

铜阳极泥冶炼中的硒化银热力学分析

冯大伟^{1,2,3}

- (1. 北京科技大学 冶金与生态学院, 北京 100083;
2. 稀贵金属绿色回收与提取北京市重点实验室, 北京 100083;
3. 绿色低碳钢铁冶金全国重点实验室, 北京 100083)

[摘要] 铜阳极泥是阳极铜电解精炼的副产物, 含有大量的银、硒、铜和金, 通常通过熔炼的方法来回收其中的银和金, 熔炼过程中, 银会与硒结合为硒化银 (Ag_2Se) 和硒化银铜 (AgCuSe)。硒化银被认为是一种高性价比的热电材料, 这种富硒材料的熔炼热力学很少受到关注, 本文用电动势法测定了以超快离子导体 RbAg_4I_5 为固体电解质的固态原电池中 Ag_2Se (硒银矿) 标准热力学函数的数值, 并以真空石英玻璃安瓿中的纯元素为原料合成了 Ag_2Se , 并用扫描电镜和能谱仪检测其均质性。根据实验数据, 得到了 Ag_2Se 多态形态的解析方程, 实验测得 $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ 向 $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ 的相变温度为 407.7 K, 相变焓为 6.06 kJ/mol, 同时给出了 Ag_2Se 的生成吉布斯能 $\Delta\bar{G}_{\alpha\text{-Ag}_2\text{Se},\text{J}} = -(40\ 869.14 \pm 0.581\ 29) - (27.947\ 59 \pm 1.530\ 34) T, (350\ \text{K} < T < 408\ \text{K}), \Delta\bar{G}_{\beta\text{-Ag}_2\text{Se},\text{J}} = -(35\ 062.17 \pm 0.098\ 95) - (42.178\ 47 \pm 0.218\ 27) T, (408\ \text{K} < T < 500\ \text{K})$ 。

[关键词] 铜阳极泥; 硒化银; 热力学分析; 标准热力学函数; 吉布斯能

[中图分类号] TF811; X758; TF801⁺.3 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)04-0144-05
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.04.018

铜阳极泥是铜阳极电解精炼的副产物, 含有大量的银、金、铂族金属和硒 (铜 5% ~ 53%, 银 5% ~ 20%, 金约 1%, 硒 1% ~ 45%, 铅 2% ~ 30%) 以及少量的碲、硫、砷、铋、锑和镍, 其中部分银以金属状态存在。在火法处理铜阳极泥的过程中, 部分银与硒结合为硒化银 (Ag_2Se) 和硒化银铜 (AgCuSe); 铜以硫酸盐或氧化物状态存在, 部分铜与硒结合生成硒化铜 (Cu_2Se) 或硒化银铜; 铅主要以硫酸铅 (PbSO_4) 的形式存在。阳极泥处理的主要目的是去除铜、硒、碲等, 留下银、金和铂族金属, 称为“多尔合金”, 从多尔合金中可以回收硒和银, 利用这两种金属合成的硒化银被认为是一种高性价比的热电材料而备受关注。

铜阳极泥冶炼的热力学研究很少受到重视,

Swinbourne 等^[1]给出了 Ag-Se-O 和 Cu-Se-O 体系的化学势图和简单计算机模型, 但计算机模型并未进行实验验证。本研究通过测量低温下固体原电池中的电动势 (EMF), 确定硒化银矿的热力学稳定性。 Ag_2Se (cr) 是 Ag-Se 体系中唯一的中间相, 存在 α 和 β 2 种晶型, $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ (低硒银矿) 在 406 K 以下稳定, $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ 在 406 K 以上稳定, 为了获得两者的热力学数据, 选择了 350 ~ 500 K 的温度范围, 实验条件下, $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ 和 $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ 与纯硒平衡。

1 实验介绍

1.1 实验原料

- 1) 银粉。纯度 99.99%, 来源于 Alfa Aesar 公司。
- 2) 硒粉。纯度 99.999%, 来源于 Koch Light Laboratories 公司。
- 3) 碘化银。纯度 99.99%, 来源于 Alfa Aesar 公司。
- 4) 碘化铷。纯度 99.8%, 来源于 Alfa Aesar 公司。

1.2 实验设备及测量方法

1.2.1 实验设备

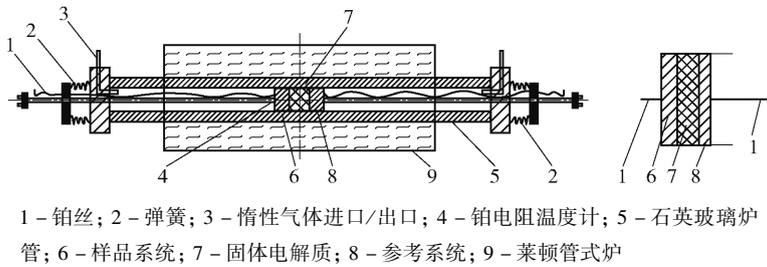
- 1) 莱顿管式炉。型号 LTF12/50/610, 用于实验

[收稿日期] 2022-12-31

[作者简介] 冯大伟 (1988—), 博士, 讲师, 从事与铜冶炼相关的工作。

[引用格式] 冯大伟. 铜阳极泥冶炼中的硒化银热力学分析[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(4): 144-148.

中的 Ag_2Se 电动势测量。该实验炉的剖面示意图如图 1 所示。



1 - 铂丝; 2 - 弹簧; 3 - 惰性气体进口/出口; 4 - 铂电阻温度计; 5 - 石英玻璃炉管; 6 - 样品系统; 7 - 固体电解质; 8 - 参考系统; 9 - 莱顿管式炉

图 1 实验炉示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental furnace

1.2.2 测量方法

在电动势测量过程中,原电池两端的温度使用 2 个 PT100 传感器(铂电阻温度计)测量。

试验用铂电阻温度计的公差等级为 B1/10DIN, 在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 时,在冰水混合物中校准。将获取的 100.00 以上 ($R_{01} = 100.026\ \Omega, R_{02} = 100.03\ \Omega$) 的电阻值加入到国家仪器公司的 LabVIEW 软件代码程序中,记录缓存 PRT 的温度值。

温度和电动势读数的精度分别为 $0.0001\ \text{K}$ 和 $0.001\ \text{mV}$, 使用相同的电磁测量铂丝, 温度测量 PT100 传感器的引线分别连接 KEITHLEY6517B/静电计/高阻计和 keithley-2000-万用表。用于电磁测量的静电计的输入阻抗为 $2 \times 10^{14}\ \Omega$, 电池工作方式可逆。通过 iee-488-gpib-电缆和 KEITHLEYKUSB-488A USB-to-GPIB 接口适配器, 测量的电动势值和温度同时传输到计算机, 记录读数, 每 5 s 给出 2 个测量值。

大多数电动势测量结果是电池随温度变化达到稳定状态的电动势读数, 根据温度不同, 测量需要几个小时到 2 周的时间。当电磁场值在 10 h 内保持不变或变化不显著 ($<0.1\ \text{mV}$) 时, 可以认为达到了平衡。通过手动调节原电池的水平位置, 并通过高精度铂电阻温度计观察电池上的实时温度读数, 电动势电池的 2 个电极之间的温差需控在远小于 $1\text{ }^\circ\text{C}$ ($0.1\text{ }^\circ\text{C} < T < 0.8\text{ }^\circ\text{C}$), 温度和电动势的不确定度分别为 $\pm 5\ \text{K}$ 和 $\pm 1\ \text{mV}$ 。因此, 温度梯度在电池电动势中可能产生的热电效应是可以忽略的。电化学系统的功能性可以通过测量对称电池 $\text{Ag}|\text{Ag}^+|\text{Ag}$ 的电动势来表征, 理论上该系统不产生任何可测量的电动势或电位差, 加热和冷却对电动势读数没有影响, 另一个对称的原电池产生相同的电动势值, 而且

2) 扫描电镜 (SEM-EDS)。日本岛津 JSM-6701F, 用于物质组成分析。

此平衡可以重复。

在这种特殊的电池设计中, 电阻温度计被连接到电池的两端, 可以准确地记录阳极和阴极的温度, 消除测量的温度误差。进入电动势电解槽的干氩 (纯度为 99.999%) 气体在进入电解槽之前经过净化, 并通过带有 900 K 钛丝的辅助炉去除痕迹氧气。基于这些改进, 电动势测量的准确性和稳定性非常好, 能使每个被测单元能够进行较长的测量活动。

1.3 实验机理

对 1 mol 硒化银固态原电池进行电动势测量, 电池的电化学反应见式(1)。



电动势表示为 $(-)\text{Pt}|\text{Ag}(\text{s})|\text{RbAg}_4\text{I}_5(\text{s})|\text{Ag}_2\text{Se}(\text{s}), \text{Se}(\text{s}, \text{l})|\text{Pt}(+)$ 。

测量在 $350 \sim 500\ \text{K}$ 温度范围、环境大气压下进行, 除体积膨胀做功外, 反应的吉布斯能也会发生变化, 这可能与反应(1)的可逆电动势有关。吉布斯能数值根据能特斯方程计算, 见式(2)。

$$\Delta \bar{G}_{\text{Ag}_2\text{Se}} = -zFE \quad (2)$$

式中: $\Delta \bar{G}_{\text{Ag}_2\text{Se}}$ 为测量温度范围内的反应(1)的吉布斯能变化, J; E 为电池产生的电动势, mV; F 为法拉第常数, $96485\ \text{C/mol}$; 电池反应中传递的电荷变化数 $z=2$ 。

根据测量得到的数据还可以推导出 Ag_2Se 的其他基本热力学性质, 见式(3)~(4)^[3]。

$$\Delta \bar{S}_{\text{Ag}_2\text{Se}} = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (3)$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{Ag}_2\text{Se}} = zF \left[T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p - E \right] \quad (4)$$

式中: $\Delta \bar{S}_{\text{Ag}_2\text{Se}}$ 表示 Ag_2Se 的摩尔熵; $\Delta \bar{H}_{\text{Ag}_2\text{Se}}$ 表示

Ag₂Se 的生成焓。

1.4 Ag₂Se 与 RbAg₄I₅ 的制备

1.4.1 Ag₂Se 的制备

银和硒粉以物质的量比 2:1 混合在一起,密封在真空石英的玻璃安瓿瓶中;以 4 K/min 的速度将安瓿瓶从室温加热到 673 K,保存 2 d;再加热到 873 K,并在这个温度保持 2 d;最后加热到 1 173 k (Ag₂Se 的熔点),并保持 1 h,然后冷却到室温得到硒化银。

通过扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDS)检测合成的物质是否均匀。在 0.1 GPa 的压力下,用 1% 的硒原子过剩量研磨化合物,并单轴压制得到直径为 6 mm、厚度为 2 mm 的颗粒。化学合成过程需确保硒化银物质的纯净。

1.4.2 RbAg₄I₅ 的制备

根据 Owens 等^[2]的方法合成固体电解质 RbAg₄I₅;将 Alfa Aesar 碘化银(纯度 99.9%) 和 Alfa Aesar 碘化铷(纯度 99.8%) 以 4:1 的物质的量比进行混合;将混合物真空密封在玻璃管中,220 °C 条件下加热 2 h;然后冷却并保持在 160 °C 下 15 h,此时得到 RbAg₄I₅。

3 实验结果

获得的在不同的温度下电动势的观测值(E , mV)如表 1 所示,温度取电极两端的平均值。

利用线性关系,用最小二乘法得到 $E = a + bT$ 形式解析方程,见式(5)~(6)。

$$E = (211.79 \pm 3.01) + (0.1448 \pm 0.0079)T, \quad (350 \text{ K} < T < 408 \text{ K}) \quad (5)$$

$$E = (181.70 \pm 0.51) + (0.2186 \pm 0.0011)T, \quad (408 \text{ K} < T < 500 \text{ K}) \quad (6)$$

根据式(2),表征 α -Ag₂Se 和 β -Ag₂Se 在测量范围内反应(1)的吉布斯能变化,表达式见式(7)~(8)。

$$\Delta \bar{G}_{\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}} = -(40869.14 \pm 0.581) - (27.95 \pm 1.53)T, \quad (350 \text{ K} < T < 408 \text{ K}) \quad (7)$$

$$\Delta \bar{G}_{\beta\text{-Ag}_2\text{Se}} = -(35062.17 \pm 0.099) - (42.18 \pm 0.22)T, \quad (408 \text{ K} < T < 500 \text{ K}) \quad (8)$$

由于测得电池电动势是温度的函数,因此由式(3)~(4)可得 α -Ag₂Se 和 β -Ag₂Se 在硒饱和时的摩尔熵和生成焓,结果见式(9)~(12)。

表 1 实验电动势值

Table 1 Experimental electromotive force value

T/K	$E_{\text{meas}}/\text{mV}$	$E_{\text{calc}}/\text{mV}$	$E_{\text{meas}} - E_{\text{calc}}/\text{mV}$
465.33	283.61	283.44	0.17
455.51	281.41	281.29	0.12
445.77	279.22	279.16	0.06
426.24	274.93	274.89	0.04
406.89	270.7	270.5	0.21
404.02	270.06	270.1	-0.04
402.06	269.63	269.82	-0.19
392.52	268.08	268.47	-0.39
368.51	264.85	265.09	-0.24
359.09	263.74	263.76	-0.02
349.65	262.41	262.43	-0.02
350.41	262.05	262.58	-0.53
360.01	264.03	263.96	0.07
369.64	265.85	265.34	0.51
379.32	267.06	266.73	0.33
388.95	267.98	268.11	-0.12
398.71	269.13	269.51	-0.38
408.44	271.02	270.98	0.04
418.2	273.12	273.12	0.00
427.91	275.22	275.24	-0.02
437.67	277.32	277.37	-0.06
447.47	279.43	279.52	-0.09
457.33	281.59	281.67	-0.09
467.17	283.8	283.82	-0.02
476.99	286.12	285.97	0.15
486.85	288.24	288.13	0.12
496.77	290.13	290.29	-0.16

$$\Delta \bar{S}_{\beta\text{-Ag}_2\text{Se}} = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) = (42.18 \pm 0.22) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (9)$$

$$\Delta \bar{S}_{\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}} = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) = (27.95 \pm 1.53) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (10)$$

$$\Delta \bar{H}_{\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}} = zF \left[T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) - E \right] = -(40.87 \pm 0.58) \text{ kJ/mol} \quad (11)$$

$$\Delta \bar{H}_{\beta\text{-Ag}_2\text{Se}} = zF \left[T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) - E \right] = -(35.06 \pm 0.099) \text{ kJ/mol} \quad (12)$$

4 讨论

图2显示了不同作者根据文献来源和其中的数据获得的电动势测量值的比较,很明显,本文数据与Oehsen等^[5]的固体库仑滴定法非常吻合。此外,本研究获得的数据证实了Voronin等^[6]在较低温度下的结果以及Kiukkola等^[7]在高于多态转化温度的较高温度下的结果。然而,Takahashi等^[4]在多态转变温度下的数据明显高于其他作者的值,在373.15 K时,与其他作者的电动势值差高达5.2 mV。这可能是由于观测的平衡时间仅为几个小时,缺乏足够的平衡时间而导致测量中的不平衡。事实上,在本实验条件下,由于银离子在低温下缓慢扩散,反应(1)的平衡通常在1~2周后达到^[8]。

利用热力学基本方程,计算了定常压下硒化银

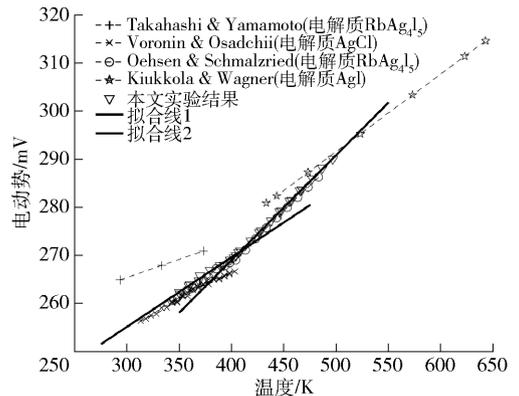


图2 电动势随温度的变化

Fig. 2 The change of electromotive force with temperature

矿晶体修饰的热力学特征,并与文献数据进行了比较,结果见表2。

表2 硒化银标准热力学数值的比较

Table 2 Comparison of standard thermodynamic values of silver and selenide

硒化银	$-\Delta\bar{G}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta\bar{S}/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	$-\Delta\bar{H}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	参考文献
$\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$	49.47 ± 0.13	144.99 ± 0.56	42.73 ± 0.29	Osadchii & Echmaeva [9]
$\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$	48.90 ± 1.0	148.2	42.70	Nasar & Shamsuddin [10]
$\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$	49.59	149.20	43.09	Voronin & Osadchii [6]
$\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$	49.24 ± 0.46	154.60 ± 0.22	41.12 ± 0.58	本实验结果
$\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$	47.43 ± 0.29	169.01 ± 0.78	35.02 ± 0.48	Osadchii & Echmaeva [9]
$\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$	48.87	148.20	42.70	Nasar [10]
$\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$	47.58	169.44	35.04	Voronin & Osadchii [6]
$\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$	47.64 ± 0.07	169.57 ± 1.53	35.06 ± 0.099	本实验结果

利用本研究和文献报道的数据,表2给出了计算得到的 Ag_2Se 生成吉布斯能的标准热力学函数,结果表明,低温硒化银 $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ 在407.7 K的平衡温度下可改性为 $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$,相变焓为 $6.06 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。在不同的研究中,这个结果会有所不同,Osadchii等^[9]在2007年报道了稳定的多态转化温度 $T_{\text{trs}} = 405.4 \text{ K}$,而Voronin等^[6]在2011年报道了 $T_{\text{trs}} = 397.5 \text{ K}$ 。这种差异可能是由于电解质的选择不同所导致,文献[6]中的实验使用了氯化银+氯化钾而不是 RbAg_4I_5 。该案例证明了离子转移数影响测量精度的事实^[11]。

5 结论

本研究在300~500 K的温度范围内,获得了硒化银与纯硒平衡时的新实验数据。本研究结果与之

前的实验数据非常吻合,并基于先进的电动势电池设计和直接控制固体电解质的温差,提供了更高的精度。在较低的温度下,本文实验得到的结果与Osadchii等^[9]提供的数据非常一致,而文献[9]倾向于证实Kiukkola^[7]在较高温度下的实验观察结果。此外,本文数据与Oehsen等^[5]的数据非常吻合。本文通过电势与 Ag_2Se 的插值实验,确定了 $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ 向 $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ 的多态相变的平衡温度为407.7 K,得到的转变温度略高于早先报道的406.3 K^[7];相变焓为 $6.06 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,略低于文献[9]中给出的 $6.824 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;研究结果还表明, RbAg_4I_5 在低温电动势法中是一种合适的固体电解质。

[参考文献]

- [1] D R Swinbourne, A Yazawa, G G Barbante. Thermodynamic modeling of selenide matte converting[J]. Metallurgical and Mate-

- rials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science, 1997, 28(5): 811–819.
- [2] B B Owens, G R Argue. High-conductivity solid electrolytes; MAg₄I₅[J]. Science, 1967, 157(3786): 308–310.
- [3] H Ipsier, A Mikula, I Katayama. Overview: The emf method as a source of experimental thermodynamic data[J]. Calphad: computer coupling of phase diagrams and thermochemistry, 2010, 34(3): 271–278.
- [4] T Takahashi, O Yamamoto. Solid ionics-solid electrolyte cells [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1970, 117.
- [5] U V Oehsen, H Schmalzried. Thermodynamic investigations of Ag₂Se[J]. Berichte der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics, 1981, 85(1): 7–14.
- [6] M V Voronin, E G Osadchii. Determination of thermodynamic properties of silver selenide by the galvanic cell method with solid and liquid electrolytes[J]. Russian Journal of Electrochemistry, 2011, 47(4): 420–426.
- [7] K Kiukkola, C Wagner. Measurements on Galvanic Cells Involving Solid Electrolytes [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1957, 104(6): 379–387.
- [8] I Rom, W Sitte. Composition dependent ionic and electronic conductivities and chemical diffusion coefficient of silver selenide at 160°C [J]. Solid State Ionics (PART 1), 1997, 101–103: 381–386.
- [9] E G Osadchii, E A Echmaeva. The system Ag-Au-Se: Phase relations below 405 K and determination of standard thermodynamic properties of selenides by solid-state galvanic cell technique[J]. American Mineralogist, 2007, 92(4): 640–647.
- [10] A Nasar, M Shamsuddin. Studies on the thermodynamic stability of silver selenide[J]. Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science, 1997, 28(3): 519–522.
- [11] K Kiukkola, C Wagner. Galvanic cells for the determination of the standard molar free energy of formation of metal halides, oxides, and sulfides at elevated temperatures[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1957, 104(5): 308–316.

Thermodynamics of silver selenide in copper anode slime refining

FENG Dawei^{1,2,3}

- (1. School of Metallurgy and Ecology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. Beijing Key Laboratory for Green Recycling and Extraction of Rare and Precious Metals, Beijing 100083, China;
3. National Key Laboratory of Green and Low Carbon Steel Metallurgy, Beijing 100083, China)

Abstract: Copper anode slime is a by-product of anode copper electrolytic refining, which contains a large amount of silver, selenium, copper and gold. Slime is usually melted to recover silver and gold. The melting thermodynamics of this selenium rich material has received little attention. This article uses the electromotive force method to measure the ultrafast ion conductor RbAg₄I₅ in solid state primary batteries as solid electrolytes. The numerical value of the standard thermodynamic function for Ag₂Se was obtained. The silver selenide was synthesized using pure elements from vacuum quartz glass ampoules as raw materials, and its homogeneity was detected using scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy. Based on experimental data, Analytical equation for Ag₂Se polymorphic forms was obtained.

Key words: copper anode slime; silver selenide; thermodynamic analysis; standard thermodynamic function; Gibbs energy