

明胶-丙烯酰胺接枝共聚物的合成及其在铜电解精炼中应用

郑雅杰, 柯 浪

(中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用过氧化合物为引发剂, 以明胶和丙烯酰胺为原料合成得到明胶-丙烯酰胺接枝共聚物(PGAM), 并将 PGAM 作为铜电解添加剂应用于铜电解精炼。结果表明: PGAM 能够替代硫脲用作铜电解添加剂, 且对电解液中的漂浮阳极泥具有很好的絮凝作用。使用 PGAM、明胶和骨胶作为添加剂时, 在电解液温度为 65 °C、电流密度为 235 A/m² 的条件下, 电解 168 h 后, 所得高纯阴极铜中 As、Sb 和 Bi 含量分别为 5.1×10^{-7} 、 1.24×10^{-6} 、 6.9×10^{-7} , 远低于使用硫脲、明胶和骨胶作为添加剂时所得阴极铜中相应杂质含量。电解所得阳极泥中, As、Sb 和 Bi 含量分别为 5.12%、4.04% 和 1.01%; 而硫脲、明胶和骨胶为添加剂时, 阳极泥中 As、Sb 和 Bi 含量分别为 3.25%、2.20% 和 1.95%, 表明 PGAM 有利于电解液中 As 和 Sb 的沉降。线性扫描伏安测试表明: PGAM 在 Cu²⁺ 还原过程中起极化作用, 提高了 Cu²⁺ 还原峰电流密度; 与明胶和骨胶共同使用时, 其极化作用减弱, 峰电流密度降低。

关键词: 铜电解精炼; 添加剂; 明胶-丙烯酰胺接枝共聚物; 硫脲; 明胶

中图分类号: TF811

文献标志码: A

Preparation of gelatin-acrylamide graft copolymer and its application in copper electrorefining

ZHENG Ya-jie, KE Lang

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The gelatin-acrylamide graft copolymer (PGAM) was synthesized by acrylamide and gelatin using peroxide as initiator, and the PGAM was applied in copper electrorefining as additive for the first time. The results show that this copolymer is an appropriate substitute for thiourea in copper electrorefining, and has significant flocculation effect on the floating slimes. When the graft copolymer was used as an additive combined with gelatin and bone glue, high-pure cathode copper can be obtained after electrolysis for 168 h at current density of 235 A/m² and 65 °C. The impurities of As, Sb and Bi in the cathode copper are 5.1×10^{-7} , 1.24×10^{-6} and 6.9×10^{-7} , respectively, which are much lower than those obtained by using the traditional additives of thiourea, gelatin and bone glue. The contents of As, Sb and Bi in the anode slimes are 5.12%, 4.04% and 1.01%, respectively, while those in the anode slime obtained using the thiourea as additive are 3.25%, 2.20% and 1.95%. The linear sweep voltammetry shows that the copolymer has polarization effect on Cu²⁺ reduction. In the meantime, the peak current density increases. When the copolymer was used with gelatin and bone glue, the polarization effect becomes weaker and peak current density decreases.

Key words: copper electrorefining; additive; gelatin-acrylamide graft copolymer; thiourea; gelatin; acrylamide

火法精炼得到的阳极铜含有大量杂质, 必须经过电解精炼才能得到表明平整, 杂质含量低的高纯阴极铜。电解精炼过程中, 影响阴极铜纯度的因素有很多,

包括电解精炼条件^[1]、电解液成分^[2-3]、电解液净化^[4-5]以及使用的添加剂^[6-7]等。电解过程中加入少量添加剂就能对阴极铜表面状况以及化学成分产生巨大影响。

收稿日期: 2014-01-20; 修订日期: 2014-05-29

通信作者: 郑雅杰, 教授, 博士; 电话: 0731-88836285; E-mail: ZYJ@csu.edu.cn

生产实践表明, 加入适量的添加剂是获得结构致密、表面光滑、气体和其他有害杂质含量少的优质阴极铜的有效措施之一。目前, 铜电解精炼过程中主要使用的添加剂有硫脲、明胶、骨胶、阿维同、氯离子以及聚丙烯酰胺等高聚物^[8-9]。其中, 硫脲是目前铜冶炼行业中使用最广泛、最重要的添加剂之一, 但硫脲在电解液中易分解, 产生大量含 S 化合物, 导致阴极铜中 S 元素含量升高。因此, 人们正在积极开发无 S 添加剂, 用以取代硫脲用于铜电解精炼中, 其中已知的添加剂有聚丙烯酰胺、聚丙烯酸^[10]、聚乙烯醇^[11]等高分子添加剂。但这些添加剂只能与硫脲共同使用, 以减少硫脲的用量, 并不能完全取代硫脲。不过, 使用这类高分子添加剂能对电解液中的悬浮颗粒产生一定的絮凝作用, 可以减少漂浮阳极泥对阴极铜质量的影响^[12]。

明胶作为一种优良的天然高分子, 在高分子材料合成领域早已得到广泛应用。其中通过自由基引发接枝共聚的方法将丙烯酰胺分子嫁接到明胶分子链上, 合成以明胶分子为骨架, 聚丙烯酰胺分子为支链的明胶-丙烯酰胺接枝共聚物(PGAM)早已有所报道^[13-14], 通过接枝共聚的方法, 不但可以提高 PGAM 的分子量, 还能使 PGAM 同时具有明胶及聚丙烯酰胺的某些特性。本文作者合成了 PGAM 并首次应用于铜电解精炼领域^[15], 同时对其使用的工艺条件和作用机理进行了研究。研究表明: PGAM 能够替代硫脲作为添加剂用于铜电解精炼中, 且在相同的电解精炼条件下能够获得杂质含量更低的高纯阴极铜, 此外, PGAM 对电解液中的漂浮阳极泥还具有一定的絮凝作用, 能促进电解液中的 As 和 Sb 杂质沉降到阳极泥中。

1 实验

1.1 实验条件

1.1.1 PGAM 制备与提纯

使用明胶、丙烯酰胺(AR)、过硫酸钾(AR)、丙酮(AR)及蒸馏水合成 PGAM。取一定量明胶溶于蒸馏水中, 然后加入到三口烧瓶中, 在氮气保护下加热至一定温度, 然后加入过硫酸钾溶液, 搅拌反应 10 min 后再缓慢滴加丙烯酰胺溶液, 反应一段时间后, 冷却。

将冷却后的反应液倒入到 2 倍体积的丙酮中, 过滤; 将过滤物溶解于 75 ℃ 的蒸馏水中, 再重复操作两次, 对 PGAM 进行提纯。

1.1.2 铜电解精炼

实验过程中所使用的电解液化学成分如表 1 所列, 阳极铜主要化学成分如表 2 所列。

表 1 铜电解液的化学成分

Table 1 Chemical compositions of electrolyte (g/L)

Cu	As	Sb	Bi	Fe	Ni	Cl ⁻	H ₂ SO ₄
45	9.59	0.40	0.27	0.74	8.83	0.06	185

表 2 阳极铜主要化学成分

Table 2 Main chemical compositions of anode copper (mass fraction, %)

Cu	As	Sb	Bi	Fe	Ni	Pb
99.21	0.11	0.031	0.005	0.037	0.090	0.077

电解精炼时将 1.6 L 电解液加入到体积为 1.9 L 电解槽中, 采用尺寸为 10.5 cm×10 cm 的高纯铜始极片作阴极, 10 cm×9.5 cm 的阳极板作阳极, 同极距为 90 mm; 水浴控制电解液温度为 65 ℃, 直流稳压电源(WYJ-0)控制电流密度为 235 A/m², 恒流泵(HL-2B)控制电解液循环速度为 5 mL/min, 循环方式采用上进下出, 电解液经过滤后返回电解槽。电解前用砂纸打磨始极片两面使之光洁, 然后用 10%(质量分数)硫酸煮洗, 最后用蒸馏水洗净、吹干称取质量; 电解结束后, 将阴极用 10%硫酸清洗, 然后用蒸馏水洗净、吹干称取质量, 然后取样分析。电解过程中根据实际情况补加硫酸, 抽出一部分电解液, 保证电解的正常进行。

1.2 实验方法

采用五水硫酸铜(AR)和浓硫酸(AR)配置电解底液, 其成分为 45 g/L Cu²⁺和 185 g/L H₂SO₄; 将明胶、骨胶、硫脲、PGAM 配制成高浓度溶液, 加到电解底液中。采用电化学工作站 CHI600A(上海辰华仪器公司)对上述溶液进行电化学测试。实验采用三电极体系, 研究电极为铜电极(*d* 1.48 mm), 辅助电极为大面积的铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 采用带有 Luggin 毛细管的盐桥以消除不同溶液间的液体接界电位。工作电极采用金相砂纸抛光磨平, 用酒精、丙酮清洗, 再用自来水、蒸馏水洗涤, 所有测试均在 65 ℃ 下进行。

采用电感耦合等离子体发射光谱仪(Intrepid II XSP)分析样品化学成分, 按标准 SN/T 2259-2009 检测阴极铜化学成分。采用傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet iS 10, KBr 压片)对 PGMA 分子结构及阳极泥表面结构进行分析。采用差示扫描量热分析仪(DSC200F3, NETZSCH)对 PGAM 分子结构进行分析, 在 N₂ 保护下从 150 ℃ 扫描至 450 ℃, 扫描速度为 10 ℃/min。

2 结果与分析

2.1 PGMA 的合成与结构分析

作者前期研究表明^[15], 当反应温度为 55 °C, 反应时间为 85 min, 丙烯酰胺浓度为 60 mg/mL, 过硫酸钾为 1.2 mg/mL 时, 合成的 PGAM 相对分子量最高。实验取 10 g 明胶溶于 175 mL 去离子水中, 然后加入到 1000 mL 三口瓶中, 在氮气保护下加热至 55 °C, 然后加入 25 mL 浓度为 12 mg/mL 的过硫酸钾溶液, 搅拌反应 10 min 后再缓慢滴加 50 mL 浓度为 0.3 g/mL 的丙烯酰胺溶液, 约 15 min 内滴加完毕, 搅拌反应 85 min 后, 冷却、提纯, 并对提纯后的产物进行了结构分析, 然后用于铜电解精炼。

图 1 所示为明胶、聚丙烯酰胺和 PGAM 的红外光谱。由图 1 可见, 明胶、聚丙烯酰胺、PGAM 三者的吸收峰有一定差别。明胶的红外图谱具有以下特征峰: 3423 cm^{-1} (N—H 伸缩振动峰), 1646 cm^{-1} (酰胺—I、C=O 和 C—N 伸缩振动峰), 1542 cm^{-1} 、1243 cm^{-1} (N—H 弯曲振动和 C—N 伸缩振动峰), 1406 cm^{-1} (COO^- 对称振动峰)。聚丙烯酰胺具有以下特征峰: 3423 cm^{-1} (N—H 伸缩振动峰), 1677 cm^{-1} (酰胺—II, C=O 伸缩振动峰), 1646 cm^{-1} (酰胺—I), 2925 cm^{-1} (C—H 伸缩振动峰), 1454 cm^{-1} (CH_2 剪切振动峰) 和 1319 cm^{-1} (CH_2 扭曲振动峰)。

在 PGAM 的红外光谱中, 3428 cm^{-1} 处的吸收峰是由明胶和聚丙烯酰胺的 N—H 伸缩振动峰重叠形成的; 1406 cm^{-1} 处为 COO^- 对称振动峰, 由于受到聚丙烯酰胺支链的影响, 峰强变得很弱; 由于受 PGAM 分

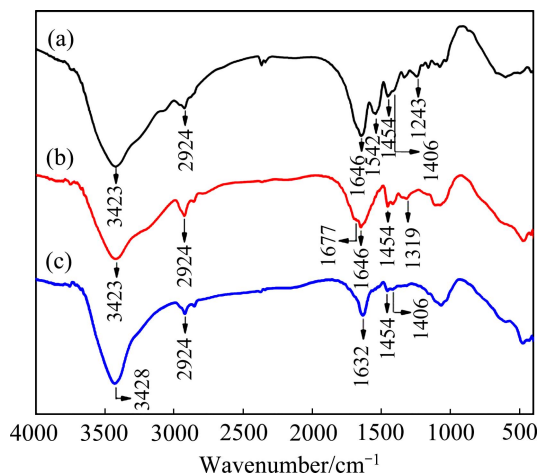


图 1 明胶、聚丙烯酰胺和 PGAM 的红外光谱

Fig. 1 IR spectra of gelatin(a), PAM(b) and PGAM(c)

子间作用力的影响, 酰胺—I 的吸收峰由 1646 cm^{-1} 处偏移至 1632 cm^{-1} 处。这是由于明胶主链和聚丙烯酰胺支链中都有 N 和 H 原子, 分子间极易形成氢键。这些变化说明 PGAM 既具有明胶特性, 又具有聚丙烯酰胺特性。

图 2 所示为明胶、聚丙烯酰胺和 PGAM 的 DSC 热分析谱。由图 2 可见, 明胶在 159.8 °C 出现一个吸热峰, 在 311 °C、340 °C 和 400 °C 出现 3 个放热峰, 其中吸热峰是由于明胶发生玻璃化转变形成的, 其他放热峰则是由于明胶分子分解产生的。聚丙烯酰胺在 237 °C 出现放热峰, 在 90.6、294.6 和 376.6 °C 出现 3 个吸热峰, 其中 90.6 °C 为其玻璃化转变温度, 其他峰则是由于聚丙烯酰胺发生分解而产生的。PGAM 则分别在 235 和 355 °C 出现两个很强的放热峰, 在 94.8 °C 出现一个吸热峰, 其中 94.8 °C 为 PGAM 的玻璃化转变温度, 235 °C 为丙烯酰胺支链发生分解产生的放热峰, 而 355 °C 则是由于明胶主链发生分解产生的放热峰。上述变化进一步说明, 丙烯酰胺已经接枝到明胶主链上, 所得产物为明胶-丙烯酰胺的接枝共聚物, 其化学结构如图 3 所示。

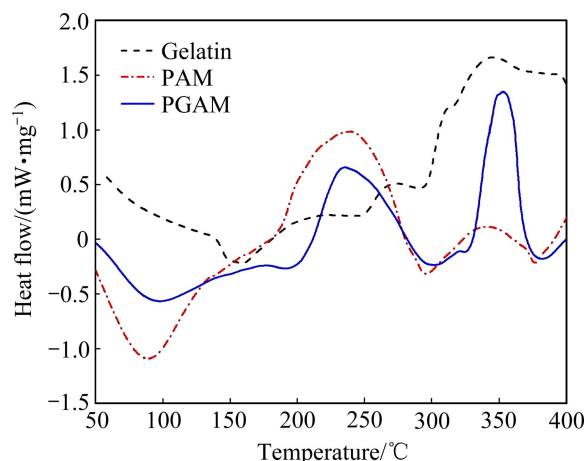


图 2 明胶、聚丙烯酰胺和 PGAM 的 DSC 热分析图谱

Fig. 2 DSC thermograms of gelatin, PAM and PGAM

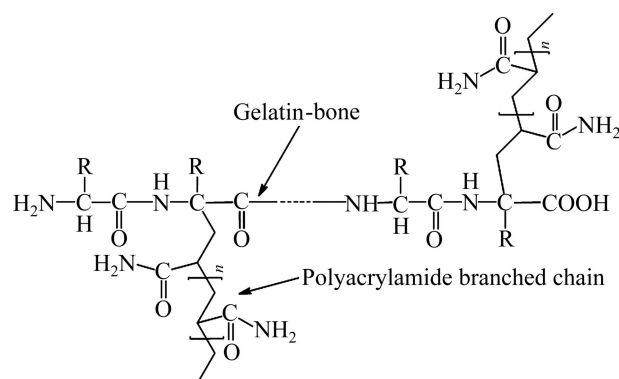


图 3 PGAM 的化学结构

Fig. 3 Chemical structure of PGAM

2.2 添加剂对阴极铜表观质量的影响

工业生产中常使用硫脲、明胶和骨胶作为铜电解精炼添加剂, 为了确定 PGAM 的适宜用量和配比, 实验对 PGAM、硫脲、明胶以及骨胶的用量和配比进行了组合, 以筛选出 PGAM 的适宜用量和配比。表 3 所列为当 PGAM、明胶和骨胶用量分别为 16、18 和 16 mg/L 时电解 6 h 后硫脲用量对阴极铜表观质量的影响。当不使用硫脲以及硫脲用量为 20 mg/L 时, 阴极铜表面照片如图 4 所示。

表 3 硫脲用量对阴极铜表观质量的影响
Table 3 Effect of thiourea dosage on surface quality of cathode copper

Thiourea dosage/(mg·L ⁻¹)	Cathode surface
0	Smooth, bright red
5	Smooth, bright red
10	Rough, dark red
20	Very rough, dark red

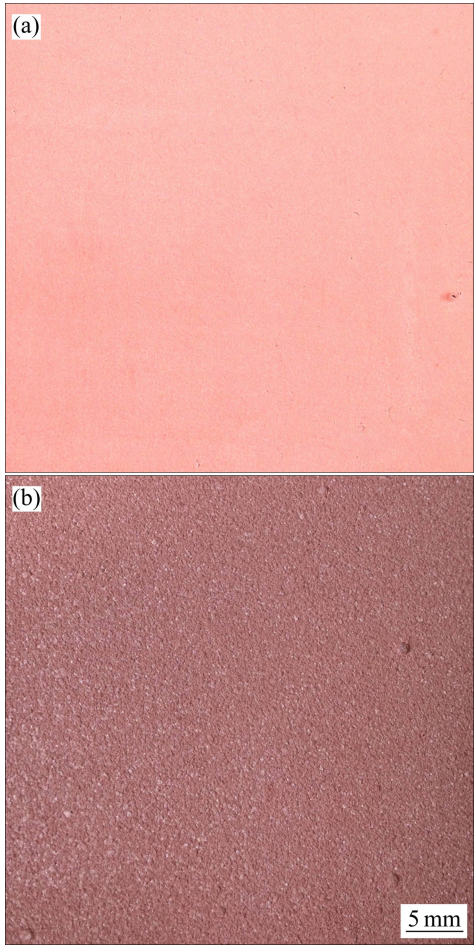


图 4 未添加硫脲及添加 20 mg/L 硫脲时所得阴极铜照片
Fig. 4 Photos of cathode copper without thiourea(a) and adding 20 mg/L thiourea(b)

由表 3 可见, 随着硫脲用量的增加, 阴极铜表观质量有变差的趋势, 当硫脲用量为 0 和 8 mg/L 时, 所得阴极铜表观质量都很好, 这初步表明使用 PGMA 能够代替硫脲。

铜电解精炼过程中加入一定量的硫脲可以起到细化晶粒的作用, 硫脲的分子式为(NH₂)₂CS, 可在阴极液层中或直接在阴极表面生成两种化合物, 即 Cu₂S 和[Cu(N₂H₄CS)₄]SO₄^[12, 16-17]。当硫脲浓度很低时, 在阴极表面生成的 Cu₂S 微晶作为补充的结晶中心; 当硫脲浓度高于 10 mg/L 时, 络合物离子[Cu(N₂H₄CS)₄]²⁺在阴极液层中形成胶膜, 使 Cu²⁺在阴极放电发生困难, 促使阴极极化增加, 有利于得到致密光滑的阴极铜。当硫脲使用过量时, 会使得阴极表面粗糙, 生成大量柱状颗粒, 此外, 使用硫脲还会导致阴极铜中 S 含量增加约 1×10⁻⁵。

表 4 所列为保持上述其他条件不变、控制硫脲用量为 0 mg/L 时, PGAM 用量对阴极铜表观质量的影响。当 PGAM 用量分别为 16 和 24 mg/L 时, 阴极铜表面照片如图 5 所示。

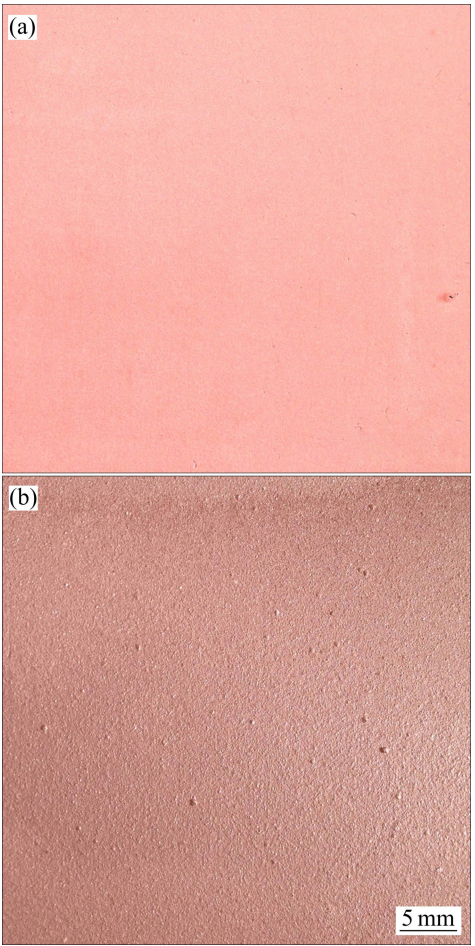


图 5 PGAM 用量为 16 和 24 mg/L 时所得阴极铜照片
Fig. 5 Photos of cathode copper adding PGAM dosages of 16(a) and 24 mg/L(b)

表 4 PGAM 用量对阴极铜表面质量的影响

Table 4 Effect of PGAM dosage on surface quality of cathode coppers

PGAM dosage/(mg·L ⁻¹)	Cathode surface
0	Relatively smooth, whitish
4	Relatively smooth, whitish
8	Relatively smooth, bright red
16	Smooth, bright red
24	Relatively smooth with some particles, bright red

由表 4 可见,随着 PGAM 用量的增加,阴极铜表面质量先变好,后变差,当 PGAM 用量为 16 mg/L 时,所得阴极铜表面质量最好。这表明当 PGAM 与明胶和骨胶同时使用时,其合适的用量为 PGAM 16 mg/L、明胶 18 mg/L、骨胶 16 mg/L,在此条件下电解获得的阴极铜表面质量最好。

2.3 PGAM 在铜电解精炼中的应用

表 5 所列为实验过程中选取的两组适宜的添加剂成分,其中 1 号为上述条件实验所得的适宜添加剂成分,2 号为电解生产中常用的添加剂组成。将表 5 中两组添加剂同时用于铜电解精炼实验,控制电解时间为 168 h,添加剂的初始添加量分别为 50 mg/L(1 号)和 60 mg/L(2 号),每吨阴极铜添加剂的补加量都为 90 g。电解结束后,将阴极铜用蒸馏水洗净后再用 10% 的稀硫酸煮洗,然后分析其化学成分。1 号和 2 号阴极铜化学成分及高纯阴极铜标准(GB/T467-97)如表 6 所列。

由表 6 可见,1 号和 2 号阴极铜都达到了国家高

表 5 1 和 2 号电解实验使用的添加剂组成

Table 5 Compositions of additives used in electrorefining experiments 1 and 2

Test No.	Composition/(mg·L ⁻¹)			
	Bone glue	Gelatin	Thiourea	PGAM
1	16	18	0	16
2	24	16	20	0

纯阴极铜标准,其中 1 号阴极铜中 As、Sb、Bi 含量远低于 2 号阴极铜中的,这说明使用 PGAM 代替硫脲可以减少阴极铜中 As、Sb 和 Bi 含量。此外,2 号阴极铜中含有 6×10^{-6} 的 S,而 1 号阴极铜中的 S 含量则低于检测极限,这说明使用 PGAM 代替硫脲可以避免添加剂中的 S 污染阴极铜。

表 7 所列为 1 和 2 号电解精炼所得阳极泥的主要化学成分。由表 7 可见,1 号阳极泥中 As 和 Sb 含量远高于 2 号阳极泥中 As 和 Sb 含量,这说明使用 PGAM 作为添加剂能够促进电解液中 As 和 Sb 杂质沉降到阳极泥中。大量研究指出,电解液中 Sb(V) 的溶解度很小,且 Sb(V)易水解,在电解液中形成大量含有 As、Sb 和 Bi 杂质的漂浮阳极泥^[2-4]。一旦漂浮阳极泥粘附到阴极铜表面,就会在阴极表面形成新的生长点,导致阴极铜结瘤、长粒子,同时,阴极铜中 As、Sb 和 Bi 等杂质含量也会升高。当使用 PGAM 作为添加剂时,由于其对漂浮阳极泥具有很好的絮凝作用,可以促进漂浮阳极泥的沉降,从而减少了阴极铜中 As、Sb 和 Bi 杂质含量,同时增加阳极泥中的 As 和 Sb 含量。但是 1 和 2 号阳极泥中的 Bi 含量出现异常,这有待进一步研究。

表 6 1 和 2 号阴极铜化学成分及高纯阴极铜标准

Table 6 Compositions of 1 and 2 cathode coppers and high-pure cathode copper standard

Cathode No.	Mass fraction/ 10^{-6}								
	Se	Te	Bi	Cr	Mn	Sb	Cd	As	P
1	—	0.17	0.069	—	—	0.124	—	0.051	—
2	0.04	0.2	0.11	—	—	0.27	—	0.16	—
Standard	0.2	0.2	0.2	—	—	0.4	—	0.5	—
Cathode No.	Mass fraction/ 10^{-6}								
	Pb	S	Sn	Ni	Fe	Si	Zn	Co	
1	0.009	—	—	—	0.21	—	—	—	
2	0.09	0.6	—	—	0.62	—	—	—	
Standard	0.5	2.5	—	—	1.00	—	—	—	

表 7 1 和 2 号电解实验所得阳极泥的主要成分

Table 7 Main compositions of anode slimes obtained from electrorefining experiments 1 and 2

Anode slime	Mass fraction/%			
	Cu	As	Sb	Bi
1	23.70	5.12	4.04	1.01
2	13.03	3.25	2.20	1.95

图 6 所示为 1 号阳极泥的红外图谱, 其主要吸收峰为 N—H 伸缩振动峰(3404 cm^{-1}), C—H 伸缩振动峰(2925 cm^{-1}), C=O 伸缩振动峰(1631 cm^{-1}), As—OH 吸收峰(1085 cm^{-1}), As—OX($X=\text{As}, \text{Sb}$)吸收峰(792 cm^{-1}), Sb—OH 吸收峰(1085 cm^{-1} 和 598 cm^{-1}), C—H 摇摆振动峰或 NH_2 变形振动峰(622 cm^{-1})。以上特征峰说明阳极泥中存在添加剂和含有 As、Sb 的化合物, 进一步证实 PGAM 对漂浮阳极泥具有很好的絮凝作用。

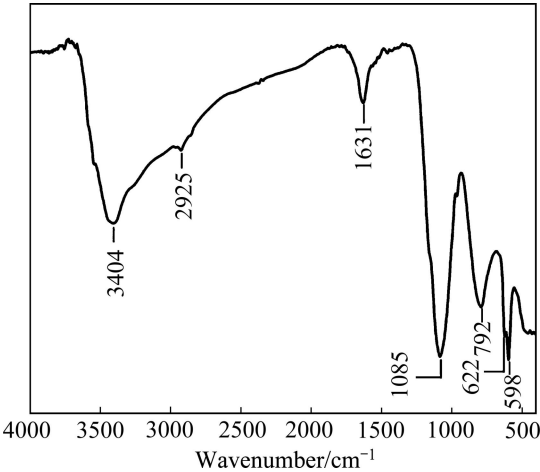


图 6 1 号电解实验所得阳极泥红外光谱
Fig. 6 IR spectrum of anode slime obtained from electrorefining experiment 1

2.5 添加剂对 Cu^{2+} 还原阴极极化的影响

扫描速度为 10 mV/s , 从开路电位到 -0.6 V 范围内测量电解底液的循环伏安曲线, 其结果如图 7 所示。由图 7 可知, 电解底液循环伏安曲线阴极分支上分别在 -30 mV 和 -550 mV 附近出现还原峰 a 和 b, 分别对应 Cu^{2+} 的还原和析氢反应, ab 段为 Cu^{2+} 的稳定析出阶段; 在电位回扫过程中无氧化峰出现, 这说明 Cu^{2+} 的还原过程和析氢反应都是不可逆的。

采用线性扫描伏安法(LSV), 当扫描速度为 10 mV/s 时, 从开路电位扫描至 -600 mV , 对 PGAM、硫

脲、明胶和骨胶对电解液中 Cu^{2+} 还原过程的影响进行了测试, 其结果如图 8 所示。由图 8 可见, 加入 PGAM 后, Cu^{2+} 还原峰电位由 -33 mV 负移至 -72 mV , 但峰电流密度由 124 mA/cm^2 增大至 136 mA/cm^2 ; 加入 5 mg/L 硫脲后, 还原峰电位由 -33 mV 正移至 -25 mV , 峰电流密度由 124 mA/cm^2 增大至 131 mA/cm^2 ; 而当硫脲浓度增加至 20 mg/L 时, 循环伏安曲线分别在 0 mV 和 -250 mV 附近出现还原峰; 加入骨胶和明胶后, Cu^{2+} 还原峰电位都发生了负移, 与 PGAM 的极化作用相比, 明胶的极化强度较小, 而骨胶的极化强度与 PGAM 的相似, 加入明胶和骨胶后, 还原峰电流都减小。

PGAM 中的明胶骨架和聚丙烯酰胺支链都能够吸

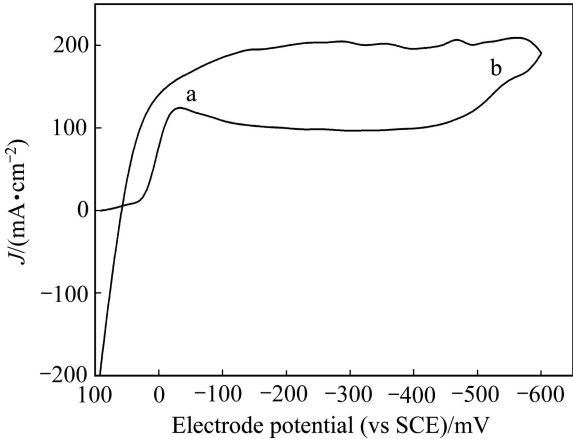


图 7 电解底液循环伏安曲线
Fig. 7 Cyclic voltammetric curves of base electrolyte

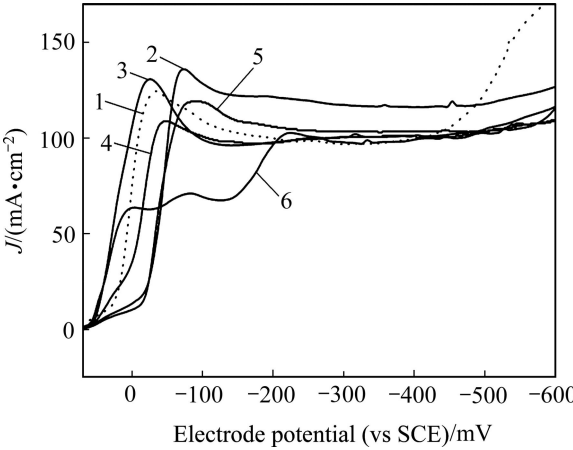


图 8 添加剂对 Cu^{2+} 还原过程的影响
Fig. 8 Influence of additives on reduction of Cu^{2+} : 1—Base electrolyte; 2—Base electrolyte+16 mg/L PGAM; 3—Base electrolyte+5 mg/L thiourea; 4—Base electrolyte+8 mg/L gelatin; 5—Base electrolyte+16 mg/L bone glue; 6—Base electrolyte+20 mg/L thiourea

附在阴极的高电流密度区,使 Cu^{2+} 的析出电势降低,另一方面,由于聚丙烯酰胺是很好的表面活性剂,能够取代电极表面的吸附水,降低电极表面介电常数,使 Cu^{2+} 在电极表面放电速度加快,导致峰电流密度增大,这点与硫脲的去极化作用相似^[8-9, 12, 18]。硫脲可在阴极液层中或直接在阴极表面生成两种化合物,即 Cu_2S 和 $[\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_4]\text{SO}_4$,硫脲及其生成的各种络合物均能吸附在阴极表面,抑制阴极上活性区域的发展,导致阴极极化;而生成的 Cu_2S 微晶作为补充的结晶中心,增加活化晶核,从而起到去极化的作用^[12, 16-18]。因此,图8中曲线6在0 mV和-250 mV附近的还原峰分别对应为 Cu^{2+} 和 $[\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_4]^{2+}$ 络合物的还原峰。硫脲浓度较低时,生成的络合物不足以发生胶状沉淀,因此,主要表现为 Cu_2S 的去极化作用,表现为曲线3只在-25 mV附近出现还原峰;当硫脲浓度高于10 mg/L或更高时,生成的络合物则会在阴极液层中形成胶膜,使 Cu^{2+} 在阴极放电发生困难,导致阴极极化。明胶和骨胶都能够吸附在电极表面晶粒生长点上,增加极化。此外,胶粒能够吸附带电的 Cu^{2+} 而形成载胶体,降低了 Cu^{2+} 在电极表面放电速度,使峰电流密度降低^[19-20]。

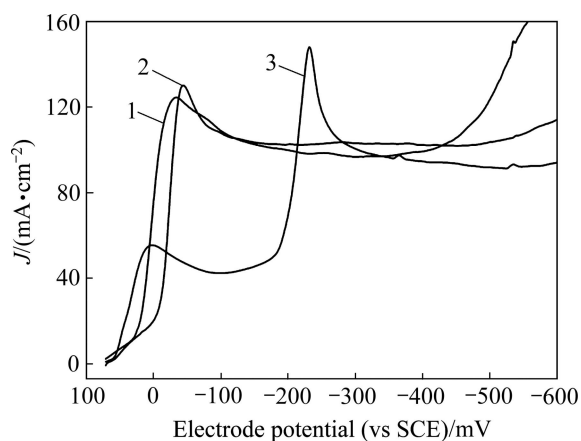


图9 混合添加剂对 Cu^{2+} 还原过程的影响

Fig. 9 Influence of mixed additives on reduction of Cu^{2+} : 1—Base electrolyte; 2—Base electrolyte+16 mg/L PGAM+18 mg/L gelatin+16 mg/L bone glue; 3—Base electrolyte+20 mg/L thiourea+24 mg/L gelatin+16 mg/L bone glue

采用线性扫描伏安法(LSV),当扫描速度为10 mV/s时,从开路电位扫描至-600 mV,对表5中1和2号混合添加剂对电解液中 Cu^{2+} 还原过程进行了研究,其结果如图9所示。由图9可见,保持上述条件不变,同时加入PGAM、明胶和骨胶后, Cu^{2+} 的还原峰电位变为-45 mV,峰电流密度变为130 mA/cm²,与单独使用PGAM时相比,其还原峰电势正移了27

mV,但峰电流密度降低了6 mA/cm²,峰型变窄。这是由于加入的明胶能够部分取代吸附在阴极表面的PGAM,降低了极化作用;但由于加入的明胶和骨胶能够吸附带电的 Cu^{2+} 而形成载胶体,降低了 Cu^{2+} 在电极表面放电速度,使峰电流密度降低,同时,加入的明胶和骨胶还能吸附在阴极活化区域,导致 Cu^{2+} 在阴极的放电区域变小,使还原峰变窄^[18-20]。当同时加入硫脲、明胶和骨胶时,阴极还原峰电位有所负移,且在-250 mV处还原峰的电流密度明显增大,峰型变窄,这说明加入明胶和骨胶后,阳极极化作用加强了^[18]。

LSV测试表明:PGAM在 Cu^{2+} 还原过程中起极化作用,其极化作用比明胶和骨胶的强,但弱于硫脲络合物的极化作用;PGAM和硫脲都能够提高 Cu^{2+} 在电极表面的放电速度,使峰电流密度增加,而加入明胶和骨胶则会降低还原 Cu^{2+} 的放电速度,使峰电流密度降低。

3 结论

1) PGAM可以取代硫脲作为添加剂应用于铜电解精炼中。当PGAM、明胶、骨胶用量分别为16、18 mg/L和16 mg/L时,所得高纯阴极铜中的As、Sb和Bi含量分别 5.1×10^{-7} 、 1.24×10^{-6} 和 6.9×10^{-7} ,S含量低于检测极限;使用硫脲、明胶和骨胶作为添加剂时,所得阴极铜中相应杂质含量分别为 1.6×10^{-6} 、 2.7×10^{-6} 、 1.1×10^{-6} 和 6×10^{-6} 。

2) 共聚物对电解液中的漂浮阳极泥有很好的絮凝作用,可以促使其沉降进入阳极泥中。当使用PGAM取代硫脲后,相应阳极泥中的As含量由3.25%增加至5.12%,Sb含量由2.20%增加至4.04%。

3) 电化学研究表明,单独使用PGAM作为添加剂时, Cu^{2+} 还原峰电位由-33 mV负移至-72 mV,但峰电流密度由124 mA/cm²增大至136 mA/cm²;与明胶、骨胶共同使用时, Cu^{2+} 还原峰电位由-33 mV负移至-45 mV,但峰电流密度由124 mA/cm²增大至130 mA/cm²,与单独使用PGAM时相比,其峰电流密度降低,峰形变窄。

REFERENCES

- [1] ZHENG Ya-jie, PENG Ying-lin, KE Lang, CHEN Wen-mi. Separation and recovery of Cu and As from copper electrolyte through electrowinning and SO_2 reduction[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(9): 2166-2173.

- [2] WANG Xue-wen, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan, WANG Ming-yu, TANG Fang. The role of arsenic in the homogeneous precipitation of As, Sb and Bi impurities in copper electrolyte[J]. Hydrometallurgy, 2011, 108(3): 199–204.
- [3] PENG Ying-lin, ZHENG Ya-jie, CHEN Wen-mi. The oxidation of arsenic from As(III) to As(V) during copper electrorefining[J]. Hydrometallurgy, 2012, 129/130: 156–160.
- [4] PENG Ying-lin, ZHENG Ya-jie, ZHOU Wen-ke, CHEN Wen-mi. Separation and recovery of Cu and As during purification of copper electrolyte[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(9): 2268–2273.
- [5] WANG Xue-wen, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan, ZHANG Ping-min, LONG Zi-ping, SU Zhong-fu. Removal of impurities from copper electrolyte with adsorbent containing antimony[J]. Hydrometallurgy, 2003, 69(1): 39–44.
- [6] BONOU L, EYRAUD M, DENOYEL R. Influence of additives on Cu electrodeposition mechanisms in acid solution: Direct current study supported by non-electrochemical measurements[J]. Electrochimica Acta, 2002, 47(26): 4139–4148.
- [7] MURESAN L, VARVARA S, MAURIN G. The effect of some organic additives upon copper electrowinning from sulphate electrolytes[J]. Hydrometallurgy, 2000, 54(2): 161–169.
- [8] FABIAN C P, RIDD M J, SHEEHAN M E. Assessment of activated polyacrylamide and guar as organic additives in copper electrodeposition[J]. Hydrometallurgy, 2007, 86(1): 44–55.
- [9] YU Run-lan, LIU Qing-ming, QIU Guan-zhou, FANG Zheng, TAN Jian-xi, YANG Peng. Inhibition behavior of some new mixed additives upon copper electrowinning[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18(5): 1280–1284.
- [10] MARTIN S, NEBEKER N. Polyacrylic acid additives for copper electrorefining and electrowinning. US 5733429[P]. 1998–09–10.
- [11] HOPE G A, BROWN G M, SCHWEINSBERG D P, SHIMIZU K, KOBAYASHI K. Observations of inclusions of polymeric additives in copper electrodeposits by transmission electron microscopy[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1995, 25(9): 890–894.
- [12] 朱祖泽, 贺家齐. 现代铜冶金学[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 527–530.
- [13] 冷延国, 黄雅钦, 董春玲, 黄明智. 明胶接枝丙烯酰胺的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(1): 93–97.
- [14] 董奋强, 崔英德, 胡军楚, 李妮妮, 何春林. 明胶接枝共聚丙烯酸铵-丙烯酰胺[J]. 材料导报, 2008, 22(5): 136–139.
- [15] 郑雅杰, 柯浪. 一种铜电解添加剂及其使用方法: CN, 201310429547.9[P]. 2013–09–23.
- [16] SUAREZ D F, OLSON F A. Nodulation of electrodeposited copper in the presence of thiourea[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1992, 22(11): 1002–1010.
- [17] TARALLO A, HEERMAN L. Influence of thiourea on the nucleation of copper on polycrystalline platinum[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1999, 29(5): 585–591.
- [18] BLECHTA V K, WANG Z Z, KRUEGER D W. Glue analysis and behavior in copper electrolyte[J]. Metallurgical Transactions B, 1993, 24(2): 277–287.
- [19] FABRICIUS G, SUNDHOLM G. The effect of additives on the electrodeposition of copper studied by the impedance technique[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1984, 14(6): 797–801.
- [20] 贾铮, 戴长松, 陈玲. 电化学测量方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 124–147.
- JIA Zheng, DAI Chang-song, CHEN Ling. Electrochemical measurements[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011: 124–147.

(编辑 李艳红)