

电化学法制取 Cu_2O 产品中金属铜的来源及消除

汪志勇, 崔舜, 康志君, 刘英

(北京有色金属研究总院, 北京 100088)

摘要: 为了提高电化学法制取 Cu_2O 的产品质量, 本文探讨了电化学法制备的 Cu_2O 产品中金属铜杂质的来源、产生机理和消除方法。结果表明, 金属铜来源于阴极副反应: $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 2\text{Cu}^0 + 2\text{OH}^-$; 分别采用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和隔膜来减少杂质的形成, 均取得了较好的效果。

关键词: 氧化亚铜; 电化学法; 金属铜; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 隔膜

中图分类号: TF123.1 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2002)01-0032-04

1 前言

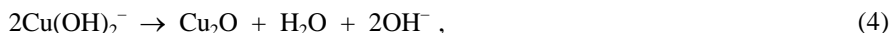
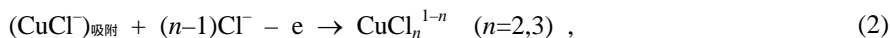
氧化亚铜是一种重要的无机化工原料, 在船舶防污涂料、红色玻璃、瓷釉色素、电镇流器材料、农药等方面具有广泛的用途^[1]。氧化亚铜的主要生产方法有烧结法、亚硫酸盐或葡萄糖还原法、电化学法等几种^[2-6]。电化学法具有流程短、成本低、操作简单、产量高、工作环境良好和产品质量高等诸多优点, 因而最具工业化前景。

然而, 采用电化学法制取的氧化亚铜产品中, 通常含有少量的金属铜杂质, 影响了产品的质量和性能。本文探讨了产品中金属铜杂质的来源, 并分别引入添加剂和隔膜来减少杂质的形成, 均取得了较好的效果。

2 实验原理与方法

2.1 实验原理

根据 Ji^[6], 舒余德等^[7]的研究, 在碱性 NaCl 水溶液中电化学法制取氧化亚铜的反应机理为:



其中, 式(4)表征的水解沉淀反应是整个反应过程的控制步骤。

2.2 实验方法

实验在电解槽中 (200 mm×120 mm×100 mm) 进行。实验所用阳极为紫铜板(60 mm×60 mm×2.5 mm), 阴极为紫铜片(60 mm×60 mm×0.5 mm), 极间距为 50 mm。制备过程中, 保持各工艺参

数在如下水平 : $[\text{NaCl}]=250 \text{ g/L}$; $[\text{NaOH}]=0.50 \text{ g/L}$ ($\text{pH}=12.1$) ;电解温度 80°C ;电流密度 1000 A/m^2 . 实验采用水浴加热, 制备过程中随时加水维持液面稳定, 并适当搅动以保证体系的浓度均匀.

3 结果与讨论

3.1 金属铜杂质的来源

通电 1 h 后, 从电解槽中取出阴、阳极板时, 发现阴极板上有较多附着物出现, 呈褐色粉末状, 阳极则基本没有附着物; 而电解槽底部, 则沉积了大量的红色物质.

分别提取电解槽底部沉积物和阴极板附着物进行分析, 通过 X 射线衍射分析其的物相组成, 结果如图 1 和 2 所示.

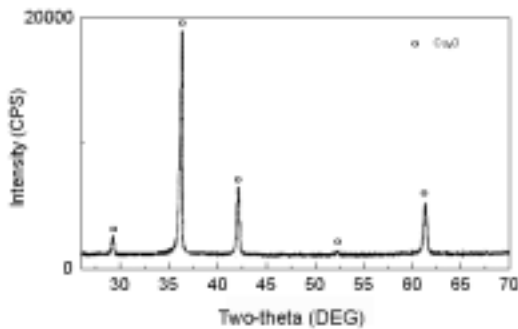


图 1 电解槽底部沉积物的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of bottom deposit

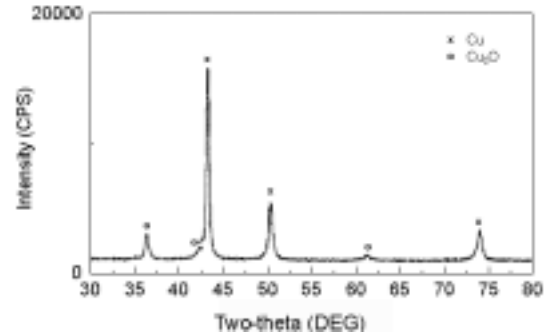


图 2 阴极板附着物的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of cathode deposit

比较图 1, 2 不难发现, 槽底沉淀物几乎全是氧化亚铜, 而阴极板附着物则含有较多的金属铜. 这表明, 产品中的金属铜主要来源于阴极板附着物.

3.2 金属铜的产生机理

从电化学法制备氧化亚铜的反应机理可以发现, 整个过程中, 铜元素经历了一个较为复杂的转变过程: $\text{Cu} \rightarrow \text{CuCl}_{\text{aq}} \rightarrow \text{CuCl}_n^{1-n} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$, ($n=2, 3$). 从文献[8]可得到相关反应的标准电极电势, 如表 1 所示. 表中 6 个电极反应均在阴极区发生, 从电化学-热力学的角度看, 生成金属铜的反应(7)~(11)比水的还原反应(5)更易进行.

表 1 阴极上可能发生的还原反应
Table 1 Possible reduction at the cathode

No.	Reduction	E^0 (V)	No.	Reduction	E^0 (V)
(5)	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.828	(9)	$\text{CuCl}_2^- + \text{e} = \text{Cu}^0 + 2\text{Cl}^-$	0.190
(7)	$\text{Cu}^- + \text{e} = \text{Cu}^0$	0.522	(10)	$\text{CuCl}_3^{2-} + \text{e} = \text{Cu}^0 + 3\text{Cl}^-$	0.178
(8)	$\text{CuCl}_{\text{aq}} + \text{e} = \text{Cu}^0 + \text{Cl}^-$	0.124	(11)	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 2\text{Cu}^0 + 2\text{OH}^-$	-0.361

由于实验采用的电解液 Cl^- 浓度很高、 Cu^+ 浓度很低, CuCl_{aq} 和 CuCl_n^{1-n} ($n=2,3$) 也会形成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 很快水解消耗, 反应(7~10)受到很大程度上的抑制, 这里仅考虑反应(5)和(11). 根据 Nernst 方程可计算反应(5)和(11)的电势 E :

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \text{pH},$$

从式中不难发现, 无论体系如何变化, 反应(11)的电势总比(5)高. 这表明, Cu_2O 粒子一旦与阴极

接触, 将优先发生还原, 导致产品中出现金属铜. 因此, 减少产品中金属铜的含量, 关键在于控制副反应(11)的发生. 原则上可从两方面着手: (1) 引入适当添加剂在阴极区优先发生反应, 阻止反应(11)的进行, 从而阻止 Cu_2O 的还原; (2) 采用适当方法(例如隔膜), 阻止或减少 Cu_2O 迁移到阴极区域与阴极接触, 从而避免或减少 Cu^0 的生成.

3.3 采用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 减少杂质形成

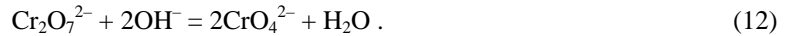
在电解液中加入添加剂 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 并改变加入量, 考察其对产品质量的影响, 结果如表 2 所示.

表 2 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 对产品质量的影响
Table 2 The effect of $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ addition on Cu_2O quality

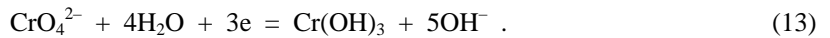
$[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$ (g/L)	0.01	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30
Total reducing capacity (%)	102.37	98.39	98.50	98.42	97.72	97.04	96.46
Cu_T (Total copper) (%)	88.02	86.99	87.14	87.11	86.85	87.36	88.49
Cu_2O (%)	94.26	95.42	95.68	95.56	95.06	94.88	94.34
Cu^0 (%)	3.60	1.32	1.28	1.26	1.18	0.96	0.94
CuO (%)	1.02	1.07	1.08	1.11	1.46	2.58	4.62

从表 2 可以看出, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 可以有效地防止阴极副反应析出金属铜粉, 提高氧化亚铜产品的纯度. 当 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的加入量为 0.1 g/L 左右时, 产品中 Cu_2O 含量达到最高, 此时获得的产品综合指标最高, 达到 GB/T 1620-79 一级品水平. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 加入较少时, 金属铜含量较高, 而较多的加入 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 又会导致氧化铜含量的急剧上升.

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的作用机理可定性描述为在碱性溶液中 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子可转化成 CrO_4^{2-} 离子^[9]:



溶液 pH 值越高, 转化越完全. 当电流通过阴极时, CrO_4^{2-} 离子发生反应^[9]:



反应生成的 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 在阴极表面形成一层导电性薄膜, 它可使 H^+ 继续在阴极放电析出 H_2 , 但能阻止阴极区 Cu_2O 还原成金属铜的副反应发生. 但是, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 具有较强的氧化性, 因此不能加入太多, 否则, 过多的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 会把 Cu_2O 氧化成 CuO .

根据实验结果, 添加 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 可显著降低产品中金属铜的含量, 最佳浓度为 0.1 g/L 左右.

3.4 采用隔膜减少杂质形成

实验分别采用帆布和尼龙缝制的隔膜套在阴极外面, 考察隔膜对氧化亚铜产品质量的影响, 其结果列于表 3. 从表 3 可以看到, 与采用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 作添加剂相比, 隔膜对于抑制阴极副反应的发生更为有效, 实验采用隔膜制取的氧化亚铜产品中, 均未发现金属铜的存在, 产品各项指标达到 ASTM D912-65 标准的要求. 每次实验 1 h, 重复 5 次实验效果依然良好.

表 3 隔膜对产品质量的影响
Table 3 The effect of diaphragm on Cu_2O quality

Diaphragm	Total reducing power (%)	Cu_T (%)	Cu_2O (%)	Cu^0 (%)	CuO (%)
None	99.84	86.62	93.42	3.86	0.91
Canvas	98.42	88.04	98.42	0.00	0.92
Nylon	98.46	88.12	98.46	0.00	0.86

隔膜作用的机理是显而易见的, 它可以阻止 CuCl_{aq} , CuCl_n^{1-n} ($n=2,3$), Cu_2O 等粒子与阴极的接

触, 但不妨碍 OH^- 等离子的通过, 因此可以防止阴极副反应的发生而不影响其它实验过程.

4 结论

(1) 电化学法制备的氧化亚铜产品中的金属铜杂质来源于阴极上的副反应, 根据文献[6, 7], 其反应机理为: $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 2\text{Cu}^0 + 2\text{OH}^-$.

(2) 选用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 作添加剂, 可以抑制阴极副反应的发生, 显著降低产品中金属铜的含量, 其最佳浓度为 0.1 g/L 左右.

(3) 与采用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 作添加剂相比, 隔膜对于抑制阴极副反应的发生更为有效, 它基本上可以完全消除金属铜的产生.

参考文献:

- [1] 司徒杰. 化工产品手册·无机化工产品, 第三版 [M]. 北京: 化学工业出版社. 1990. 721.
- [2] 潘长华. 实用小化工生产大全, 第一卷 [M]. 北京: 化学工业出版社. 1996. 30-34.
- [3] Naboichenko S S, Cbed A B, Ermakeova I I, et al. Preparation and Properties of Copper Oxide [J]. Tsvetn. Met., 1987, (9): 30-36.
- [4] 刘登良. 一种生产氧化亚铜的方法 [P]. 中国专利: CN 105496A, 1991-10-02.
- [5] 毛铭华, 涂桃枝. 水热还原法制取氧化亚铜的研究 [J]. 化工冶金, 1990, 11(3): 216-221.
- [6] Ji J, Cooper W C. Electrochemical Preparation of Cuprous Oxide Powder: Part I — Basic Electrochemistry [J]. J. Appl. Electrochem., 1990, (20): 818-825.
- [7] 舒余德, 孟爱东. 碱性 NaCl 溶液中铜阳极生成 Cu_2O 的机理 [J]. 有色金属, 1996, 48: 58-61.
- [8] 拉宾诺维奇 B A, 哈 W. 简明化学手册 [M]. 尹承烈, 等译. 北京: 化学工业出版社, 1983. 636.
- [9] 倪静安. 无机及分析化学 [M]. 北京: 化学工业出版社. 1998. 6-8.

The Source of Copper in Electrochemically Produced Cu_2O and Its Elimination

WANG Zhi-yong, CUI Shun, KANG Zhi-jun, LIU Ying

(General Research Institute for Non-ferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: To improve the quality of cuprous oxide produced by electrochemical reduction, the source, mechanism and elimination of metal copper in Cu_2O is investigated. The metal copper in Cu_2O came from the cathode reaction: $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 2\text{Cu}^0 + 2\text{OH}^-$. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ and diaphragm were used separately to decrease the content of Cu^0 in Cu_2O product, and significant improvement was resulted.

Key words: cuprous oxide; electrochemistry; copper; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; diaphragm