

亚硫酸在硫脲浸金中作用的电化^①

胡岳华 徐 竞 郭观发 邱冠周

(中南工业大学矿物工程系, 长沙 410083)

摘 要 采用循环伏安曲线和恒电流阶跃法研究了亚硫酸在硫脲浸金中的作用。亚硫酸存在下, 硫脲的稳定性增大, 溶液中硫脲的有效浓度增大, 使金溶解活化能降低, 溶解速度明显加快。亚硫酸具有电化学还原-催化硫脲浸金的作用。

关键词 亚硫酸 硫脲 浸金 电化学

硫脲浸金因具有浸金速度快、选择性高的特点而成为很有希望的非氰浸金工艺, 对此, 国内外已有大量研究报导^[1-3]。但由于硫脲易氧化难于循环使用, 且药剂单耗很高, 限制了其工业应用。因而研究硫脲的稳定剂, 降低硫脲的耗量, 对于硫脲浸金工艺工业应用具有重要意义。本文用电化学方法研究亚硫酸对硫脲的稳定作用和浸金的催化作用, 这方面的研究过去还未见报导。

1 实验方法

研究电极为 1 cm^2 含金 99.99% 的薄金片, 辅助电极为碳棒电极, 参比电极为饱和甘汞电极。每次实验前, 电极都经过浓硫酸浸泡、洗涤、抛光处理。

实验过程全采用二次蒸馏水, 所用药剂均为分析纯。实验仪器为美国造 EG&G 型电化学综合测试仪, 数据加工处理均由计算机自动控制。

2 结果与讨论

2.1 无亚硫酸存在时硫脲的氧化

2.1.1 硫脲阳极氧化的特性

不同扫描速度下, 由硫脲阳极氧化的线性扫描伏安曲线, 得出峰值电流与扫描速度的关系见表 1。可见, 峰值电流随扫描速度增大而增大, 但 $i_p/v^{1/2}$ 随 v 增大而减小。因此, 硫脲的阳极氧化具有伴随不可逆反应的特征。进一步用慢速扫描得到了硫脲阳极氧化的稳态极化曲线, 见图 1。表明, 在较高的电位下, 硫脲阳极氧化具有明显的钝化现象, 其结果将导致浸金速度减慢, 硫脲耗量增高。

2.1.2 硫脲氧化与其浓度的关系

图 2 是不同硫脲浓度下的循环伏安曲线, 可见, 在研究的电位范围内未出现阴极还原峰, 峰电位随硫脲浓度的增大而提高, 因而, 硫脲的阳极氧化是一不可逆反应。此外, 随硫脲浓度增大, 峰值电流增大, 表明硫脲的氧化速度随其浓度增大而加快。

2.1.3 pH 值对硫脲氧化的影响

图 3 表明, 当 pH 值从 0.8 增大到 2.1 时, 硫脲氧化峰值电流从 49.0 A/m^2 迅速增大到 78.5 A/m^2 , 氧化峰电位负移, 使硫脲氧化速度加快, 稳定性变差。因此, 为了降低硫脲的氧化速度, 硫脲浸金过程中尽可能控制在低 pH 值。

2.2 亚硫酸对硫脲的电化学还原

2.2.1 亚硫酸对硫脲的稳定作用

① 自然科学基金和 IET 青年教师基金资助 收稿日期: 1994-10-15; 修回日期: 1995-02-17

图 4 是硫脲氧化转化为二硫甲脒的转化率与亚硫酸浓度的关系, 当不存在亚硫酸时, 硫脲的转化率为 55%。而随着亚硫酸的加入, 硫脲的转化率大为减小, 转化率为降低。说明亚硫酸对硫脲有稳定作用。

表 1 硫脲阳极氧化峰值电流
与扫描速度的关系

$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	5	10	20	30
$i_p / \text{A} \cdot \text{m}^{-2}$	23.0	32.0	45.0	54.5
$i_p / \text{V}^{1/2}$	1028.6	1011.9	1006.2	995.0

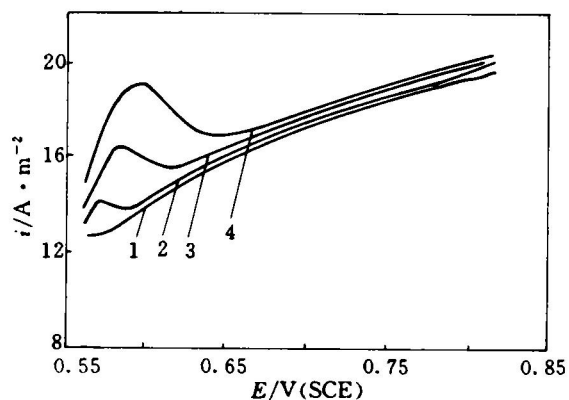


图 1 硫脲阳极氧化的稳态极化曲线

($\text{pH}=0.8$; $\text{TU}: 5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$)

1— 0.5 mV/s ; 2— 1 mV/s ;

3— 2 mV/s ; 4— 3 mV/s

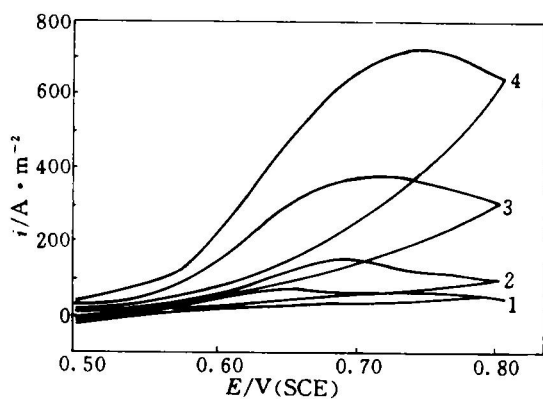


图 2 不同浓度下硫脲阳极氧化的循环伏安曲线

($\text{pH}=0.8$; $V=40 \text{ mV/s}$)

1— 0.05 mol/L ; 2— 0.1 mol/L ;

3— 0.3 mol/L ; 4— 0.6 mol/L

脲被氧化程度大为减小, 转化率为降低。说明亚硫酸对硫脲有稳定作用。

2.2.2 亚硫酸存在下硫脲的氧化特性

在不同亚硫酸存在下, 硫脲氧化的伏安曲线见图 5。可见, 随亚硫酸浓度增大, 硫脲阳极氧化峰值电流增大, 峰电位负移, 即硫脲氧化的速度相对加快了。这是因为硫脲的氧化速度随其浓度增加而迅速增大, 而图 4 的结果正说明, 亚硫酸存在下, 硫脲的有效浓度增大, 其氧化速度相对提高。当亚硫酸浓度增大到 $5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 时, 硫脲的氧化速度增加缓慢。

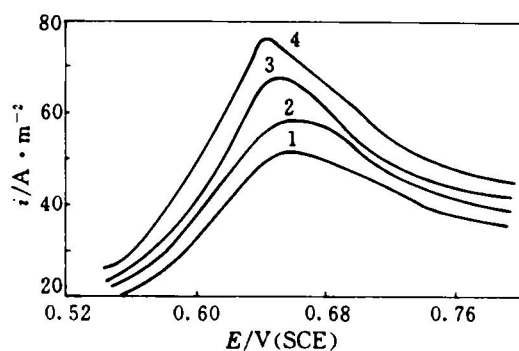


图 3 不同 pH 值时硫脲阳极
氧化的伏安曲线

($\text{TU}: 0.05 \text{ mol/L}$; $V=30 \text{ mV/s}$)

1— $\text{pH}=0.8$; 2— $\text{pH}=1.0$;

3— $\text{pH}=1.5$; 4— $\text{pH}=2.1$

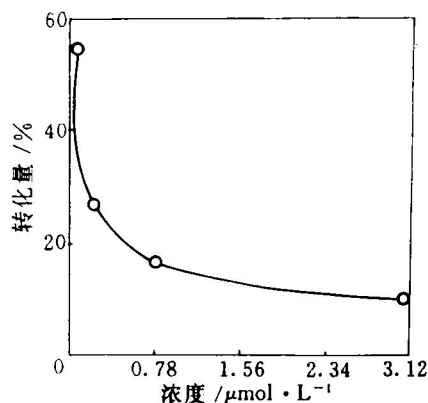


图 4 硫脲转化量与亚硫酸浓度的关系

($\text{TU}: 1 \text{ g/L}$; $\text{Fe}^{3+}: 1 \text{ g/L}$; 6 h)

图4的结果表明,该浓度下,硫脲的转化率不再增加,即硫脲的有效浓度不再增加。

2.3 亚硫酸对硫脲浸金的催化作用

2.3.1 金的阳极溶解

在不同亚硫酸浓度下,金在酸性硫脲溶液中阳极溶解的伏安曲线(图6)表明,随着亚硫酸浓度增大,金阳极溶解峰电流增大,峰电位负移,说明金阳极溶解速度随亚硫酸浓度增大而增大。即使在较低浓度下(5×10^{-7} mol/L),也能较大提高硫脲浸金的速度。加入 10^{-5} mol/L 亚硫酸时,金的溶解速度是未加入亚硫酸时的5倍。

2.3.2 亚硫酸电化学还原-催化硫脲浸金机理

在酸性硫脲溶液中,亚硫酸的加入促进金阳极溶解的机理可能是吸附在金电极表面,增大表面反应活性;或者是参与阳极过程反应,提高反应物的活性。

图7是金阳极溶解的恒电流阶跃曲线,阶跃电流与过渡时间的关系见表2。恒电流通过电极时,消耗的总电量为:

$$Q = Q_a + Q_d \tag{1}$$

式中 Q_d 为扩散层所需的电量, Q_a 为消耗于吸附层的电流。根据 Sand 方程^[4]:

$$Q_d = Ki^{-1} \tag{2}$$

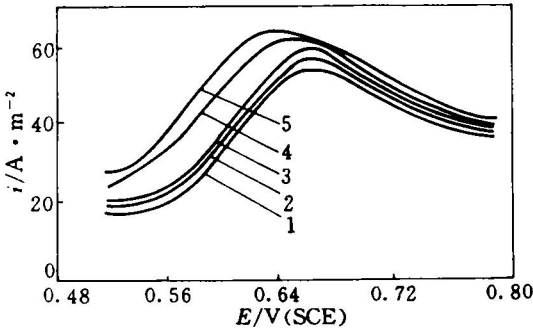


图5 不同亚硫酸浓度下硫脲氧化的伏安曲线

(pH=0.8; TU: 0.05 mol/L; $v = 30$ mV/s)

1— $0 \mu\text{mol/L}$; 2— $0.5 \mu\text{mol/L}$;

3— $2.0 \mu\text{mol/L}$; 4— $5.0 \mu\text{mol/L}$; 5— $10 \mu\text{mol/L}$

$$Q = Q_a + Ki^{-1} \tag{3}$$

以 $Q = i \cdot \tau$ 对 i^{-1} 作图,得图8。由图可见,当 $i^{-1} \rightarrow 0$ 时, $Q = 0$, 即 $Q_a = 0$, 也就是说消耗于吸附层的电量等于零。表明在金电极表面上,不存在亚硫酸的吸附或成相,只存在反应

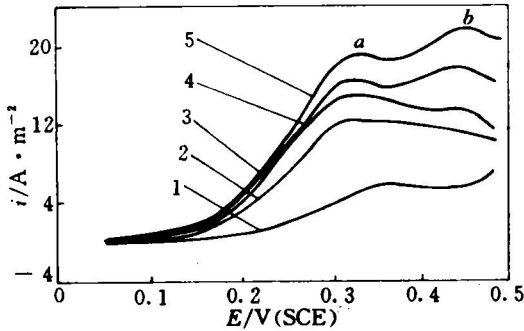


图6 不同浓度亚硫酸存在下金阳极溶解的伏安曲线

(pH=0.8; TU: 0.05 mol/L; $v : 8$ mV/s)

1— $0 \mu\text{mol/L}$; 2— $0.5 \mu\text{mol/L}$;

3— $2.0 \mu\text{mol/L}$; 4— $5.0 \mu\text{mol/L}$; 5— $10 \mu\text{mol/L}$

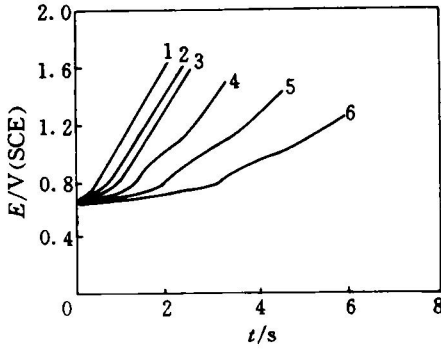


图7 亚硫酸存在下金阳极溶解的恒电流阶跃曲线

(pH=0.8; TU: $0.05 \mu\text{mol/L}$; H_2SO_3 : $5 \mu\text{mol/L}$)

1— 60 A/m^2 ; 2— 70 A/m^2 ; 3— 90 A/m^2 ;

4— 110 A/m^2 ; 5— 140 A/m^2 ; 6— 170 A/m^2

表2 阶跃电流与过渡时间的关系

阶跃电流/ $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$	60	70	90	110	140	170
过渡时间 τ /s	3.8	2.9	1.8	1.1	0.7	0.4

物的扩散。亚硫酸不是以改变表面反应活性来促进金的阳极溶解,而是参与了电极过程的化学反应。即亚硫酸与二硫甲脒发生电化学还原反应,减少了硫脲的不可逆降解,增加了溶液中有效硫脲浓度,同时催化促进了金的阳极溶解。

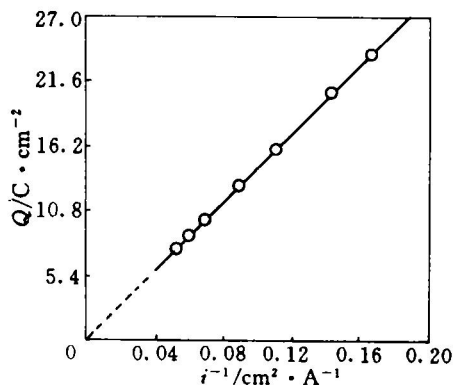


图8 恒电流阶跃电量与电流间的关系

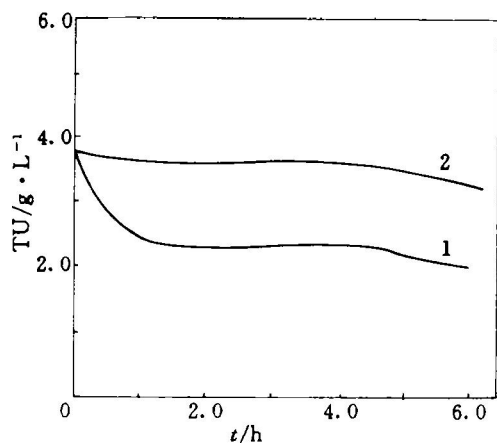


图9 硫脲有效浓度与时间的关系

(pH=0.8; TU: 0.05 mol/L; Fe³⁺: 1.12 g/L;
Au 粉: -100 目, 50 mg)

1—H₂SO₃: 0 μmol/L; 2—H₂SO₃: 5 μmol/L

这一过程描述如下:

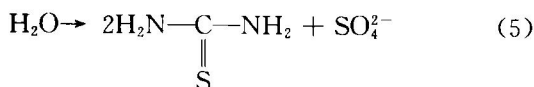
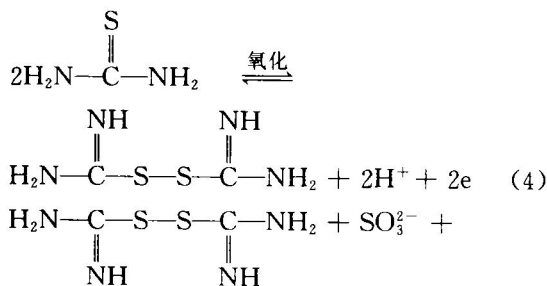


图9进一步表明了硫脲浸金过程中,其有效浓度与时间的关系。无亚硫酸时,随浸金时间增大,硫酸的有效浓度降低;加入5 μmol/L亚硫酸后,硫脲的有效浓度始终保持在较高水平,这进一步证明了上述机理。

3 结论

(1) 无亚硫酸时,硫脲的阳极氧化是一不可逆反应,具有明显的钝化现象。氧化速度随硫脲的浓度增大而增大,随pH值的升高而升高。

(2) 有亚硫酸存在时,硫脲被氧化转化为二硫甲脒的程度相对减少,转化率为降低,增加了溶液中硫脲的有效浓度,硫脲氧化的速度相对提高。

(3) 亚硫酸参与电极过程的化学反应,具有电化学还原硫脲、增加硫脲有效浓度、催化硫脲浸金以及提高金阳极溶解速度的作用。

参考文献

- 1 韩信东. 见:首届全国黄金选冶学术会议论文集. 1987: 77-80.
- 2 Gabra G. In: Precious Metals; Mining, Extractive and Processing. 1984: 145-172.
- 3 夏光祥. 黄金, 1988, 6: 49-56.
- 4 宋诗誓. 腐蚀电化学研究方法. 北京: 化学工业出版社, 1988: 13.

(编辑 李 军)