 贵阳 550000; 2. 贵州大学 材料与冶金学院, 贵阳 550025)

摘要: 用电化学工作站测试金电极和铂电极的极化曲线和交流阻抗, 研究亚硫酸钠对碱性硫脲溶解金的影响。结果表明, 亚硫酸钠对金的腐蚀电位(E_{corr})为-0.776 V, 远低于硫脲, 腐蚀速率为0.014 mm/a, 是有效的溶金试剂; 在铂电极上测试, 硫脲在碱性条件下会发生不可逆氧化分解, 但亚硫酸钠对硫脲的氧化分解没有明显抑制作用; 当硫脲中添加亚硫酸钠后, E_{corr} 降低, 腐蚀速率增大, 电化学阻抗弧值大大降低, 协同促进金的溶解; 0.15 mol/L 硫脲+0.15 mol/L 亚硫酸钠的溶液具有最佳溶金效果。

关键词: 金的溶解; 协同效应; 极化曲线; 循环伏安曲线; 交流阻抗

中图分类号: TF831 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2020)01-0043-06

Electrochemical Behavior of Sodium Sulfite in Alkaline Thiourea System for Gold Dissolution

CHEN Liang¹, TANG Dao-wen^{2*}, TANG Qiang¹, WANG Feng¹, XING Wei-peng¹, WANG Xue-wu¹

(1. Engineering Technology Investment Co., Ltd. of Zhengye Guizhou, Guiyang 550000, China;

2. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: The polarization curves and AC impedance spectroscopy of gold and platinum electrodes were measured by an electrochemical workstation to study the effect of sodium sulfite on the dissolution of gold in alkaline thiourea solution. The results showed that the corrosion potential (E_{corr}) of gold with sodium sulfite was -0.776 V, which is far below that of thiourea, and that the corrosion rate was 0.014 mm/a, so it is an effective reagent for gold dissolution. For a platinum electrode, thiourea underwent irreversible oxidative decomposition under alkaline conditions, however, sodium sulfite had no significant inhibition effect on the oxidative decomposition of thiourea. With the addition of thiourea, the E_{corr} decreased, and the corrosion rate increased, while the electrochemical impedance arc value is significantly reduced, synergistically promoting the dissolution of gold. The solution consisting of 0.15 mol/L thiourea +0.15 mol/L sodium sulfite has the best gold solubility.

Key words: the dissolution of gold; synergistic effect; polarization curve; cyclic voltampor curve; AC impedance

硫脲提金是一项日趋完善的低毒提金新工艺, 具有浸出速度快、毒性小、药剂易再生回收、受硫化矿物杂质影响小的特点, 适用于难氧化浸出的含金矿物原料, 并且具有较好的选择性^[1]。自1941年被报道以来, 世界各国就对其理论及工艺开展了广泛研究^[2-4]。目前的研究主要集中在酸性硫脲浸金,

但是硫脲在酸性溶液中易氧化生成二硫甲脒, 并继续生成具有较高氧化态的硫产物(元素硫和硫酸根等), 增加了硫脲的消耗。硫脲酸性溶液浸金需在强酸条件下进行, 这就造成了设备腐蚀严重。在碱性介质中硫脲极不稳定, 易分解为硫化物和氨基氰, 氨基氰可转变为尿素, 因此解决硫脲稳定性的问题

收稿日期: 2019-07-07

第一作者: 陈亮, 男, 硕士研究生, 研究方向: 有色金属冶金、冶金资源综合利用。E-mail: 3440088@qq.com

*通讯作者: 唐道文, 男, 教授, 研究方向: 钢铁冶金、有色金属冶金、资源综合利用。E-mail: tangdaowen@sina.com

似乎成了现阶段的热点研究方向^[5]。

1990年代以来,柴立元等^[6-13]从硫脲在碱性介质中的稳定性入手开展一系列研究,发现了能抑制硫脲不可逆氧化分解的物质,称之为“稳定剂”,并从分子配位角度分析了亚硫酸钠抑制硫脲不可逆分解的原因,认为亚硫酸根的加入,通过氢键与碱性硫脲分子粘结,形成稳定的环状结构,降低了硫脲分子中的硫原子的 HOMO 能力,增加了硫脲的稳定性。王云燕等^[14-16]则提出硅酸钠可以有效抑制硫脲的分解,显著提高硫脲的浸金效率,并且从电化学角度研究了在碱性介质中硫脲浓度、pH 和温度等对硫脲分解以及浸金的影响。

电化学工作站可以测定金属电极在电化学池中的极化曲线、交流阻抗以及体系的循环伏安曲线等,这些腐蚀特性可用于表征体系浸出能力的差异。本工作利用电化学研究方法^[17],考察碱性硫脲及亚硫酸钠对金的溶蚀情况和溶液的分解情况,研究亚硫酸钠对碱性硫脲溶解金的影响,为碱性硫脲浸出金提供参考。

1 实验部分

实验采用试剂均为分析纯。所用仪器为 CS350 型电化学工作站。所用电极为 2 cm^2 的金片电极以及 1.5 cm^2 的铂片电极,辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极。每次实验前,金电极都经过金相砂纸打磨,稀硝酸涮洗,抛光布打磨,无水乙醇清洗,二次蒸馏水清洗,使其如镜面光滑。铂电极采用抛光布及无水乙醇清理,二次蒸馏水清洗。测定在在自制金属网笼中进行,以屏蔽外界信号干扰。每次实验均测量 3 次以上,以所测得曲线有 3 条达到较高重复度时为准。

电化学测试条件为:测定试液为硫脲、亚硫酸钠及其混合溶液,用氢氧化钠调节至 $\text{pH}=13$,温度 25°C ;金电极和铂电极采用的极化曲线扫描速率分别为 10 mV/s 和 6 mV/s ,交流阻抗频率 $0.1\sim 100000\text{ Hz}$ 。

2 结果与讨论

2.1 碱性硫脲与亚硫酸钠对金的溶蚀情况

在碱性条件下,分别测试金在氢氧化钠(NaOH , $\text{pH}=13$)、硫脲($0.15\text{ mol/L SC}(\text{NH}_2)_2$)、亚硫酸钠($0.15\text{ mol/L Na}_2\text{SO}_3$)以及混合溶液($0.15\text{ mol/L SC}(\text{NH}_2)_2+$

$0.15\text{ mol/L Na}_2\text{SO}_3$)中的极化曲线和交流阻抗图谱。测试结果如图 1 所示,极化曲线拟合结果列于表 1。

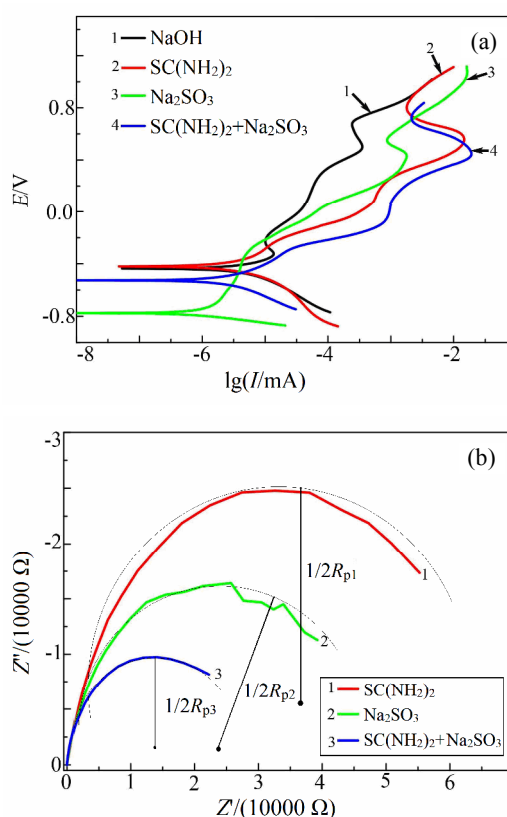


图 1 金在不同碱性溶液中的极化曲线(a)和阻抗图谱(b)

Fig.1 The polarization curves (a) and impedance spectra (b) of gold in different alkaline solutions

表 1 金在不同溶液中的极化曲线拟合结果

Tab.1 The fitting results of the polarization curves of gold in different solutions

溶液	腐蚀速率/ (mm/a)	$I_{\text{corr}}/$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$E_{\text{corr}}/$ V
0.15 mol/L SC(NH ₂) ₂	0.084	7.17×10^{-6}	-0.420
0.15 mol/L Na ₂ SO ₃	0.014	1.21×10^{-6}	-0.776
0.15 mol/L SC(NH ₂) ₂ +0.15 mol/L Na ₂ SO ₃	0.062	5.29×10^{-6}	-0.526

通常认为 NaOH 溶液对金没有溶解效果,因此将其作为参比,同时可作为调节碱性的试剂。由图 1(a)可看出,采用 NaOH 溶液时腐蚀电位(E_{corr})较高,阳极极化曲线整体的腐蚀电流均低于另外几条线。相比较下亚硫酸钠对金有一定的溶蚀效果,虽然腐蚀速率只有 0.014 mm/a ,但是其 E_{corr} 是几条线中最低的,为 -0.776 V ,说明金的腐蚀倾向最大,可视

为一种有效的浸金溶剂。硫脲溶液在碱性条件下对金也有比较理想的溶解效果，腐蚀速率达到最大的 0.084 mm/a，维钝电流密度(i_p)比亚硫酸钠溶金时更高， i_p 是钝化状态下维持电位稳定所需电流密度，体现为极化曲线钝化区最小的 I_{corr} ，并且 i_p 越大，电极钝化程度越低，更容易被溶蚀。当硫脲中添加亚硫酸钠，腐蚀电流(I_{corr})增大， E_{corr} 降低， i_p 增大。

由阻抗图谱(图 1(b))可看出，金与硫脲或亚硫酸钠的电化学阻抗谱都呈现明显的容抗弧特性，等效电路如图 2 所示，体系中溶液电阻可以忽略。在高频条件下，可以忽略其他表面状态变量对阻抗的贡献， R_p 即为电荷传递电阻，容抗半径($1/2R_p$)越大， R_p 就越大，电极腐蚀就越困难。溶液为纯硫脲时，测得容抗弧半径($1/2R_p$)最大，此时腐蚀相对困难；而亚硫酸钠溶液形成的容抗弧半径比硫脲的小，相比之下，亚硫酸钠溶金的腐蚀电流虽然没有硫脲大，但是更容易腐蚀金。当硫脲溶液中添加一定量的亚硫酸钠时，容抗弧半径变小，亚硫酸钠表现出对硫脲溶液溶金的促进作用。

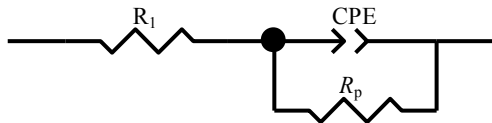


图 2 交流阻抗等效电路

Fig.2 AC impedance equivalent circuit

2.2 硫脲与亚硫酸钠在碱性体系中的分解情况

以铂电极为工作电极，测试硫脲与亚硫酸钠(溶液浓度与 2.1 相同)在碱性条件下的循环伏安曲线及阻抗图谱。测试结果如图 3 所示。

铂电极作为惰性电极，可认为不与溶液发生氧化还原反应，所测得曲线的氧化还原峰表示的是溶液自身发生的氧化还原反应。由图 3(a)可知，溶液为碱性硫脲时，曲线 1 在扫描电位为 0.34 V 时出现一个氧化分解的峰，峰值电流为 2.469 mA，可视为硫脲的氧化分解峰；回扫时没有还原峰形成，则证实了硫脲在碱性条件下会发生不可逆分解。当硫脲溶液中添加等浓度亚硫酸钠后，曲线 2 在扫描电位为 0.31V 时依然出现了一个氧化峰，峰值电流为 2.473 mA，与纯硫脲溶液的峰值电流几乎一样，且峰电势范围也基本一致，回扫时也没有出现还原峰。当溶液为碱性亚硫酸钠时，循环伏安曲线(曲线 3)没有出现氧化及还原峰，说明亚硫酸钠在碱性条件下比较稳定，没有发生氧化还原反应。

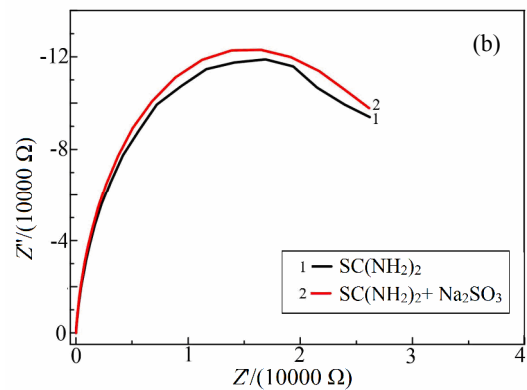
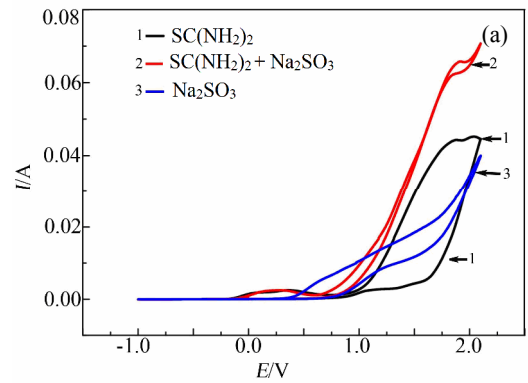


图 3 铂电极在不同碱性溶液中的循环伏安曲线(a)和阻抗图谱(b)

Fig.3 The cyclic voltametric curve(a) and impedance map(b) of platinum electrode in different alkaline solutions

由阻抗图谱(图 3(b))可看出，2 条曲线接近重叠，容抗弧形状也几乎一样，说明添加亚硫酸钠并没有使溶液发生其他反应。纯硫脲溶液形成容抗弧半径和添加亚硫酸钠后的半径之间的细微差别，可能是因为添加亚硫酸钠后溶液中的离子浓度增加，溶液电阻略微变化。

综合铂电极测试的结果表明，单一硫脲和添加亚硫酸钠的碱性溶液中形成的氧化电流峰，均为硫脲的氧化分解造成；2 个峰的峰值电流与电势范围高度重合，说明添加亚硫酸钠后对硫脲氧化分解速率没有影响；容抗弧无明显差异，表明添加亚硫酸钠也没有使硫脲氧化分解难度明显增大。这一电化学结果表明亚硫酸钠对硫脲氧化分解的抑制作用并不明显。所以作者认为文献^[6, 9, 13]将亚硫酸钠称为“稳定剂”的说法值得商榷。在硫脲溶液中添加亚硫酸钠后氧化电流增加，可能是由于其采用的电极为金电极，增加的电流包含了亚硫酸钠氧化腐蚀电极的电流。结合 2.1 的结论，将亚硫酸钠视为有协同浸金作用的促进剂更为妥当。

2.3 硫脲浓度对金阳极溶解的影响

固定亚硫酸钠浓度 0.15 mol/L, 改变硫脲的浓度, 测定金电极在混合溶液中的极化曲线和交流阻抗, 结果如图 4 所示, 拟合结果如表 2 所列。

由图 4(a)及表 2 可知, 随着硫脲浓度增加, 金电极腐蚀速率先增大后降低, 在 0.1 mol/L 时达到最大的 0.09 mm/a。硫脲浓度为 0.01 mol/L 时 E_{corr} 最

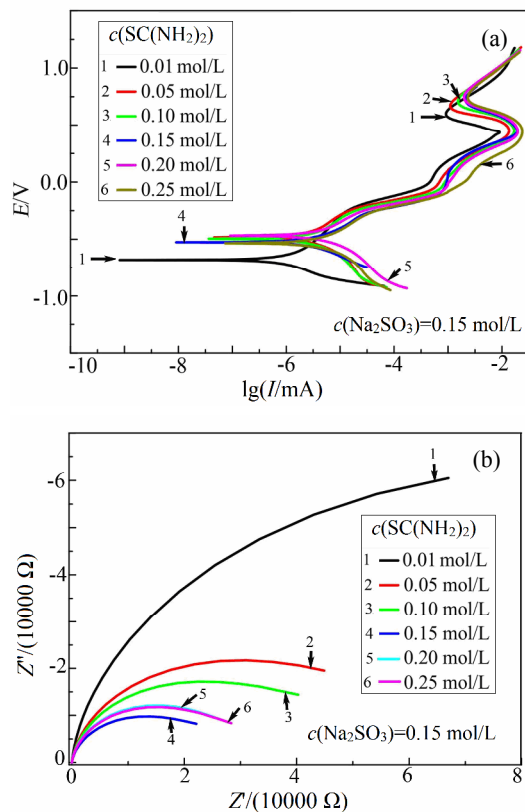


图 4 金在不同浓度硫脲溶液中的极化曲线(a)及阻抗图谱(b)
Fig.4 The polarization curves (a) and impedance spectra (b) of gold in thiourea solutions of different concentration

表 2 金在不同浓度硫脲溶液中极化曲线拟合结果

Tab.2 The fitting results of the polarization curves of gold in thiourea solution of different concentration ($c(\text{Na}_2\text{SO}_3)=0.15 \text{ mol/L}$)

$c(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)/$ (mol/L)	腐蚀速率/ (mm/a)	$I_{\text{corr}}/$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$E_{\text{corr}}/$ V
0.01	0.019	2.99×10^{-6}	-0.680
0.05	0.021	1.79×10^{-6}	-0.480
0.10	0.090	7.61×10^{-6}	-0.500
0.15	0.062	5.29×10^{-6}	-0.526
0.20	0.038	3.21×10^{-6}	-0.468
0.25	0.029	2.49×10^{-6}	-0.534

低(-0.681 V), 是因此时溶液硫脲浓度较低, 主要体现的是亚硫酸钠的 E_{corr} , 验证了 2.1 的结果; 增大硫脲浓度后, 在 0.20 mol/L 时的 E_{corr} 为 -0.468 V, 达到较低状态。 I_{corr} 也随硫脲浓度增大而呈现增大趋势, i_p 从硫脲 0.01 mol/L 到 0.15 mol/L 都明显增大, 但是 0.15 mol/L 后增大不明显甚至降低。再通过阻抗(图 4(b))能清晰观察到, 当硫脲浓度为 0.15 mol/L 时, 容抗弧半径最小, 此时金最易被腐蚀。

综合考虑, 硫脲浓度为 0.15 mol/L 时腐蚀速率较大, E_{corr} 较低, I_{corr} 及 i_p 都较高且随硫脲浓度增大没有明显增大, 容抗弧值最小, 金更容易被溶蚀, 是最佳的浸金浓度。

2.4 亚硫酸钠浓度对金阳极溶解的影响

固定硫脲浓度为 0.15 mol/L, 改变亚硫酸钠的浓度, 测定金电极在混合溶液中的极化曲线和交流阻抗。测试结果如图 5 所示, 拟合结果如表 3 所列。

由图 5(a)及表 3 可知, 随着亚硫酸钠浓度的增加, 金电极的腐蚀速率先增大后减小。在硫脲浓度为 0.15 mol/L 时达到最大的 0.069 mm/a; E_{corr} 则先

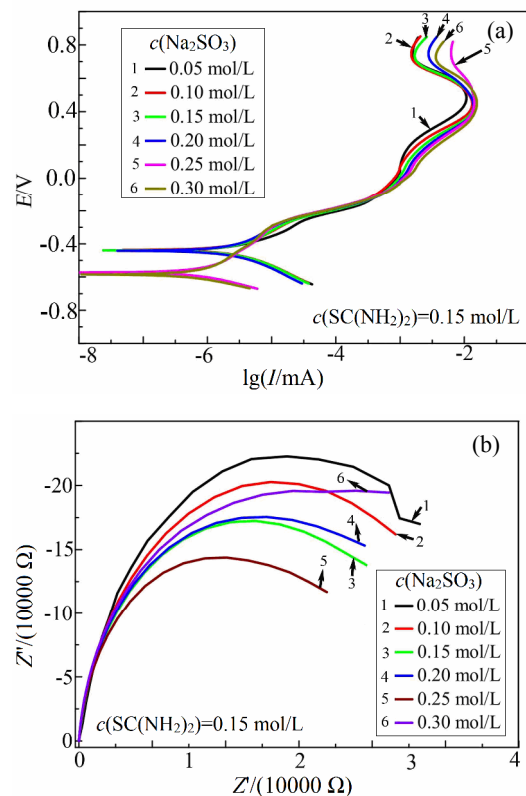


图 5 金在不同浓度亚硫酸钠溶液中的极化曲线(a)及阻抗图谱(b)

Fig.5 The polarization curves(a) and impedance spectra(b) of gold in sodium sulfite solutions of different concentration

表3 金在不同亚硫酸钠浓度溶液中的极化曲线拟合结果

Tab.3 The fitting results of the polarization curves of gold in different concentration of sodium sulfite solution ($c(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)=0.15 \text{ mol/L}$)

$c(\text{Na}_2\text{SO}_3)/$ (mol/L)	腐蚀速率/ (mm/a)	$I_{\text{corr}}/$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$E_{\text{corr}}/$ V
0.05	0.019	3.92×10^{-6}	-0.441
0.10	0.056	4.79×10^{-6}	-0.437
0.15	0.069	5.90×10^{-6}	-0.440
0.20	0.062	5.26×10^{-6}	-0.442
0.25	0.017	1.45×10^{-6}	-0.573
0.30	0.012	0.98×10^{-6}	-0.585

比较平稳,到浓度为0.25 mol/L时开始明显负移,但此时的腐蚀速率(0.017 mm/a)却比较小,仅相当于0.15 mol/L时的1/4。 i_p 变化没有呈现出明显规律,亚硫酸钠浓度从0.05 mol/L到0.15 mol/L之间 i_p 变化不大,再增加亚硫酸钠浓度, i_p 开始明显增大,到0.25 mol/L时最大,0.30 mol/L时又明显降低。

结合阻抗(图5(b)),亚硫酸钠浓度为0.25 mol/L时(曲线5)形成的容抗弧半径最小,浓度为0.15 mol/L时(曲线3)容抗弧半径也较小;0.30 mol/L时容抗弧半径明显增大,金腐蚀难度增大。亚硫酸钠浓度为0.15~0.25 mol/L时,容抗弧半径均较小。综合考虑节约试剂,以及金电极的腐蚀速率,亚硫酸钠浓度为与硫脲相同的0.15 mol/L为最佳条件。

3 结论

1) 在金电极上,碱性亚硫酸钠腐蚀电位(E_{corr})低于硫脲,为-0.776 V,腐蚀速率为0.0142 mm/a,容抗弧半径也比硫脲的小,是一种有效的溶金试剂。在硫脲中添加亚硫酸钠后,腐蚀速率增大,腐蚀电位进一步降低,容抗弧半径明显变小,表明亚硫酸钠可协同促进硫脲溶解金。

2) 在铂电极上,硫脲在碱性条件下会发生不可逆氧化分解,而亚硫酸钠保持稳定。在硫脲中添加亚硫酸钠后,硫脲氧化分解的峰电流、峰电势范围以及容抗弧大小及形状均没有明显的变化,溶液中氧化分解反应难易程度没有明显改观,表明亚硫酸钠无明显抑制硫脲分解的作用。

3) 固定亚硫酸钠浓度,随硫脲浓度增加,混合溶液溶解金的能力先升后降;固定硫脲浓度,随亚硫酸钠浓度增加,混合溶液溶解金的能力也存在相

似的先升后降的变化。当硫脲和亚硫酸钠浓度均为0.15 mol/L时,混合溶液具有最佳的溶金效果。

参考文献:

- [1] 洪正秀,郑大录,印万忠,等. 硫脲溶液中金银的选择性沉淀分离[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2012, 33(5): 707-710.
HONG Z X, ZHENG D L, YIN W Z, et al. Selective precipitation separation of gold and silver from thiourea leaching solution[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2012, 33(5): 707-710.
- [2] SENANAYAKE, G. Gold leaching in non-cyanide lixiviant systems: Critical issues on fundamentals and applications[J]. Minerals engineering, 2004, 17(6): 785-801.
- [3] GUO Y J, GUO X, WU H Y, et al. A novel bio-oxidation and two-step thiourea leaching method applied to a refractory gold concentrate[J]. Hydrometallurgy, 2017, 171: 213-221.
- [4] 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.
- [5] 杨喜云,刘政坤,郭孔彬,等. 硫脲-硫氰酸钠浸出难处理金矿及浸出剂的稳定性[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(8): 2164-2170.
YANG X Y, LIU Z K, GUO K B, et al. Leaching of Au from refractory gold ore in thiourea-thiocyanate solutions and stability of lixiviants[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2014, 24(8): 2164-2170.
- [6] 柴立元,闵小波. 亚硫酸钠对碱性硫脲稳定作用的构效关系[J]. 中南工业大学学报, 2002, 33(5): 473-476.
CHAI L Y, MIN X B. Structure-property relationship between the stability of alkaline thiourea and the structure of thiourea and sulfite ion[J]. Journal of Central South University of Technology, 2002, 33(5): 473-476.
- [7] CHAI L Y, WANG Y Y. Electrochemical behaviors of gold and its associated elements in various complexing agents solutions[J]. Journal of Central South University of Technology(English Edition), 2003, 10(4): 287-291.
- [8] MASAZUMI O, ISHIKAWA M, CHAI L Y. Anodic dissolution of gold in alkaline solutions containing thiourea, thiosulfate and sulfite ions[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2002, 12(3): 519-563.

- [9] WANG Y Y, CHAI L Y, MIN X B, et al. Optimization of highly efficient stable reagent of alkaline thiourea solution for gold lixiviation[J]. *Journal of Central South University (English edition)*, 2003, 10(4): 292-296.
- [10] 郑粟, 王云燕, 柴立元, 等. 高稳定性碱性硫脲体系对不同类型金矿的适应性[J]. *过程工程学报*, 2005, 5(3): 289-294.
ZHENG S, WANG Y Y, CHAI L Y, et al. Adaptability of gold leaching from different ores in highly stable alkaline thiourea solutions[J]. *The Chinese journal of process engineering*, 2005, 5(3): 289-294.
- [11] ZHENG S, WANG Y Y, CHAI L Y. Research status and prospect of gold leaching in alkaline thiourea solution[J]. *Minerals engineering*, 2006, 19(3): 1301-1306.
- [12] 郑粟, 王云燕, 柴立元. 基于配位理论的碱性硫脲选择性溶金机理[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(10): 153-159.
ZHENG S, WANG Y Y, CHAI L Y. Mechanism of gold dissolution selectively in alkaline thiourea solutions based on complex theory [J]. *The Chinese journal of nonferrous metals*, 2005, 15(10): 153-159.
- [13] CHAI L Y, WANG Y Y. Electrochemical kinetics of gold dissolving in alkaline thiourea solution[J]. *Journal of Central South University of Technology (English edition)*, 2006, 13(5): 477-480.
- [14] 王云燕, 柴立元, 闵小波, 等. Na_2SiO_3 对碱性硫脲溶液选择性溶金的影响[J]. *中南工业大学学报*, 2003, 34(6): 611-614.
WANG Y Y, CHAI L Y, MIN X B, et al. Effect of Na_2SiO_3 on gold dissolution selectively in alkaline thiourea solutions[J]. *Journal of Central South University of Technology*, 2003, 34(6): 611-614.
- [15] 王云燕, 柴立元. 硫脲在碱性介质中的电化学行为[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 19(4): 733-737.
WANG Y Y, CHAI L Y. Electrochemical behaviors of thiourea in alkaline medium[J]. *The Chinese journal of nonferrous metals*, 2008, 19(4): 733-737.
- [16] 王云燕, 柴立元. 金在碱性硫脲溶液中溶解的电化学动力学[J]. *过程工程学报*, 2008, 8(3): 529-534.
WANG Y Y, CHAI L Y. Electrochemical kinetics of gold dissolution in alkaline thiourea solution [J]. *The Chinese journal of process engineering*, 2008, 8(3): 529-534.
- [17] 陈亮, 唐道文, 管桂超, 等. 次氯酸钠浸金电化学及难浸金矿浸出实验研究[J]. *贵金属*, 2017, 38(4): 39-43.
CHEN L, TANG D W, GUAN G C, et al. Electrochemical profile of leaching gold with sodium hypochlorite and experiment on leaching a refractory gold ore[J]. *Precious metals*, 2017, 38(4): 39-43.