

铜(Ⅱ)-氨-硫代硫酸盐浸金液中 Fe^{3+} 对砷黄铁矿 电化学氧化行为的影响研究

李 然¹, 李 娜², 潘 洁^{1*}

(1. 昆明冶金高等专科学校环境与化工学院; 2. 云南承卓科技有限公司)

摘要:砷黄铁矿是金矿中常见的载金矿物,金颗粒通常作为“隐形金”包含在砷黄铁矿中而难以高效回收。针对铜(Ⅱ)-氨-硫代硫酸盐浸金液,通过循环伏安曲线、培菲尔曲线、电化学阻抗等电化学方法和XPS表征分析方法,研究加入 Fe^{3+} 对砷黄铁矿氧化行为的影响。电化学结果显示:砷黄铁矿在加入 Fe^{3+} 后,其氧化峰左移且峰强度增大,氧化反应电位由0.5~0.6 V降低至0.25 V附近。XPS表征结果显示:加入氧化剂 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 后,砷黄铁矿电极表面出现 S^0 , $\text{Fe}(\text{Ⅱ})$ -AsS含量变低, $\text{As}(\text{Ⅲ})$ 、 $\text{As}(\text{Ⅴ})$ 含量增加,进一步验证电化学测试结果。该研究证实,在铜(Ⅱ)-氨-硫代硫酸盐浸金液中添加氧化剂 Fe^{3+} ,可有效提高含金砷黄铁矿的金浸出率。

关键词:硫代硫酸盐浸金; Fe^{3+} ;砷黄铁矿;电化学氧化;循环伏安;电化学阻抗;X射线光电子能谱

中图分类号:TD982

文献标志码:A

文章编号:1001-1277(2025)10-0096-08

doi:10.11792/hj20251011

引 言

随着易处理金矿资源的日益枯竭,难处理金矿已成为未来开采的主要资源^[1-4]。砷黄铁矿(FeAsS),又称毒砂,是一种常见的载金矿物,金颗粒通常作为“隐形金”包含在砷黄铁矿中^[2,5-10],难以获得有效回收。因此,开发针对此类矿石的高效提金工艺具有重要的现实意义。

目前,硫代硫酸盐浸金法是处理难处理金矿的较优方法,其中,铜氨催化体系的应用已趋于成熟^[7,11-15]。已有研究表明,在 Cu^{2+} - NH_3 - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浸金液中, FeAsS 初始氧化溶解生成 AsO_3^{3-} 、 Fe^{2+} 、 S^0 ,之后进一步氧化成 Fe^{3+} 、 SO_4^{2-} 、 AsO_4^{3-} ^[7]。据报道,砷黄铁矿在还原环境中化学性质稳定,但在氧化条件下容易氧化^[7]。大量研究表明,硫酸盐、氯化物等多种介质中的 Fe^{3+} 是溶解有色金属硫化物的有效氧化剂^[16-21]。MCKIBBEN等^[22]研究了在酸性水溶液中, Fe^{3+} 氧化砷黄铁矿的速度至少是 O_2 的10倍。MURAVYOV等^[23]研究了含金硫化物精矿两步生物氧化过程中的铁浸出和生物氧化,发现在45℃和酵母提取物的存在下,生物氧化有效促进铁浸出。NEIL等^[16]研究了添加 Fe^{3+} 促进砷黄铁矿溶解和铁(Ⅲ)(氢)氧化物的形成和相变,指出 Fe^{3+} 和砷黄铁矿之间的相互作用可以主导砷黄铁矿的氧化

及氧化铁(Ⅲ)(氢)氧化物的形成和稳定性。DENG等^[2]研究了含有不同浓度铁离子硫酸溶液($\text{pH}=1$)中的电化学氧化行为,指出铁离子的存在降低了2个过程的电子转移电阻,有助于加速砷黄铁矿的溶解。

为促进砷黄铁矿在 Cu^{2+} - NH_3 - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浸金液中更高效释放“隐形金”,将 Fe^{3+} 作为氧化剂加入到 Cu^{2+} - NH_3 - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浸金液中展开研究。由于砷黄铁矿的氧化溶解本质上是一个电化学反应过程^[2,7,24-25],故采用开路电位(OCP)、循环伏安曲线(CV)、塔菲尔曲线(Tafel)和电化学阻抗谱(EIS)等电化学测试方法,分析了其氧化还原反应特征,获取了腐蚀动力学参数,并通过电子转移电阻的变化,系统探究了 Cu^{2+} - NH_3 - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浸金液中 Fe^{3+} 对砷黄铁矿氧化行为的影响。此外,结合X射线光电子能谱(XPS)表征对电化学分析结果进行了验证。该研究为难处理金矿浸金工艺的选择提供了依据。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 电极及测试仪器

电化学测量仪器型号为CHI660e型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)。电化学测试采用三电极体系,砷黄铁矿电极作为工作电极, Ag/AgCl 电极作

收稿日期:2025-05-30; 修回日期:2025-07-07

基金项目:云南省科技厅基础研究青年项目(2018FD065)

作者简介:李 然(1981—),男,副教授,硕士,从事废弃物资源化利用研究工作;E-mail:1098504253@qq.com

*通信作者:潘 洁(1987—),女,副教授,硕士,从事水处理、废物资源化利用研究工作;E-mail:89216671@qq.com

为参比电极,铂电极作为辅助电极。矿物电极的制备参照MU等^[7]报道的方法,具体步骤如下:挑选结晶良好的FeAsS,用切割机切成表面积为1 cm²、厚度为0.5 cm左右的圆片,将该圆片安装在用石墨和石蜡油均匀混合物填充的镶嵌有铜棒的玻璃管表面,其中铜棒作为导体,暴露的砷黄铁矿用砂纸打磨至光滑作为工作面。

1.1.2 电解液的配制

Fe₂(SO₄)₃溶液的配制:分别称取1.0 g、2.0 g、3.0 g、4.0 g Fe₂(SO₄)₃置于烧杯中,加入少量去离子水溶解后,分别移至4个500 mL容量瓶中定容,得到浓度分别为5 mmol/L、10 mmol/L、15 mmol/L、20 mmol/L的Fe₂(SO₄)₃溶液。

浸金液的配制:称取0.623 8 g五水硫酸铜置于烧杯中,加少量去离子水搅拌溶解后,加入15.03 mL 25 %的氨水,配制为400 mL的铜氨混合溶液。再加入12.409 0 g五水硫代硫酸钠溶解后,将溶液移至500 mL容量瓶中定容,得到 $c(\text{Cu}^{2+}):c(\text{NH}_3):c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})=5:400:100$ 的浸金液。

加入Fe₂(SO₄)₃的浸金液的配制:分别称取1.0 g、2.0 g、3.0 g、4.0 g Fe₂(SO₄)₃置于烧杯中,加入少量浸金液搅拌溶解。将溶解后的溶液分别转移至4个500 mL容量瓶中,用浸金液定容,得到分别含1.0 g、2.0 g、3.0 g、4.0 g Fe₂(SO₄)₃的Cu²⁺-NH₃-S₂O₃²⁻溶液。

1.2 试验方法

在所有电化学测试之前,先进行600 s的开路电

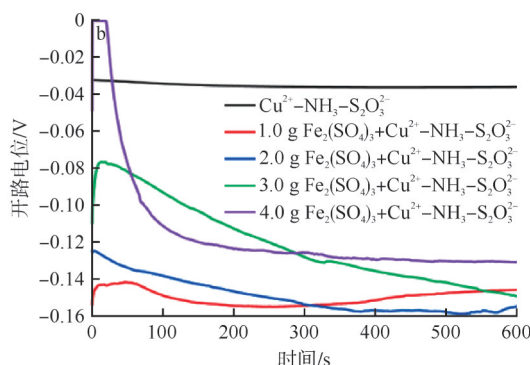
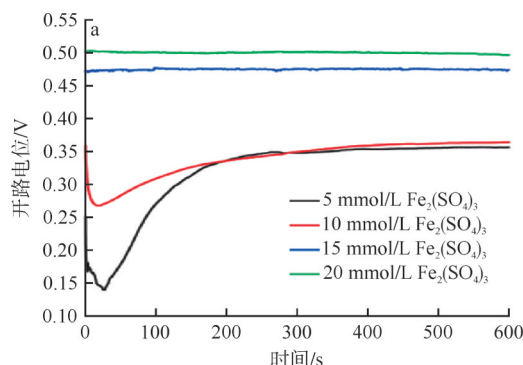


图1 砷黄铁矿电极在Fe₂(SO₄)₃溶液(a)和加入Fe₂(SO₄)₃的Cu²⁺-NH₃-S₂O₃²⁻浸金液(b)中的OCP曲线

Fig. 1 OCP curves of arsenopyrite electrode in Fe₂(SO₄)₃ solution (a) and in Cu²⁺-NH₃-S₂O₃²⁻ gold leaching solution with added Fe₂(SO₄)₃ (b)

2.2 CV曲线

砷黄铁矿电极在不同溶液中的CV曲线见图2。由图2-a可知:在Fe₂(SO₄)₃溶液中,0.5~0.6 V附近有一个氧化峰A₁,这归因于砷黄铁矿的氧化反应,见式(1)~(4)^[2,27];在0.2~0.4 V附近的还原峰B₁,归因于Fe³⁺的还原反应,见式(5)^[2]。氧化峰和还原峰的峰强度随Fe³⁺浓度的增大而增大。



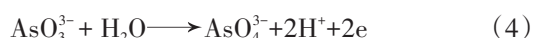
位测试,在后300 s内,开路电位波动小于10 mV则可确保测试体系是稳定的。CV曲线是分析电化学反应的重要工具,CV测试参数设置为:以开路电位开始正向扫描,电位为-0.7~0.7 V,扫描圈数为7圈,扫描速率为0.02 V/s。Tafel测试参数设置为:扫描电位为OCP±0.25 V,扫描速率为0.01 V/s。EIS测试参数设置为:起始电位为OCP,振幅为0.01 V,频率为0.1~100 000 Hz。

2 结果与分析

2.1 OCP曲线

开路电位的高低反映了在不同溶液中砷黄铁矿电极表面的腐蚀倾向,开路电位越低,说明腐蚀程度越高^[26]。

砷黄铁矿电极在Fe₂(SO₄)₃溶液和加入Fe₂(SO₄)₃的Cu²⁺-NH₃-S₂O₃²⁻浸金液中OCP曲线见图1,开路电位见表1。由图1可知:砷黄铁矿在各溶液中后300 s内开路电位稳定,无较大波动,认为体系稳定,能开展后续测试。由表1可知:在Cu²⁺-NH₃-S₂O₃²⁻浸金液中的开路电位是-0.036 3 V,分别加入1.0 g、2.0 g、3.0 g、4.0 g Fe₂(SO₄)₃的Cu²⁺-NH₃-S₂O₃²⁻溶液中砷黄铁矿的开路电位是-0.145 9 V、-0.155 1 V、-0.149 2 V、-0.131 0 V,加入Fe₂(SO₄)₃后砷黄铁矿的开路电位更负,表明在Cu²⁺-NH₃-S₂O₃²⁻溶液中加入Fe₂(SO₄)₃,砷黄铁矿腐蚀倾向更高。



由图2-b可知:在0.25 V、0.65 V、-0.1 V附近出现氧化峰A₁(见式(1)、式(2))、A₂(见式(2)~(4))、A₃(见式(7));在0.3 V、0.1 V、-0.6 V附近出现还原峰C₁(见式(5))、C₂(见式(8))、C₃(见式(9)~(12))^[1,5,7,25,26]。

表1 砷黄铁矿电极在Fe₂(SO₄)₃溶液和加入Fe₂(SO₄)₃的Cu²⁺-NH₃-S₂O₃²⁻浸金液中的开路电位

Table 1 Open-circuit potential of arsenopyrite electrode in Fe₂(SO₄)₃ solution and in Cu²⁺-NH₃-S₂O₃²⁻ gold leaching solution with added Fe₂(SO₄)₃

溶液	开路电位/V
5 mmol/L Fe ₂ (SO ₄) ₃	0.355 9
10 mmol/L Fe ₂ (SO ₄) ₃	0.363 4
15 mmol/L Fe ₂ (SO ₄) ₃	0.474 3
20 mmol/L Fe ₂ (SO ₄) ₃	0.496 3
Cu ²⁺ -NH ₃ -S ₂ O ₃ ²⁻	-0.036 3
1.0 g Fe ₂ (SO ₄) ₃ + Cu ²⁺ -NH ₃ -S ₂ O ₃ ²⁻	-0.145 9
2.0 g Fe ₂ (SO ₄) ₃ + Cu ²⁺ -NH ₃ -S ₂ O ₃ ²⁻	-0.155 1
3.0 g Fe ₂ (SO ₄) ₃ + Cu ²⁺ -NH ₃ -S ₂ O ₃ ²⁻	-0.149 2
4.0 g Fe ₂ (SO ₄) ₃ + Cu ²⁺ -NH ₃ -S ₂ O ₃ ²⁻	-0.131 0

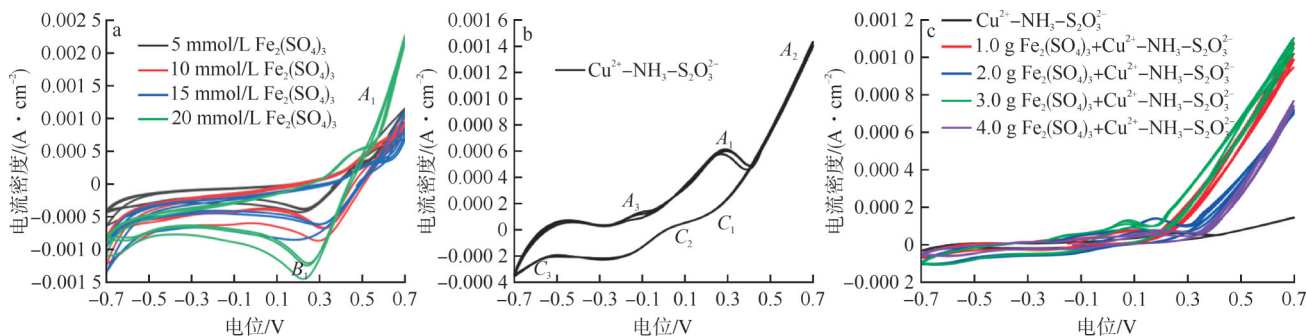
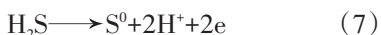
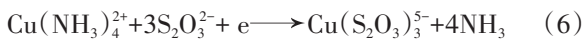


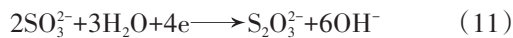
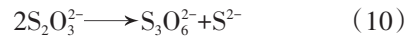
图2 砷黄铁矿电极在Fe₂(SO₄)₃溶液(a)、浸金液(b)和加入Fe₂(SO₄)₃的Cu²⁺-NH₃-S₂O₃²⁻浸金液(c)中的CV曲线

Fig. 2 CV curves of arsenopyrite electrode in Fe₂(SO₄)₃ solution (a), gold leaching solution (b), and Cu²⁺-NH₃-S₂O₃²⁻ gold leaching solution with added Fe₂(SO₄)₃ (c)

Fe³⁺能促进砷黄铁矿氧化^[28]。加入1.0 g、2.0 g、3.0 g、4.0 g Fe₂(SO₄)₃的4组溶液中,促进作用最大的是加入3.0 g Fe₂(SO₄)₃的一组。

2.3 Tafel 曲线

利用Tafel 曲线获得关于电极反应的腐蚀电流密度(*j*_{corr})、腐蚀电位(*E*_{corr})等关键参数,进而分析加入



由图2-c可知:加入Fe₂(SO₄)₃前后, CV曲线的氧化还原峰个数未明显改变,只是峰发生偏移,峰强度随Fe³⁺浓度发生改变。该趋势与砷黄铁矿在浸金液中的反应分析大致符合^[2]。

对比图2-a和图2-c可知:砷黄铁矿的氧化反应(见式(1))在Fe₂(SO₄)₃溶液中归属于0.5~0.6 V附近的氧化峰A₁,而在加入Fe₂(SO₄)₃的Cu²⁺-NH₃-S₂O₃²⁻浸金液中归属于0.25 V附近的氧化峰A₁,反应电位降低,说明在加入Fe₂(SO₄)₃的Cu²⁺-NH₃-S₂O₃²⁻浸金液中砷黄铁矿更容易氧化^[28]。此外,加入了Fe₂(SO₄)₃的Cu²⁺-NH₃-S₂O₃²⁻浸金液中,砷黄铁矿的氧化峰左移且峰强度增大,说明在Cu²⁺-NH₃-S₂O₃²⁻浸金液中加入了

Fe₂(SO₄)₃对Cu²⁺-NH₃-S₂O₃²⁻浸金液中砷黄铁矿电化学氧化行为的影响。Tafel曲线见图3,相关参数见表2。

由表2可知:砷黄铁矿在Fe₂(SO₄)₃溶液中的*j*_{corr}随Fe³⁺浓度的增大而增大,说明Fe³⁺能有效促进砷黄铁矿氧化^[2]。在Cu²⁺-NH₃-S₂O₃²⁻浸金液中,砷黄铁矿的*j*_{corr}为8.53 μA/cm²,加入1.0 g、2.0 g、3.0 g、4.0 g Fe₂(SO₄)₃

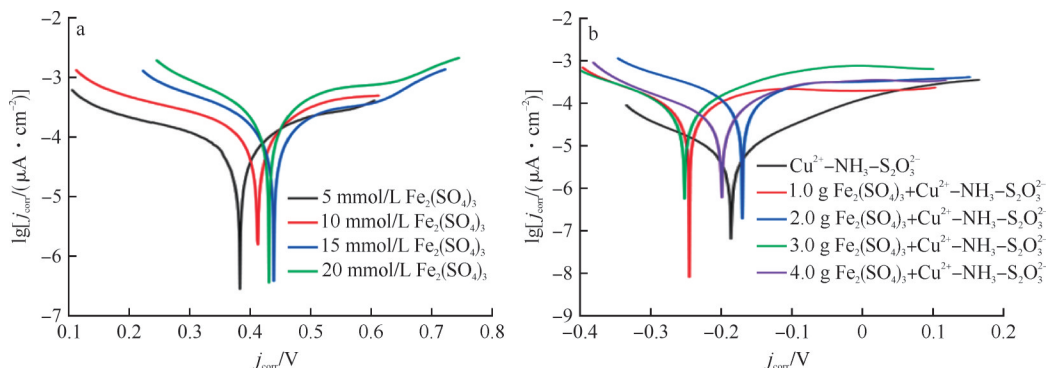


图3 砷黄铁矿电极在Fe₂(SO₄)₃溶液(a)和加入Fe₂(SO₄)₃的Cu²⁺-NH₃-S₂O₃²⁻浸金液(b)中的Tafel曲线

Fig. 3 Tafel curves of arsenopyrite electrode in Fe₂(SO₄)₃ solution (a) and in Cu²⁺-NH₃-S₂O₃²⁻ gold leaching solution with added Fe₂(SO₄)₃ (b)

表 2 砷黄铁矿电极在 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液和加入 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的 $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浸金液中的 Tafel 曲线参数

Table 2 Tafel curve parameters of arsenopyrite electrode in $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ solution and in $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ gold leaching solution with added $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

溶液	$j_{\text{corr}} / (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$E_{\text{corr}} / \text{V}$
5 mmol/L $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	114.7	0.383
10 mmol/L $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	191.8	0.413
15 mmol/L $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	233.6	0.439
20 mmol/L $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	356.9	0.431
$\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$	8.53	-0.186
1.0 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ + $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$	115.6	-0.245
2.0 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ + $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$	216.8	-0.17
3.0 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ + $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$	99.94	-0.252
4.0 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ + $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$	79.07	-0.199

的 4 组溶液中,砷黄铁矿的 j_{corr} 分别为 $115.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $216.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $99.94 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $79.07 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 不难看出,加入 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的 4 组溶液的 j_{corr} 都比 $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浸金液中 j_{corr} 大,说明 Fe^{3+} 促使砷黄铁矿氧化速率加快。此外,随 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 含量增加, j_{corr} 呈先增大后减

小的趋势。加入 2.0 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 时 j_{corr} 最大,砷黄铁矿氧化速率最大;加入 3.0 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 时 E_{corr} 最负,说明越利于表面氧化。综合考虑,加入 2.0 ~ 3.0 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 对砷黄铁矿初始氧化促进作用最佳。

2.4 EIS 曲线

EIS 曲线用于分析砷黄铁矿电极表面的动力学过程。使用阻抗数据拟合工具 ZSimpWin 3.60 软件进行分析,结果见图 4(图中 *msd* 是实际试验的测量值, *cal* 是拟合得到的模拟值)。砷黄铁矿电极在 $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浸金液中的 EIS 曲线用等效电路 $R_s(Q_1(R_1(Q_2R_2)))$ 表示(见图 5-a),其余溶液中的 EIS 曲线用等效电路 $R_s(Q_1(R_1(Q_2R_2)))W$ 表示(见图 5-b)^[7]。其中, R_s 为溶液电阻, R_1 为砷黄铁矿初始氧化过程中的电荷转移电阻, R_2 为砷黄铁矿表层氧化过程中的电荷转移电阻, Q_1 为电极-电解质界面的双电层电容, Q_2 为表面层-电解质界面的双电层电容, W 为 Fe^{3+} 从溶液扩散到砷黄铁矿电极反应界面的阻抗。相关参数见表 3。

由图 4-a 可知:砷黄铁矿电极在不同浓度 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

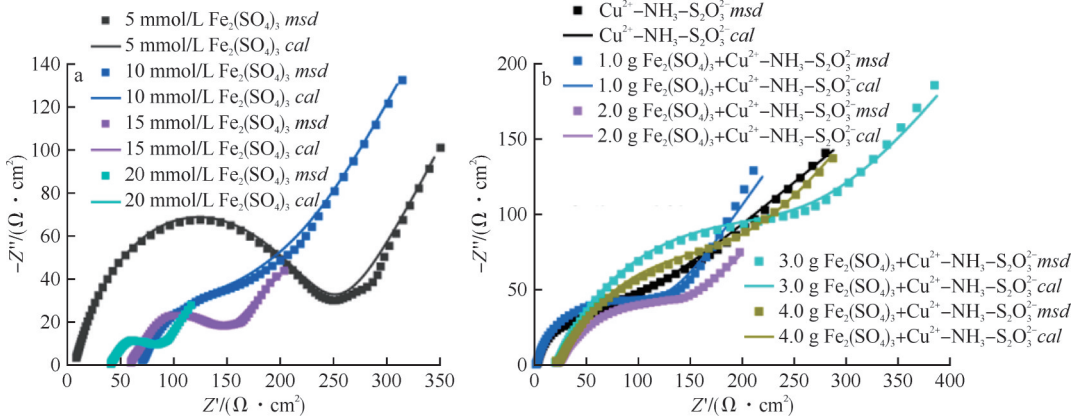


图 4 砷黄铁矿电极在 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液(a)和加入 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的 $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浸金液(b)中的 EIS 曲线

Fig. 4 EIS curves of arsenopyrite electrode in $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ solution (a) and in $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ gold leaching solution with added $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (b)

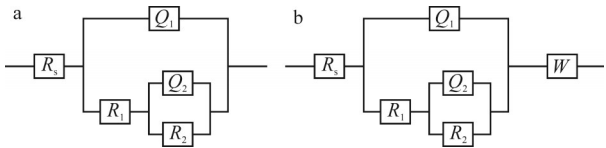


图 5 砷黄铁矿电极在 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液和加入 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的 $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浸金液中的等效电路图

Fig. 5 Equivalent circuit diagrams for arsenopyrite electrode in $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ solution and in $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ gold leaching solution with added $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

溶液中的 EIS 曲线均由一个半圆弧和斜线组成。由图 4-b 可知: $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浸金液中砷黄铁矿的 EIS 曲线圆弧不明显,加入 Fe^{3+} 后 EIS 曲线圆弧部分更突出,推测是 Fe^{3+} 对砷黄铁矿的氧化作用。

由表 3 可知: $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浸金液中 R_1 值为 $587.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$,加入 1.0 g、2.0 g、3.0 g、4.0 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的溶液中 R_1 值分别降低到 $78.57 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $25.93 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $5.723 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $22.27 \Omega \cdot \text{cm}^2$,说明加入 Fe^{3+} 后砷黄铁矿氧化程度加深^[2]。对比加入 1.0 g、2.0 g、3.0 g、4.0 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的 4 组溶液,随 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 含量增加, R_1 值呈先减小后增大的趋势,说明加入 2.0 ~ 3.0 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 对砷黄铁矿初始氧化促进作用最佳; R_2 值呈先增大后减小的趋势,说明加入 2.0 ~ 3.0 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 时,砷黄铁矿表面氧化层越厚^[7]。

2.5 XPS 表征

X 射线光电子能谱表征用于分析电极表面相组成,并进一步验证电化学测试结果。砷黄铁矿电极在

表3 砷黄铁矿电极在 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液和加入 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的 $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浸金液中的EIS曲线等效电路图中各元件参数
Table 3 Parameters of circuit components in equivalent circuit diagrams from EIS curves of arsenopyrite electrode in $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ solution and in $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ gold leaching solution with added $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

溶液	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$Y_{0,1}/(\text{S}\cdot\text{s}^n\cdot\text{cm}^{-2})$ (n)	$R_t/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$Y_{0,2}/(\text{S}\cdot\text{s}^n\cdot\text{cm}^{-2})$ (n)	$R_2/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$W/(\text{S}\cdot\text{s}^{0.5}\cdot\text{cm}^{-2})$	χ^2
5 mmol/L $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	0.010 21	9.51×10^{-5} (0.413 7)	9.808	9.681×10^{-6} (0.778 1)	246.4	0.095 9	1.363×10^{-4}
10 mmol/L $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	69.94	4.463×10^{-4} (0.590 6)	92.27	5.9751×10^{-3} (0.674 5)	28.83	0.007 182	1.476×10^{-4}
15 mmol/L $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	59.81	3.991×10^{-4} (0.559 7)	98.5	1.6271×10^{-2} (0.605 3)	186.5	1.48×10^{16}	1.472×10^{-4}
20 mmol/L $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	41.15	6.586×10^{-4} (0.568 8)	46.06	2.6991×10^{-2} (0.515 1)	21.93	1×10^{20}	9.148×10^{-5}
$\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$	1.934	1.258×10^{-4} (0.764 6)	587.1	4.2731×10^{-3} (0.340 5)	3.750 13		2.599×10^{-3}
1.0 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ + $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$	1.181	2.258×10^{-4} (0.820 8)	78.57	1.6931×10^{-3} (1)	16.93	0.007 245	1.097×10^{-3}
2.0 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ + $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.01	8.299×10^{-4} (0.8)	25.93	8.7081×10^{-4} (0.634 3)	133.1	0.144 3	9.134×10^{-5}
3.0 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ + $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$	16.73	4.17×10^{-4} (0.434 9)	5.723	3.1321×10^{-4} (0.739 3)	223.2	0.005 57	1.593×10^{-4}
4.0 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ + $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.01	1.442×10^{-8} (0.631 2)	22.27	1.082×10^{-3} (0.654 5)	148.3	0.007 084	1.332×10^{-4}

浸金液中和加入 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的 $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浸金液中,在OCP下氧化60 min后,表面的S 2p_{3/2}、Fe 2p_{3/2}、As 3d_{5/2}高分辨谱图见图6,其中S 2p_{3/2}、Fe 2p_{3/2}和

As 3d_{5/2}谱图采用自旋-轨道劈裂峰进行拟合^[7,8,29-32],C 1s峰(284.8 eV)用于校正^[6,7,27]。相关能级数据见表4~6。

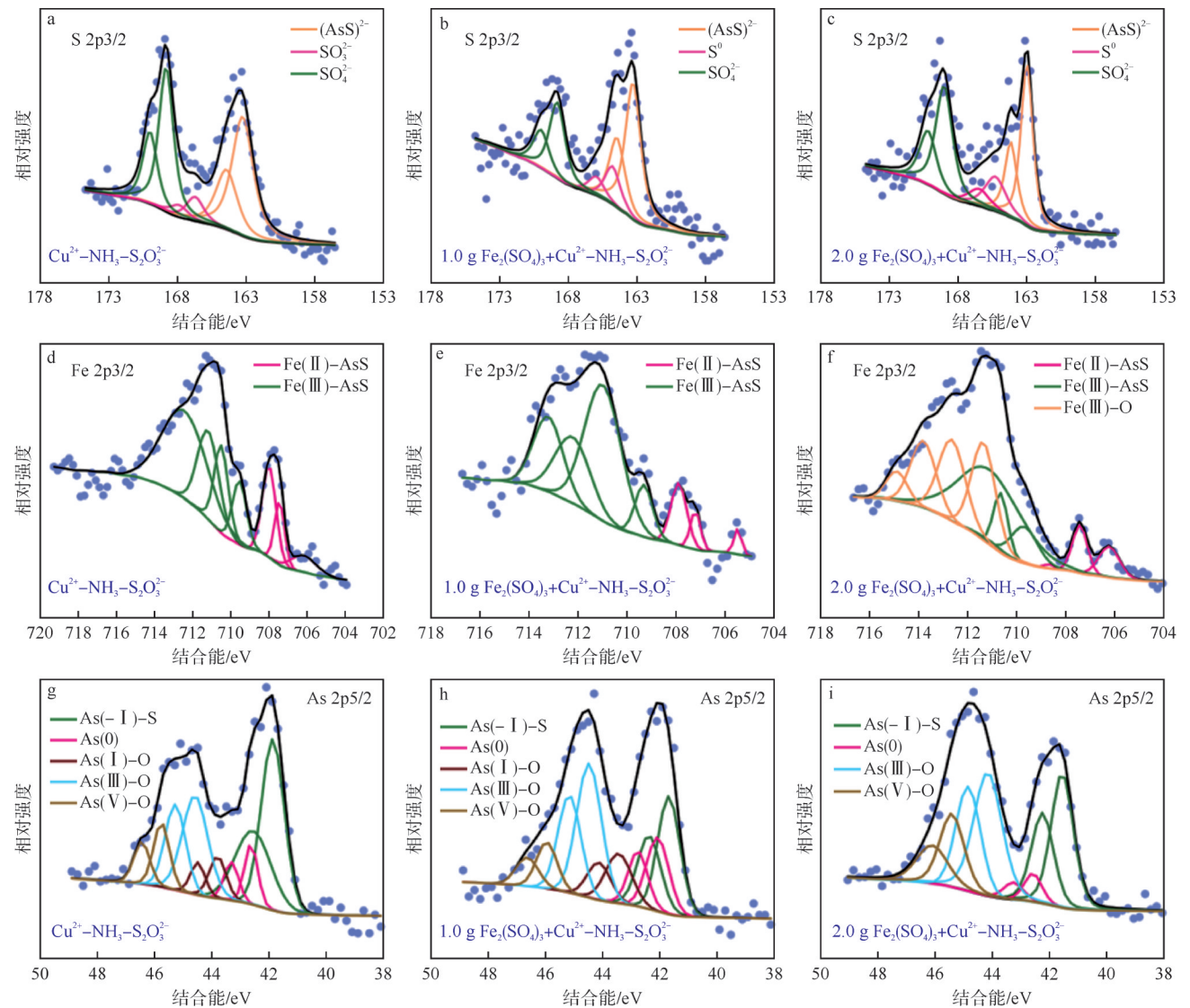


图6 砷黄铁矿电极在浸金液中和加入 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的 $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浸金液中的XPS谱图

Fig. 6 XPS spectra of arsenopyrite electrode in gold leaching solution and in $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ gold leaching solution with added $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

表 4 砷黄铁矿电极在浸金液中和加入 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的 $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浸金液中的 S $2p_{3/2}$ 分峰拟合参数和硫物质含量

Table 4 Peak parameters and sulfur species contents of S $2p_{3/2}$ spectra of arsenopyrite electrode in gold leaching solution and in $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ gold leaching solution with added $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ %

物质	$\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$	1.0 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ + $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$	2.0 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ + $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$
(AsS) ²⁻	50.28	56.05	43.39
S ⁰		14.60	16.39
SO ₃ ²⁻	8.39		
SO ₄ ²⁻	41.33	29.35	40.22

表 5 砷黄铁矿电极在浸金液中和加入 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的 $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浸金液中的 Fe $2p_{3/2}$ 分峰拟合参数和铁物质含量

Table 5 Peak parameters and iron species contents of Fe $2p_{3/2}$ spectra of arsenopyrite electrode in gold leaching solution and in $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ gold leaching solution with added $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ %

物质	$\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$	1.0 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ + $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$	2.0 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ + $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$
Fe(Ⅱ)-AsS	22.66	7.94	5.24
Fe(Ⅲ)-AsS	77.34	92.06	42.29
Fe(Ⅲ)-O			52.47

表 6 砷黄铁矿电极在浸金液中和加入 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的 $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浸金液中的 As $3d_{5/2}$ 分峰拟合参数和砷物质含量

Table 6 Peak parameters and arsenic species contents of As $3d_{5/2}$ spectra of arsenopyrite electrode in gold leaching solution and in $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ gold leaching solution with added $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ %

物质	$\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$	1.0 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ + $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$	2.0 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ + $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$
As(-Ⅰ)-S	42.98	26.82	34.20
As(0)	9.22	16.85	5.72
As(Ⅰ)-O	6.94	13.12	
As(Ⅲ)-O	28.89	33.58	39.79
As(Ⅴ)-O	11.97	9.63	20.29

由图 6-a、b、c 可知：在浸金液中加入 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 后，S 物质由原来的 (AsS)²⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻ 氧化为 (AsS)²⁻、S⁰、SO₄²⁻，S⁰ 的出现说明加入 Fe³⁺ 能促进砷黄铁矿氧化。由表 4 可知：加入不同含量 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的 2 组溶液，加入 1.0 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的浸金液中，电极表面含 S⁰ 为 14.60 %；加入 2.0 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的浸金液中，电极表面含 S⁰ 为 16.39 %，说明 Fe³⁺ 含量增加促进砷黄铁矿氧化程度加深。

由图 6-d、e、f 可知：在浸金液和加入 1.0 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的浸金液中，都存在 Fe(Ⅱ)-AsS 和 Fe(Ⅲ)-AsS。加入 2.0 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的浸金液中，含有 Fe(Ⅱ)-AsS、Fe(Ⅲ)-AsS 和 Fe(Ⅲ)-O。由表 5 可知：在浸金液和加入 1.0 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的浸金液中，Fe(Ⅱ)-AsS 含量有所差别，分别为 22.66 % 和 7.94 %，加入 1.0 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的浸金液中，含 Fe(Ⅱ)-AsS 较低；加入 2.0 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的浸金液中，含 Fe(Ⅱ)-AsS 最低，为 5.24 %，且出现 Fe(Ⅲ)-O。低价铁含量变低说明加入 Fe³⁺ 能促进砷

黄铁矿氧化，并且随 Fe³⁺ 含量增加促进砷黄铁矿氧化程度加深。

由图 6-g、h、i 可知：在浸金液和加入 1.0 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的浸金液中 As 物质未发生改变，都存在 As(-Ⅰ)-S、As(0)、As(Ⅰ)-O、As(Ⅲ)-O、As(Ⅴ)-O；加入 2.0 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的浸金液中，含有 As(-Ⅰ)-S、As(0)、As(Ⅲ)-O、As(Ⅴ)-O。由表 6 可知，浸金液中含 As(Ⅲ)、As(Ⅴ) 为 40.86 %；加入 1.0 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的浸金液中含 As(Ⅲ)、As(Ⅴ) 为 43.21 %；加入 2.0 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的浸金液中含 As(Ⅲ)、As(Ⅴ) 为 60.08 %。与前两组相比，As(Ⅰ)-O 消失，说明其完全氧化成了 As(Ⅲ)、As(Ⅴ)。高价砷含量增加也说明加入 Fe³⁺ 能促进砷黄铁矿氧化，且 Fe³⁺ 含量增加促进砷黄铁矿氧化程度加深。

3 结 论

1) CV 曲线表明：砷黄铁矿的氧化反应(即式(1))

在加入了 Fe^{3+} 后,氧化峰左移且峰强度增大,反应电位由 $0.5 \sim 0.6 \text{ V}$ 降低至 0.25 V 附近,说明在 $\text{Cu}^{2+}-\text{NH}_3-\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浸金液中,加入 Fe^{3+} 能促进砷黄铁矿氧化。

2)EIS曲线表明: $\text{Cu}^{2+}-\text{NH}_3-\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浸金液中 R_1 值为 $587.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$,加入 1.0 g 、 2.0 g 、 3.0 g 、 4.0 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的浸金液中, R_1 值分别降低到 $78.57 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $25.93 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $5.723 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $22.27 \Omega \cdot \text{cm}^2$,说明加入 Fe^{3+} 后砷黄铁矿氧化程度加深。

3)Tafel曲线表明:加入 2.0 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 时 j_{corr} 最大,说明砷黄铁矿氧化速率最大;加入 3.0 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 时 E_{corr} 最负,说明越利于表面氧化。因此,加入 $2.0 \sim 3.0 \text{ g}$ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 对砷黄铁矿初始氧化促进作用最佳。

4)XPS表征表明:加入 Fe^{3+} 后,砷黄铁矿电极表面出现 S^0 , $\text{Fe}(\text{II})-\text{AsS}$ 含量变低, $\text{As}(\text{III})$ 、 $\text{As}(\text{V})$ 含量增加,说明加入 Fe^{3+} 能促进砷黄铁矿氧化,并且 Fe^{3+} 含量增加促进砷黄铁矿氧化程度加深,进一步验证电化学测试结果。

[参 考 文 献]

- [1] 唐家华,李佳蕊,字富庭,等.金在铜(II)-乙二胺-硫代硫酸盐浸金体系的电化学氧化机理[J].有色金属工程,2024,14(1):51-60.
- [2] DENG S, YAN C, GUO K, et al. Influence of ferric ions on the electrochemical dissolution behaviors of arsenopyrite in sulfuric acid of pH 1 [J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2022, 43(6): 728-732.
- [3] 赵福财,栾东武,丁雨波,等.甘肃某含砷难处理金矿选矿试验研究[J].黄金,2024,45(6):45-49,54.
- [4] 李建华,孙小俊.某高硫含砷难处理金矿选冶试验研究[J].黄金,2024,45(2):51-56.
- [5] 金凯,袁文彬,王小龙,等.碱浸体系中氧化剂对砷黄铁矿的选择性溶解及机理研究[J].矿产综合利用,2025,46(2):93-101.
- [6] 李林波,陈天斯,张学良,等. Cu^{2+} 活化毒砂的电化学氧化行为及表面相构成[J].中国有色金属学报,2025,35(6):2 169-2 181.
- [7] MU J L, TANG J H, YANG Z T, et al. Electrochemical mechanism and surface phase composition of arsenopyrite oxidation in $\text{Cu}(\text{II})$ -ammonia-thiosulfate systems [J]. Applied Surface Science, 2025, 701: 163293.
- [8] ZHANG Y, LI Q, SUN S K, et al. Electrochemical behaviour of the oxidative dissolution of arsenopyrite catalysed by Ag^+ in 9K culture medium[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 614: 126169.
- [9] 胡佳航,李文豪,黄李金鸿,等. Ag^+ 催化微生物氧化含砷难处理金矿石试验研究[J].黄金,2022,43(10):58-64.
- [10] 张鑫宇,霸慧文,应永朋,等.青海某微细浸染型难处理金矿石工艺矿物学研究[J].黄金,2024,45(3):42-45.
- [11] 王玉,詹伟泉,贾菲菲,等.硫代硫酸盐浸金工艺研究进展[J].湿法冶金,2020,39(6):451-458.
- [12] XIE F, CHEN J N, WANG J, et al. Review of gold leaching in thio-sulfate-based solutions [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021, 31(11): 3 506-3 529.
- [13] 符岩,陈俊南,谢锋,等.硫代硫酸盐浸金技术研究现状[J].有色金属(冶炼部分),2023(12):43-53.
- [14] 马燕,乔晋玺,曹疆,等.硫代硫酸盐法浸金研究进展[J].铜业工程,2024(4):71-79.
- [15] 潘志刚,谢锋,郑钟伟,等.某高砷金精矿预处理后焙砂硫代硫酸盐浸出研究[J].黄金,2023,44(1):49-52.
- [16] NEIL C W, JUN Y. Fe^{3+} addition promotes arsenopyrite dissolution and iron(III)(hydr)oxide formation and phase transformation [J]. Environmental Science & Technology Letters, 2016, 3(1): 30-35.
- [17] ROGOZHNIKOV D, KARIMOV K, SHOPPERT A, et al. Kinetics and mechanism of arsenopyrite leaching in nitric acid solutions in the presence of pyrite and $\text{Fe}(\text{III})$ ions [J]. Hydrometallurgy, 2021, 199: 105525.
- [18] CORDOBA E M, MUÑOZ J A, BLÁZQUEZ M L, et al. Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: General aspects [J]. Hydrometallurgy, 2008, 93(3): 81-87.
- [20] HIDALGO T, KUCHAR L, BEINLICH A, et al. Kinetics and mineralogical analysis of copper dissolution from a bornite/chalcopyrite composite sample in ferric-chloride and methanesulfonic-acid solutions [J]. Hydrometallurgy, 2019, 188: 140-156.
- [21] LORENZO-TALLAFIGO J, IGLESIAS-GONZALEZ N, ROMERO R, et al. Ferric leaching of the sphalerite contained in a bulk concentrate: Kinetic study [J]. Minerals Engineering, 2018, 125: 50-59.
- [22] MCKIBBEN M, TALLANT B, DEL A J. Kinetics of inorganic arsenopyrite oxidation in acidic aqueous solutions [J]. Applied Geochemistry, 2007, 23(2): 121-135.
- [23] MURAVYOV M I, FOMCHENKO N V, KONDRAT' EVA T F. Investigation of steps of ferric leaching and biooxidation at the recovery of gold from sulfide concentrate [J]. Applied Biochemistry and Microbiology, 2015, 51(1): 75-82.
- [24] 项朋志,张娅,邓飞宇,等.铜-氨-硫代硫酸盐体系金溶出影响因素的电化学研究[J].贵金属,2023,44(4):20-27.
- [25] WANG S, LIAO P, CEN L, et al. Biochar promotes arsenopyrite weathering in simulated alkaline soils: Electrochemical mechanism and environmental implications [J]. Environmental science & technology, 2023, 57(22): 8 373-8 384.
- [26] 唐家华,毛王彬,李栢庄,等.金电极在硫代硫酸盐溶液中的电化学氧化机理研究[J].黄金,2022,43(8):55-59.
- [27] 俞娟,张学良,陈天斯,等.砷黄铁矿的电化学氧化行为及表面相构成[J].稀有金属,2024,48(10):1 446-1 458.
- [28] 李新春,焦芬,覃文庆,等.黄铁矿与毒砂氧化行为差异的电极过程动力学研究[J].中南大学学报(自然科学版),2023,

- 54(8):2 965–2 972.
- [29] FENG X N, LIU Q Y, WANG S, et al. Arsenopyrite weathering in acid rain: Arsenic transfer and environmental implications[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 420: 126612.
- [30] JIANG K, SANTOS-CARBALLAL D, LIU J, et al. Experimental and theoretical studies of the mechanism of oxidation of arsenopyrite in the presence of hydrogen peroxide[J]. Applied Surface Science, 2023, 637: 157673.
- [31] QIU H X, SUN X H, WU B Z, et al. Mechanism of arsenic release process from arsenopyrite chemical oxidation [J]. Science of the Total Environment, 2024, 915: 169969.
- [32] SHA D, HE G S, WU B C, et al. Pyrite-promoted dissolution of arsenopyrite in the presence of *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(4): 9 362–9 371.

Effect of Fe^{3+} on electrochemical oxidation behavior of arsenopyrite in copper (II)–ammonia–thiosulfate gold leaching solution

Li Ran¹, Li Na², Pan Jie¹

(1. Faculty of Environmental and Chemical Engineering, Kunming Metallurgy College;

2. Yunnan Chengzhuo Technology Co., Ltd.)

Abstract: Arsenopyrite is a common gold-bearing mineral in gold ores, where gold particles are often encapsulated as "invisible gold" within arsenopyrite, making efficient recovery challenging. The effect of Fe^{3+} addition on the oxidation behavior of arsenopyrite in the copper (II)–ammonia–thiosulfate gold leaching system was studied using electrochemical methods such as cyclic voltammetry curves, Tafel curves, and electrochemical impedance spectroscopy curves, combined with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) characterization. Electrochemical results indicate that after the addition of Fe^{3+} , the oxidation peak of arsenopyrite shifts leftward with increased intensity, and the oxidation reaction potential decreases from 0.5–0.6 V to around 0.25 V. XPS characterization reveals that after adding the oxidizing agent $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, S^0 appears on the arsenopyrite electrode surface; the content of Fe (II)–AsS decreases, and the contents of As (III) and As (V) increase, further validating the electrochemical findings. This study confirms that the addition of Fe^{3+} in the copper (II)–ammonia–thiosulfate gold leaching system can effectively enhance the gold leaching rate from gold-bearing arsenopyrite.

Keywords: thiosulfate gold leaching; Fe^{3+} ; arsenopyrite; electrochemical oxidation; cyclic voltammetry; electrochemical impedance; XPS