

文章编号: 1004- 0609(2000) 01- 0101- 04

砷化氢析出电势的探讨^①

仇勇海, 唐仁衡, 陈白珍

(中南工业大学 资源环境与建筑工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 据热力学参数, 计算得到砷酸、亚砷酸、单质砷析出砷化氢的标准平衡电势值分别为 0.144 V, 0.005 V, - 0.238 V。在铜电解液净化工序中, 砷酸优先于亚砷酸析出砷化氢, 当阴极电势足够负时, 三者共同放电析出砷化氢。计算结果与实测结果基本吻合, 均表明砷化氢析出的标准平衡电势值正于- 0.608 V。在铜净液工序中, 采用控制阴极电势脱铜脱砷电积法, 能有效抑制砷化氢的析出。

关键词: 砷化氢; 析出电势; 铜电解液

中图分类号: TF803.25; TF803.27

文献标识码: A

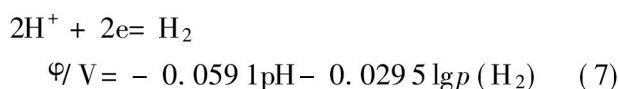
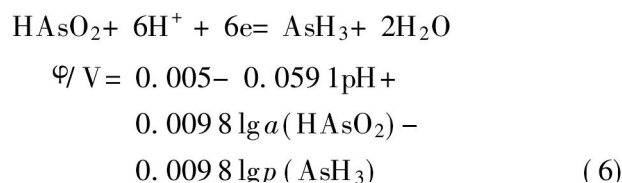
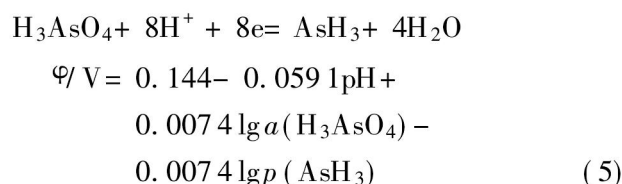
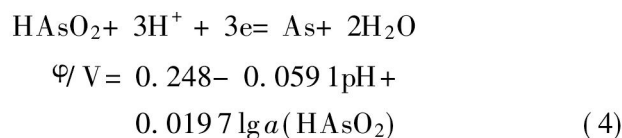
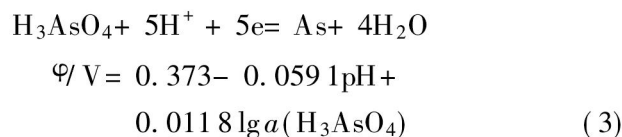
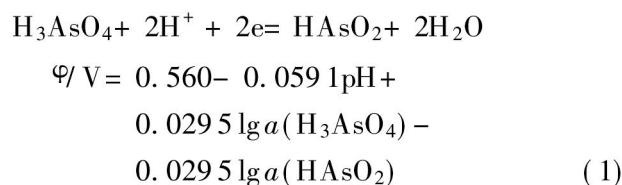
1878 年 Ogier 等人测得砷化氢的标准生成焓为 171.6 kJ/mol。1952 年 Latimer 通过计算得到单质砷析出砷化氢的热力学标准平衡电势值为- 0.608 V。该数据在许多涉及砷热力学平衡计算的专著、教材、论文中被广泛引用。1961 年 Saalfeld 等人以及 1972 年 Gunn 等测得砷化氢的标准生成焓分别为 62.8 kJ/mol 及 (62.3 ± 1.7) kJ/mol。1977 年 Davis 算出单质砷析出砷化氢标准平衡电势值为- 0.225 V。关于单质砷析出砷化氢的标准平衡电势值, 文献报导相差甚远, 例如: - 0.608 V^[1, 2], - 0.54 V^[3], - 0.238 V^[4], - 0.225 V^[5] 及 - 0.060 7 V^[6] 都有, 故砷化氢的热力学参数值得作进一步研究。文献 [7, 8] 曾初步探讨了铜电解液净化工序中砷的电极行为。虽然作者指出了单质砷析出砷化氢的标准电极电势值正于- 0.608 V, 但是在计算砷酸、亚砷酸析出砷化氢的标准平衡电势值时, 所引用的砷化氢 $\Delta G^\ominus$ 数据仍然为 175.7 kJ/mol, 现在看来该数据显得陈旧。控制阴极电势电积法在铜净液工艺技术方面取得重大进展, 表现在能产出优质阴极铜和解决了氢气、砷化氢的析出问题^[9~ 11]。研究砷化氢的析出电势, 掌握其析出规律, 对于提高铜电解液净化工序的经济效益和改善作业环境具有重要的理论意义和应用价值。

1 热力学平衡电势

1.1 热力学平衡电势

在铜电解液净化电积工序中, 铜、砷、氢气、砷化氢等物质在阴极的析出次序和热力学平衡电势有关。

有关的电极反应式及 25 ℃平衡电势如下所示:



① 基金项目: 原中国有色金属工业总公司资助项目 97K- 04- 02
作者简介: 仇勇海(1946-), 男, 教授

收稿日期: 1999- 06- 30; 修订日期: 1999- 08- 02

$$\begin{aligned} \text{As} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- &= \text{AsH}_3 \\ \varphi/\text{V} &= -0.238 - 0.059 \lg p(\text{AsH}_3) - \\ &\quad 0.0197 \lg p(\text{AsH}_3) \end{aligned} \quad (8)$$

由上述算式求得标准平衡电势值与文献[4]的计算结果完全相同。

1.2 平衡电势与析出砷化氢的分析讨论

1.2.1 砷酸、亚砷酸、单质砷析出砷化氢的次序

假设 $p(\text{AsH}_3)$ 为 10^{-6} Pa, 电积液的 pH 值为 -0.6 , As(V) , As(III) 浓度均为 0.1 mol/L , 由式(5), (6), (8) 计算得到析出砷化氢的平衡电势值分别为 0.216 V , 0.089 V , -0.084 V ; 当 pH 值为 -0.9 , As(V) , As(III) 浓度均为 0.01 mol/L , 相应的平衡电势值为 0.227 V , 0.097 V , -0.067 V 。

砷(V) 优先于砷(III) 析出砷化氢, 式(5) 和(6) 析出砷化氢的理论标准平衡电势相差 139 mV , 两式的标准生成焓相差 129.1 kJ/mol 。

实验结果已经证实^[11]: 在有关试验条件下, 含五价砷的电积液析出氢气和砷化氢的阴极电势比含三价砷的电积液析出氢气和砷化氢的阴极电势要正 200 mV 左右。

由于式(5) 和(6) 的砷化氢析出电势较式(8) 要正, 因而砷酸、亚砷酸、单质砷还原为砷化氢的能力依次递减。

在电流密度较大、电积液中的铜含量较低的情况下, 当阴极电势足够负时, 式(3) 和式(4) 已经析出的单质砷也将返溶析出砷化氢。

在间断电积法的电积末期和连续电积法的最后两个电解槽中, 槽电压相当高, 式(5), (6), (8) 同时放电的结果导致砷化氢大量析出。

1.2.2 氢气、砷化氢析出次序

同样假设 $p(\text{H}_2)$ 为 10^{-6} Pa, 电积液的 pH 值分别为 -0.6 , -0.9 ; 由式(7) 可以计算得到析出氢气的平衡电势为 0.212 V , 0.230 V 。

当电极电势负于式(5) 砷(V) 析出砷化氢的阴极电势时, 式(1) 电极反应产出的亚砷酸及式(3) 和式(4) 电极反应产出的单质砷将随即与氢离子作用析出砷化氢, 此时新生态的亚砷酸或单质砷具有较大活性, 亚砷酸或单质砷仅是电极反应过程中的中间价态粒子。也就是说, 当电极电势负于砷(V) 析出砷化氢的阴极电势时, 式(1), (3), (4) 电极反应生成的亚砷酸或单质砷, 它们或许不存在液相传质步骤、反应前转换步骤、反应后转换步骤, 而是在新相形成后发生连锁反应而直接形成砷化氢。

有人曾经用电积时产生的新生态氢气与单质砷的反应解释砷化氢的析出机理, 从反应方程式来

看, 似乎是可能的, 但并不符合实际情况。在进行控制阴极电势电积法的工业生产应用试验时, 在黑铜表面析出了大量氢气的情况下(函数记录仪已经记录到氢气在阴极表面逸出时阴极电势急剧下降的波形), 砷化氢没有析出。

由于式(5) 析出砷化氢及式(7) 析出氢气的平衡电势值非常接近, 并且砷化氢、氢气在阴极黑铜表面析出都具有一定的超电势, 因此, 在铜电解液净化的实验室试验及工业生产应用中, 砷化氢稍滞后于氢气析出。

2 砷化氢析出电势

对含 H_2SO_4 500 g/L , Cu 5 g/L , As(III) 5 g/L 的电解液作极化曲线测试, 结果表明, 阴极电势为 -300 mV (vs NHE) 左右时析出氢气和砷化氢, 且随温度升高, 氢气、砷化氢析出电势变正^[12]。

对含 H_2SO_4 250 g/L , Cu $1 \sim 8 \text{ g/L}$, As(V) 5 g/L 的电解液, 在 45°C , $3.3 \text{ A}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 的电流密度扫描速率和不搅拌等极化曲线测试条件下的测定结果表明, 当阴极电势为 -500 mV (vs SCE) 左右时析出砷化氢, 且电流密度愈高, 氢气、砷化氢析出越提前^[13]。

对含 H_2SO_4 400 g/L , Ni 15 g/L , Cu 3 或 6 g/L , As(V) 4 或 8 g/L 的电解液, 以 -250 mV/min 的电位扫描速率, 作极化曲线测试, 结果表明, 在 -200 mV (vs NHE) 析出氢气和砷化氢; 当硫酸, Ni , Cu 含量等试验条件同上, As(III) 为 4 或 8 g/L 的电解液中, 则在 -400 mV (vs NHE) 析出氢气和砷化氢^[11]。

在铜电解液净化试验时, 我们进行了几十次砷化氢析出的条件试验。在 As(V) 为主的电积液中, 析出氢气、砷化氢的阴极电势为 -250 mV 左右(vs NHE)。

在实验室中观测的恒槽电压阴极电势—电积时间曲线如图 1 所示。铜含量在 6 g/L 左右时析出海绵铜, 曲线前段较平滑; 当阴极电势负于 2 nV (n 为常数) 以后, 曲线平缓上升, 而后又变得平滑, 此时铜砷共同放电析出黑铜; 当铜含量小于 1 g/L 以后, 阴极电势负于 3.5 nV , 曲线后段急剧上升, 在该试验特定的电积液循环速度下, 当电积液中铜含量为 0.2 g/L 时析出氢气和砷化氢气体。

热力学平衡电势是确定能否发生电极反应的判据, 当阴极发生还原反应时, 阴极电势必定负于其平衡电势。

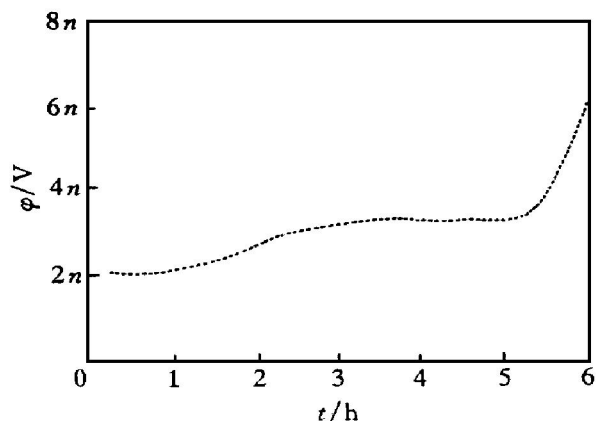


图 1 16 号电积液阴极电势—电积时间曲线

Fig. 1 Cathodic potential—time curve of No. 16 electrowinning solution
 $(\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 250 \text{ g/L}; \rho(\text{Cu}) = 8 \sim 0.2 \text{ g/L};$
 $\rho(\text{As}) = 2.5 \sim 0.8 \text{ g/L}; w(\text{As(V)}) > 90\%;$
 $J = 180 \sim 140 \text{ A/m}^2)$

综上所述, 尽管各人进行试验时, 由于电积液的铜含量、砷含量、温度、酸度以及电极材料、搅拌速度等条件不同, 砷化氢的析出电势有差异, 但是上述大量的试验结果足以证明析出砷化氢的标准平衡电势值为 -0.608 V 是错误的。

3 控制阴极电势电积法

铜电解液净化工业试验时实测极化曲线如图 2 所示, 图中 A, B, C, D, E, F, G, H 均为常数。

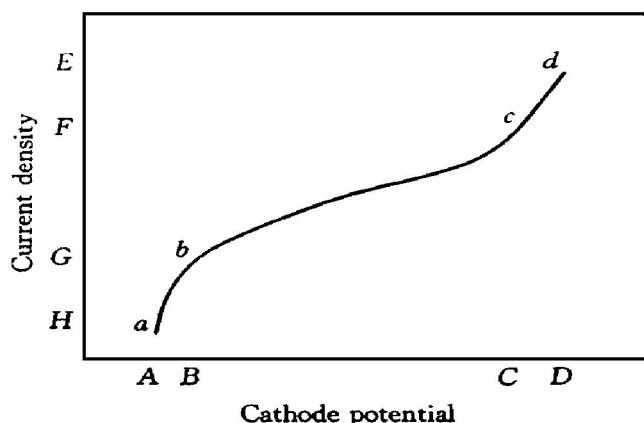


图 2 工业试验时实测极化曲线

Fig. 2 Polarization curve in industrial experiment
 $(\text{Cathode area } S = 1.12 \text{ m}^2; \rho(\text{Cu}) = 3 \text{ g/L};$
 $\rho(\text{As}) = 1.8 \text{ g/L}; \rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2.56 \text{ g/L})$

根据极化曲线的形态和电积产物知曲线 ab 段析出海绵铜, 曲线 bc 段铜砷共同放电产出黑铜, 曲

线 cd 段氢气、砷化氢析出。

在图 2 中, 若进行电积时与曲线 cd 段相对应的阴极电势 C 能够控制, 则氢气与砷化氢就不会析出。

采取控制阴极电势脱铜脱砷电积法的技术措施后, 就可以使得砷化氢不析出且有利于铜、砷共同放电析出黑铜, 这样, 在间断电积法电积末期因氢气析出浪费电能、砷化氢析出污染环境的问题将迎刃而解。

控制阴极电势脱铜脱砷电积法的工业生产应用实践证实: 在铜电解后液净化新工艺流程中阴极电势是可以控制的; 控制一定的阴极电势进行脱铜脱砷电积, 不仅氢气、砷化氢不析出, 而且极大地降低了黑铜中的铜砷比。

4 结束语

在铜电解液净化工序中, 由于砷酸、亚砷酸、单质砷得电子与氢离子结合析出砷化氢的标准平衡电势值分别为 0.144 V , 0.005 V , -0.238 V , 因此, 随着电解液中铜含量下降, 阴极电势逐步负移, 砷酸首先放电析出砷化氢, 尔后砷酸、亚砷酸共同放电析出砷化氢, 最后砷酸、亚砷酸、单质砷共同放电析出砷化氢。砷(V)优先于砷(III)析出砷化氢的观点与铜电解液净化脱铜脱砷时所进行的实验与工业生产实践结果相当吻合。

在铜电解液中, 90% 以上的砷为五价砷。砷酸析出砷化氢的标准平衡电势值为 0.144 V , 铁屑氧化为硫酸亚铁的标准平衡电势值为 -0.44 V 。冶炼厂若采用铁屑净化铜电解液, 砷化氢将大量析出, 严重污染环境, 严重危害操作人员的身体健康。

控制阴极电势电积法第一段电积产出标准阴极铜, 第三段电积时不析出氢气、砷化氢气体, 进行各段电积时所形成的酸雾基本消除。控制阴极电势电积法较传统电积法电流效率提高 $20\% \sim 30\%$, 电耗下降 60% 左右, 脱杂能力高, 电积液中砷含量仅 2 g/L 时, 砷、锑、铋的脱除率分别达到 55% , 73% , 79% 。进行第三段电积时的工作效率较传统电积法和控制电流密度电积法提高 $2 \sim 3$ 倍。

REFERENCES

- [1] WU Weichang(吴维昌), *et al.* Standard Potential Data Manual(标准电极电位数据手册) [M]. Beijing: Science Press, 1991: 27.
- [2] ZHU Renxue(褚仁雪). 连续脱铜电解探讨 [J]. Non-

- ferrous Metallurgy(有色冶炼), 1996, (3): 46.
- [3] ZHU Yuan-bao(朱元保). Electrochemistry Data Handbook(电化学数据手册) [M]. Changsha: Hunan Science and Technology Press, 1985: 212.
- [4] YI Xian-wu(易宪武). 高温 $\text{As-H}_2\text{O}$ 体系电位—pH 图以及 $G_T^\ominus$ 和 $S_{298}^\ominus$ 的计算 [J]. Nonferrous Metal(Metallurgy Section)(有色金属(冶炼部分)), 1983, (6): 31.
- [5] Davis H J. The thermodynamics of arsine evolution [J]. J Electrochem Soc, 1977, (124): 722.
- [6] LU Jun-le(鲁君乐) and ZHANG Xun-peng(张训鹏). $\text{Fe-As-H}_2\text{O}$ 系电位—pH 图及湿法炼锌除砷过程分析 [J]. Nonferrous Metal(Metallurgy section)(有色金属(冶炼部分)), 1985(4): 46.
- [7] CHEN Bai-zhen(陈白珍), *et al.* 控制阴极电势电积法脱铜砷 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1997, 7(2): 39.
- [8] CHEN Bai-zhen(陈白珍), *et al.* 铜电积过程中砷的电化学行为 [J]. Journal of Central South University of Technology(中南工业大学学报), 1997, (4): 347.
- [9] CHEN Bai-zhen(陈白珍), QIU Yong-hai(仇勇海), Mei Xian-zhi(梅显芝), *et al.* 电积法脱砷脱铜的现状与进展 [J]. Nonferrous Metal(Metallurgy Section)(有色金属(冶炼部分)), 1998, 8(3): 29.
- [10] QIU Yong-hai(仇勇海), *et al.* 铜电解净化液中的节能和经济效益 [J]. Nonferrous Metallurgy(有色冶炼), 1999, (3): 6.
- [11] QIU Yong-hai(仇勇海), CHEN Bai-zhen(陈伯珍), MEI Xian-zhi(梅显芝), *et al.* 控制阴极电势电积法新工艺及其应用 [J]. Journal of Central South University of Technology(中南工业大学学报), 1999, (5): 501.
- [12] FU Zuo-jian(傅作健). 重金属生产中砷化氢的生成问题 [A]. In: Literature Collection of Academic Conference About Taking Advantage of Hunan Province Nonferrous Metal(湖南省发挥有色金属优势学术讨论会论文集) [C]. Changsha: Metals Society of Hunan Province, 1982: 315.
- [13] ZHONG Dian-yi(钟点益). 除铜电解液中砷、锑、铋杂质国外专题资料综述 [J]. Technology of Shanghai Metallurgy Factory(上冶科技), 1991, (2): 45.

Evolution potential of arsine

QIU Yong-hai, TANG Ren-heng, CHEN Bai-zhen

College of Resource, Environment and Civil Engineering,

Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China

Abstract: The standard equilibrium potentials of evolving AsH_3 from arsenic acid, arsenious acid and element arsenic are thermodynamically calculated as 0.144 V, 0.005 V, -0.238 V respectively. In the processing of the purification of copper electrolyte, arsenic acid prior to arsenious acid evolves AsH_3 . When cathodic potential is negative enough, arsenic acid, arsenious acid and element arsenic co-discharge and AsH_3 is evolved. The results of thermodynamical calculation are basically concordance with the measured results. The standard equilibrium potential of AsH_3 evolution is absolutely more positive than -0.608 V. In the processing of the purification of copper electrolyte, the separation of copper and arsenic by electrowinning of controlling cathodic potential can prevent AsH_3 from evolving effectively.

Key words: arsine; evolution potential; copper electrolyte

(编辑 吴家泉)