

控制阴极电势电积法脱铜砷^①

陈白珍 仇勇海 梅显芝 赖永玲
(中南工业大学冶金物理化学研究所, 长沙 410083)

马丹文 张祥远 钟声涛 汪友元
(白银有色金属公司, 白银 730900)

摘 要 在净化铜电解废液工艺流程中, 控制阴极电势值, 使铜砷优先析出, 并抑制氢气与砷化氢的析出, 以达到净化电解液的目的。控制阴极电势脱铜砷电积法的脱铜电流效率达到 80% 以上, 电积后液中铜含量小于 0.5 g/L, 砷含量小于 1 g/L, 该方法具有节能与环保双重效益。

关键词 铜电解液 阴极电势 砷

在传统的净化铜电解废液工艺流程的电积脱铜脱砷工序中, 砷化氢的析出严重污染了环境, 为此, 国内外许多学者进行了广泛的研究工作。芬兰奥托昆普公司用控制电流密度的方法基本上解决了传统电积法中砷化氢大量析出的问题。他们由电解液成分分析仪中得到的铜含量来控制各个电解槽的电流密度, 溶液中含铜量维持在 0.1~3 g/L 左右, 砷的析出速度达到最大值, 只要控制在极限电流密度以下电积, 就不会产生砷化氢^[1]。

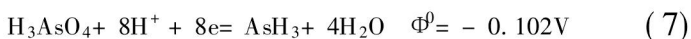
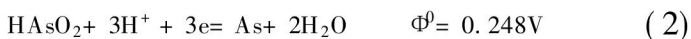
贵溪冶炼厂从日本引进连续脱铜技术, 采取电解后期辅助给液的措施消除砷化氢气体的析出, 但由于电流密度高达 260 A/m², 当溶液中铜浓度由 2~7 g/L 降到 0.5~2 g/L 时, 砷化氢的析出量为 $3 \times 10^{-3}\%$ ~ $5 \times 10^{-3}\%$ ^[2]。

文献[3]采用添加硫酸铜的方法降低电解液中的砷含量。如: 铜含量维持在 1~2 g/L, 50h 后, 砷浓度由 16.6 g/L 降到了 0.5 g/L。文献[4]指出: 控制阴极电势电解法具有恒电流和控制外加电压法两者的特点, 是一个较好的方法。控制阴极电势法在电分析化学中已得到广泛应用。本文研究了在净化铜电解液工艺中, 用控制阴极电势电积法阻止砷化氢析出, 经试验所提出的工艺流程能实现铜砷优先析出而不析出砷化氢。初步认为, 该法经进一步试验可以应用于生产实践。

1 脱铜砷的主要电极反应

铜电解废液净化工艺流程中, 采用控制阴极电势脱铜砷电积法, 其原理与电分析化学中控制阴极电势电解法无本质区别, 仅电积电流较大, 时间较长。根据离子共同放电的原理, 使铜砷共同析出; 通过控制一定的阴极电势值, 氢离子不能在阴极放电, 也就抑制了砷化氢的生成, 从而达到电解液中脱铜砷的目的。

在净化铜电解废液工艺流程的脱铜砷工序中, 主要的电极反应有:



铜离子还原时极化电位非常小, 优先在阴极析出。阴极电势下降一定值后, 砷、锑、铋在阴极还原, 在该阶段铜砷锑铋共同放电, 形成含砷达 30% 的黑铜。当阴极电位进一步变负以后, 氢离子在阴极放电析出氢气, 砷酸、亚砷酸在阴极获得电子, 析出砷化氢。

① 收稿日期: 1996-10-26; 修回日期: 1997-01-30 陈白珍, 女, 50 岁, 副教授

2 工艺流程

控制阴极电势电积法的铜电解废液净化工艺流程如图1所示。本工艺流程中不产生砷化氢气体,黑铜砷渣不返回火法熔炼,基本上消除了环境污染。由于氢离子未能在阴极放电,因而提高了电流效率,使能耗降低,同时阴极电铜的质量改善,产量增加,经济效益较好。

经过大量的实验室研究以及国内外文献资料的综合分析,作者认为控制阴极电势脱铜砷电积法是可适用于生产实践的。

3 砷化氢析出电势的研究

砷化氢析出电势的确认是控制阴极电势脱铜砷电积法的关键问题。

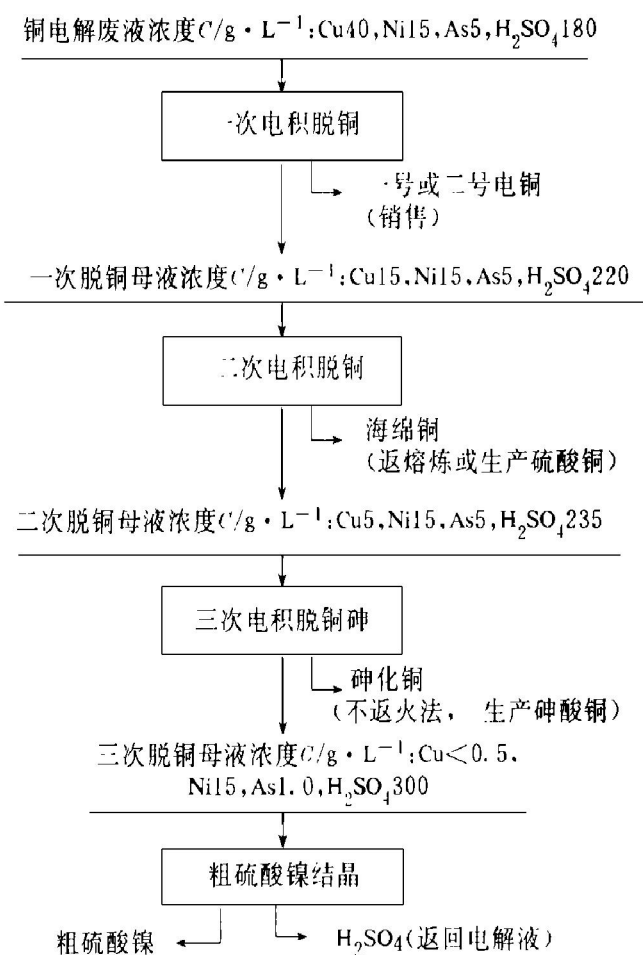


图1 控制阴极电势电积法原则工艺流程

控制一定的槽电压,随着溶液中铜离子含量的下降,阴极电势变负,由X—Y函数记录仪的电势—时间曲线反映阴极电势的瞬间变化情况,试验结果如图2所示。

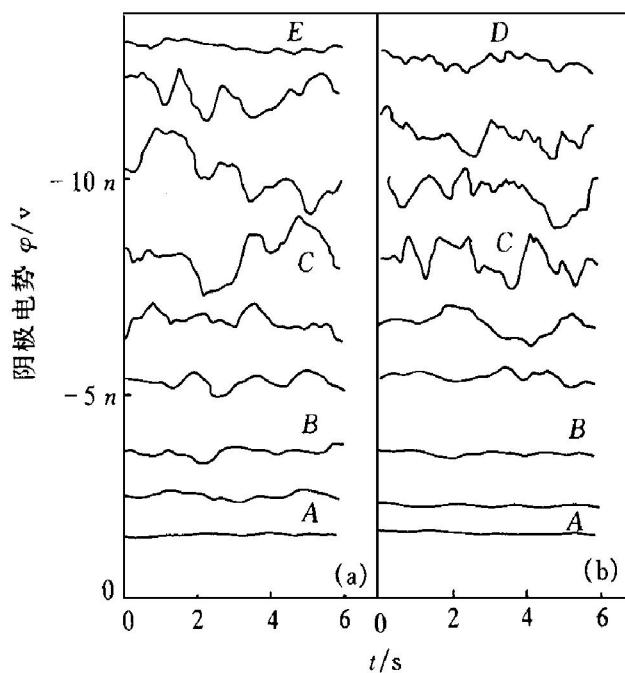


图2 两种电解液(a)、(b)电积时电势—时间曲线

铜起始浓度: 15 g/L; 终液浓度: 0.5 g/L

通过砷化氢析出电势实验结果的分析得到以下认识:

(1) 铜含量高时,阴极电势值较高,在 $-2nV$ 左右(n 为常数,其值与参比电极种类及电极位置有关),此时的电势—时间曲线表现为一条直线,如图2曲线A所示。

(2) 铜含量在 $8g/L$ 左右时,曲线呈波浪式的缓倾斜下降趋势,如图2曲线B所示;铜含量在 $1g/L$ 左右,为铜砷共同析出的最佳时期,曲线呈锯齿状,如曲线C所示,阴极电势值为 $-8 \sim -12nV$ 。

(3) 砷含量不高,砷化氢析出时变为一条平稳的直线,如图2曲线E所示;砷含量较高,在砷化氢析出时,表现为波浪状的曲线,如图2曲线D所示;砷化氢析出时的阴极电势值为 $-14nV$ 左右。

在脱铜、脱砷阶段,铜在 $2g/L$ 以上时,析出铜为主,在 $1 \sim 2g/L$ 时一般为铜砷共同析出的最佳期,而铜含量在 $0.1 \sim 1g/L$ 时,则为

砷析出的高峰期, 因而必须控制溶液中铜在 1g/L 左右, 有利于铜砷共同析出并降低溶液中的砷含量。

4 电流效率

控制阴极电势电积法的高电流效率比同类研究显得更为突出。

(1) 第一次电积脱铜时, 铜含量比较高, 电流效率为 88%~98%, 能耗为 3 251~3 071 kW·h/t Cu。

(2) 第二次电积脱铜时, 实验的参数平均值为始液铜浓度 14.29 g/L, 终液铜浓度 6.73 g/L, 与第二次脱铜的指标要求比较接近, 电流效率 80.6%, 能耗为 3 576 kW·h/t Cu。

(3) 第三次电积脱铜砷时, 铜的含量小于 5 g/L, 主要目的是为了脱砷、锑、铋等杂质。

文献[5]中电流密度为 100~200 A/m², 槽

电压为 2.0~2.3 V, 电耗达 2 000~2 500 kW·h/t Cu; 文献[6]中电解提取铜指标为铜 15~30 g/L, 电流密度 50~150 A/m², 槽电压 1.8~2.5 V, 阴极电流效率 65%~90%, 能耗达 2 000~3 000 kW·h/t Cu。本实验中槽电流密度平均值达 260 A/m², 槽电压平均值为 3.4 V, 与前二者比较, 电流效率相当高, 而能耗并不算高。

参考文献

- 1 钟点益. 有色冶炼, 1991, (5): 30-34.
- 2 吴继烈. 有色金属(冶炼部分), 1991, (1): 15-18.
- 3 Kokai. Japan 77111818, 1977.
- 4 高小霞. 电分析化学导论. 北京: 科学出版社, 1986: 76.
- 5 陈延禧. 电解工程. 天津: 天津科学技术出版社, 1993: 337.
- 6 库特利雅夫采夫 H T 等(著), 陈国亮等(译). 应用电化学. 上海: 复旦大学出版社, 1992: 354.

SEPARATION OF COPPER AND ARSENIC BY ELECTROWINNING OF CONTROLLING CATHODIC POTENTIAL

Chen Baizhen, Qiu Yonghai, Mei Xianzhi, Lai Yongling
*Institute of Metallurgical Physicochemistry and Materials,
Central South University of Technology, Changsha 410083*

Ma Danwen, Zhang Xiangyuan, Zhong Shengtao, Wang Youyuan
Baiying Company of Non-ferrous Metal, Baiying 730900

ABSTRACT In order to avoid the evolution of arsine in the process of purifying waste copper electrolyte, the electrowinning of controlling cathodic potential has been proposed. By controlling the value of cathodic potential, copper and arsenic can be first separated and then hydrogen and arsine can not be evolved. In small test the value of current efficiency reached 80%. In the solution after electrowinning copper content was less than 1 g/L, arsenic content less than 0.5 g/L. The dual benefit in both environment protection and economization of energy could be acquired by the purification process.

Key words copper electrolyte cathodic potential arsenic

(编辑 吴家泉)