

铜离子对银电解的影响

王少龙, 王瑞山, 余秋燕

(云南驰宏锌锗股份有限公司, 云南 曲靖 655011)

摘 要: 采用电导率仪测定不同 Cu^{2+} 浓度下 AgNO_3 溶液的电导率, 应用扫描伏安法研究 Cu^{2+} 对阴极极化的影响, 通过恒电流电解精炼研究 Cu^{2+} 浓度对电解银粉含铜量的影响。结果表明: AgNO_3 溶液的电导率随着 Cu^{2+} 浓度的增加而逐渐升高; Cu^{2+} 对银的析出具有抑制作用, 随着其浓度的增加银的析出电位负移; 电解液 Cu^{2+} 浓度超过 21.3 g/L 时, 银粉铜含量便会超标; 银电解液中的 Cu^{2+} 浓度在 10~20 g/L 范围时, 对银粉中其他杂质元素 Bi、Fe、Pb、Te 的析出具有抑制作用。

关键词: 有色金属冶金; 铜离子; 银电解; 电导率; 线性扫描伏安法; 阴极极化

中图分类号: TF832 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)02-0034-04

The Effect of Copper Ion on Silver Electrolysis

WANG Shaolong, WANG Ruishan, YU Qiuyan

(Yunnan Chihong Zinc & Germanium Co. Ltd., Qujing 655011, Yunnan, China)

Abstract: The conductivity of AgNO_3 solution with different Cu^{2+} concentration was measured by conductivity meter. The effect of Cu^{2+} on cathodic polarization of Ag was investigated by the liner sweep voltammetry. Constant current deposition experiments were used to study the effect of Cu^{2+} concentration on copper contamination of silver power. The results showed that the conductivity of AgNO_3 solution increased with increasing Cu^{2+} concentration. The Cu^{2+} has an inhibition effect on reduction of Ag. The cathodic reduction potential of Ag shifted to negative-direction with the increment of Cu^{2+} concentration. The silver contains an excessive level of copper when Cu^{2+} concentration is above 21.32 g/L. The content of impurity elements such as Bi, Fe, Pb and Te are lower when Cu^{2+} concentration is between 10~20 g/L.

Key words: nonferrous metallurgy; copper ion; silver electrolysis; conductivity; liner sweep voltammetry; cathodic polarization

采用火法-电解工艺, 铅阳极泥经还原熔炼生成贵铅, 然后氧化吹炼贵铅得到粗合金, 再进一步氧化精炼粗合金得到金银合金, 金银合金浇铸成阳极板, 采用电解法制备电解银粉, 将银粉熔铸得到银。银电解过程中控制好电解液的成分, 对制备出合格的国标 1 号银^[1]至关重要。

银电解精炼过程属于银的电化学除杂过程, 在此过程中, 合金板中比银正电性高的金属杂质不发生电化学溶解, 成为阳极泥而被除去; 比银负电性低的金属杂质优先发生电化学溶解成为离子被富集

在电解质中, 从而达到精炼银目的。

铜是粗合金中的主要金属杂质之一, 通常含量也是最高的, 其标准电极电势较银负得多, 在银的电解精炼过程中, 合金板中的铜将会被氧化成为离子而被富集到电解液中。银电解精炼过程中铜的影响已有相关研究报道^[2-7], 铜离子具有增强电解液导电性、减少浓差极化、改善电银粉晶体结构(由海绵体变为大颗粒针状体)等作用, 而当电解液铜离子浓度超过一定范围之后, 部分将会在阴极与银一起放电析出, 降低电解银粉的质量。

收稿日期: 2013-09-10

基金项目: 2010 年重大科技成果转化项目(财建[2010]251 号)。

第一作者: 王少龙, 男, 博士, 高级工程师, 研究方向: 稀贵金属冶金研究。E-mail: wsl2329@163.com

本文通过测定不同 Cu^{2+} 浓度下 AgNO_3 溶液的电导率、阴极极化曲线和电解银粉的含铜量, 系统研究铜离子对银电解精炼的影响规律, 以便为生产提供理论指导。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

分析纯硝酸银, 国药集团化学试剂有限公司; 分析纯硝酸(质量分数65%), 汕头市西陇化工有限公司; 分析纯硝酸铜, 天津科密欧化学试剂有限公司。

FA1004N型电子天平, 上海精密科学仪器有限公司; DDS-307型电导率仪, 上海精密科学仪器有限公司; CHI760D型电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司; $\Phi 4\text{mm}$ 玻碳电极、铂片辅助电极、217型甘汞电极, 天津艾达恒晟科技公司; X Series 2型电感耦合等离子体质谱仪, 赛默飞世尔科技有限公司; RET basic型恒温磁力搅拌器, 德国IKA公司。

1.2 实验过程

分别称取质量分数65%的 HNO_3 和 AgNO_3 并溶于蒸馏水中, 配制成 10 g/L HNO_3 – 100 g/L Ag^+ 的电解质溶液。在搅拌条件下向添加 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体到溶液中, 得到不同 Cu^{2+} 的 AgNO_3 溶液, 然后分别测定电导率和阴极极化曲线。阴极极化测试采用三电极体系, 以玻碳电极为工作电极, 铂片电极为辅助电极, 甘汞电极为参比电极。在自制电解槽中进行银的小规模电解精炼研究, 考查不同浓度 Cu^{2+} 对银电解精炼的影响。电解以某一批次产出金银粗合金板作为阳极, 其中铜含量为0.51%, 银的纯度超过99%, 以钛板作为阴极, 进行恒电流电解精炼, 电流密度为 250 A/m^2 , Cu^{2+} 以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 固体形式加入。电解精炼完毕, 阴极银粉经洗涤, 干燥, 用电感耦合等离子体质谱仪测定其铜含量。

2 结果与讨论

2.1 Cu^{2+} 对电解液电导率的影响

室温下, AgNO_3 溶液的电导率与 Cu^{2+} 浓度的关系如图1所示。

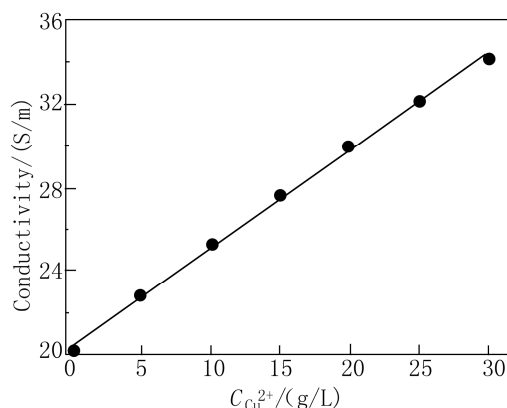


图1 Cu^{2+} 对 AgNO_3 溶液电导率的影响

Fig.1 The effect of Cu^{2+} on conductivity of AgNO_3 solution

由图1可以看出, AgNO_3 溶液的电导率随着 Cu^{2+} 浓度增加而逐渐升高, 两者有很好的线性关系(相关系数 $r=0.998$)。 AgNO_3 溶液的电导率是溶液中各种带电离子对电导率贡献的总和^[8]。 AgNO_3 溶液未含 Cu^{2+} 时, 其电导率可表示为:

$$k=F(|z_{\text{H}^+}|c_{\text{H}^+}u_{\text{H}^+}+|z_{\text{OH}^-}|c_{\text{OH}^-}u_{\text{OH}^-}+|z_{\text{Ag}^+}|c_{\text{Ag}^+}u_{\text{Ag}^+}+|z_{\text{NO}_3^-}|c_{\text{NO}_3^-}u_{\text{NO}_3^-}) \quad (1)$$

式中: k 为电导率, S/m; F 为 Faraday 常数, 96500 C/mol ; c 为离子浓度, mol/L ; u 为离子淌度, $\text{m}^2/(\text{sV})$; $|z|$ 为离子所带电荷。

溶液中的 Cu^{2+} 是以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 固体形式加入, 当 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 添加到 AgNO_3 溶液中后, 其电导率变为:

$$k=F(|z_{\text{H}^+}|c_{\text{H}^+}u_{\text{H}^+}+|z_{\text{OH}^-}|c_{\text{OH}^-}u_{\text{OH}^-}+|z_{\text{Ag}^+}|c_{\text{Ag}^+}u_{\text{Ag}^+}+|z_{\text{NO}_3^-}|c_{\text{NO}_3^-}u_{\text{NO}_3^-}+|z_{\text{Cu}^{2+}}|c_{\text{Cu}^{2+}}u_{\text{Cu}^{2+}}) \quad (2)$$

由此可知, AgNO_3 溶液电导率的增加, 一方面是由于 Cu^{2+} 浓度增加; 另一方面 NO_3^- 浓度同样增加。在 HNO_3 浓度 10 g/L , Ag^+ 浓度 100 g/L 的 AgNO_3 溶液中, NO_3^- 浓度为 68.4 g/L 。当溶液 Cu^{2+} 浓度为 20 g/L 时, NO_3^- 浓度增加了 38.7 g/L , 比未含 Cu^{2+} 溶液增加了 0.57 倍, 而溶液的电导率由 20.2 S/m 增加到了 30.2 S/m , 增幅约为 0.5 倍, 两者的增幅比较接近, 表明 Cu^{2+} 对 AgNO_3 溶液电导率的增加贡献也非常大。

2.2 阴极极化研究

图2为不同 Cu^{2+} 浓度下阴极极化曲线图。

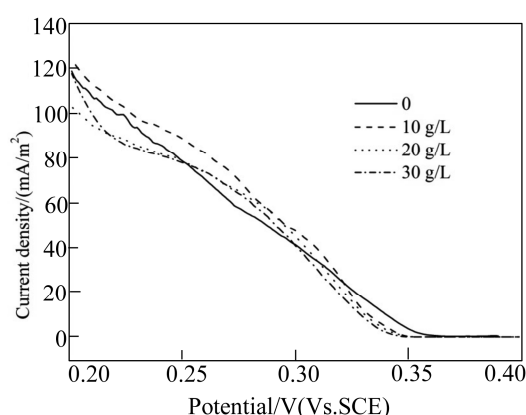


图 2 不同 Cu^{2+} 浓度下阴极极化曲线图(扫描速度 $\nu=1 \text{ mV/s}$)
Fig.2 Linear sweep voltammetry of cathode with different Cu^{2+} concentration and a scan rate of 1 mV/s

由图 2 可以看出,随着 Cu^{2+} 浓度增加,银的析出电位负移,但在极化曲线上并没有看到铜的还原峰,表明在此电位扫描范围内没有发生铜的沉积。银和铜的标准电极电位分别为: $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag})=0.8 \text{ V}$ 、 $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})=0.34 \text{ V}$ 、 $E^0(\text{Cu}^+/\text{Cu})=0.52 \text{ V}$ 、 $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)=0.15 \text{ V}$ 。由铜的氧化还原电极电位可知,铜在氧化时生成 Cu^{2+} , Cu^{2+} 还原时直接生成金属铜。铜离子的还原电位较银负的多,要使 Cu^{2+} 与 Ag^+ 同时在阴极共同放电析出时,则必须满足:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} \quad (3)$$

25℃时,带入相应的数值可得到:

$$0.34 + 0.0296 \lg[\text{Cu}^{2+}] = 0.8 + 2 \times 0.0296 \lg[\text{Ag}^+] \quad (4)$$

即:

$$[\text{Cu}^{2+}] = 10^{15.54} [\text{Ag}^+]^2 \quad (5)$$

由式(5)可知,电解液中只有达到非常高的铜离子浓度才会与银一起析出,但是要达到这么高的铜离子浓度是不可能的。电解液中铜离子浓度较低时虽然不会析出,但是会抑制银的析出,使得阴极极化增加,有利于银晶粒的细化。

2.3 Cu^{2+} 对阴极成分的影响

电解液 Cu^{2+} 浓度与阴极银粉含铜量之间的关系如图 3 所示。由图 3 可以看出,银粉的含铜量随着电解液 Cu^{2+} 浓度的增加而逐渐升高。铜的还原电位较银负得多,在银的电解过程中铜的析出比较困难,但是由于浓差极化等原因,微量的铜仍会与银一同放电析出,且随着 Cu^{2+} 浓度增加,铜的还原电位正移,更易析出。由银粉的成分分析可以发现,当 Cu^{2+} 含量达到 21.3 g/L 时,产出银粉含铜较高达到 0.0029% ,而在将银粉熔铸成银锭的过程中没有

进一步的除铜工艺,银锭的含铜量将接近 1 号银国家标准 0.003% ,继续升高电解 Cu^{2+} 含量,银粉的铜含量便会超标,直接导致最后熔铸得到的银锭铜超标。此外对银粉中其它杂质元素含量的分析还发现,银电解液中的 Cu^{2+} 浓度在 $10\sim 20 \text{ g/L}$ 范围时,银粉中其他杂质元素(如 Bi、Fe、Pb、Te)含量相对较低,表明电解液中控制适当的 Cu^{2+} 含量还可以抑制其它杂质的析出。

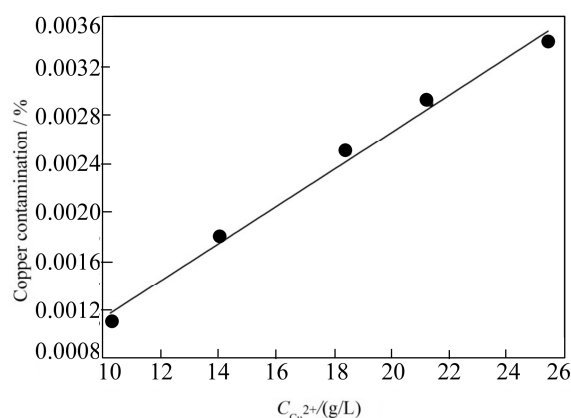


图 3 Cu^{2+} 对阴极银粉铜含量的影响

Fig.3 The effect of Cu^{2+} on the copper content in silver power

表 1 为电解精炼前后所测得的银电解液铜离子浓度。

表 1 电解前后电解液 Cu^{2+} 浓度

Tab.1 The concentration of Cu^{2+} in the electrolyte before and after electrolysis

电解前 Cu^{2+} 浓度/(g/L)	10.23	14.11	18.47	21.32	25.43
电解后 Cu^{2+} 浓度/(g/L)	10.34	15.25	18.68	21.46	25.72

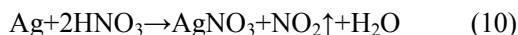
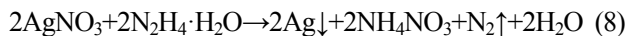
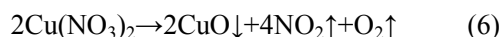
由表 1 可见,电解之后电解液的铜离子浓度较电解之前升高。在银的电解精炼过程中,铜在阳极优先于银发生电化学溶解,而在阴极铜离子很难被还原,因此电解液的铜离子浓度会随着电解时间的延长而逐渐增加。此外,在阳极铜溶解时,由于阴极只析出银,而阳极每溶解 1 g 铜,阴极便析出 3.4 g 的银,这样很容易造成电解液中的银离子浓度急剧下降,这时阴极就有析出铜的危险。所以电解液含铜较高时,应该常抽出部分含铜高的电解液,而补充部分浓度高的硝酸银液。

2.4 除铜途径

当电解液中铜离子浓度富集到一定量时便会造

成银粉铜超标,必须控制电解液的含铜量,净化除铜的方法有:

(1) 结晶-电解法除铜^[9]。其原理是利用 AgNO_3 分解温度(444°C)与 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 的分解温度(170°C)差异很大,升温至 $200\sim 250^\circ\text{C}$ 使 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 完全分解成 CuO 进入渣中而除去。然后用 HNO_3 溶解 CuO 生成 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 再用铁屑置换得到海绵铜。 AgNO_3 溶液返回银电解液使用。主要化学反应如下:



(2) 隔膜电解法^[10]。此法是将阴极用隔膜坩埚与银电解废液分开,并以纯银作为阳极,电解时 Cu^{2+} 穿过坩埚至阴极析出,而 Ag^+ 留在液中,实现银、铜分离。此法的优点在于脱铜的同时实现了电解制造硝酸银电解液,取消了用银粉硝酸分解法制备电解液的过程。消除了硝酸分解法和废电解液热分解法产生的黄烟,对保护环境具有良好的作用。

(3) 电解液开路法。定期开路一部分铜含量高的电解液,补充新液,从而降低电解液含铜量,达到保证电银质量的目的。我厂采用此法净化含铜高的电解液,保证了电银不会因铜超标而导致质量不合格。

3 结论

(1) Cu^{2+} 对 AgNO_3 溶液的电导率影响显著,随着 Cu^{2+} 浓度的增加,溶液的电导率呈线性关系增加。

(2) Cu^{2+} 对银的析出具有抑制作用,随着 Cu^{2+} 浓度的增加,银的析出电位负移。

(3) 当 Cu^{2+} 浓度达到 21.3 g/L 时,产出银粉含铜较高达到 0.0029% ,将导致银锭的含铜量接近 1 号银国家标准 0.003% ,继续升高电解 Cu^{2+} 含量,银粉的铜含量便会超标;银电解液中的 Cu^{2+} 含量在 $10\sim 20 \text{ g/L}$ 范围时,对银粉中其他杂质元素 Bi、Fe、Pb、Te 的析出具有抑制作用。

参考文献:

- [1] 范顺科,宋文代,李晓丽,等. GB/T 4135-2002. 银[S]. 北京:中国标准出版社,2003.
- [2] 梁勇,王日,黄绍勇,等. 高电流密度银电解新工艺的研究与应用[J]. 有色金属:冶炼部分,2011(11): 41-44.
Liang Y, Wang R, Huang S, et al. Study on and application of novel process of high current density electrolysis of silver[J]. Nonferrous Metals: Extractive Metallurgy, 2011(11): 41-44.
- [3] 赵永. 提高电银质量的生产实践[J]. 有色冶炼, 2000, 29(5): 24-26.
Zhao Y. Production practice for improving cathode silver quality[J]. Non-ferrous Smelting, 2000, 29(5): 24-26.
- [4] 浦忠民. 银电解精炼工艺研究[J]. 有色金属:冶炼部分, 2005(5): 41-42.
Pu Z. Study on silver electrolysis refining process[J]. Nonferrous Metals: Extractive Metallurgy, 2005(5): 41-42.
- [5] 黄绍勇. 银电解液中杂质的行为及净化方法[J]. 湿法冶金, 2004, 23(1): 53-55.
Huang S. Behavior and removal of impurities in silver electrolyte[J]. Hydrometallurgy of China, 2004, 23(1): 53-55.
- [6] 李伟,秦庆伟. 银电解过程质量控制[J]. 铜业工程, 2007(1): 28-30.
Li W, Qin Q. Quality control in silver electrolysis process [J]. Copper Engineering, 2007(1): 28-30.
- [7] 胡丕兴. 高电流密度下银电解的研究及工业试验[J]. 江西理工大学学报, 2008, 29(3): 62-64.
Hu P. The study and industry experiment on silver electrolyzing in high electric current density[J]. Journal of Jiangxi University of Science and Technology, 2008, 29(3): 62-64.
- [8] 高颖,郭冰. 电化学基础[M]. 北京:化学工业出版社, 2004: 11-14.
- [9] 容智梅. 银电解过程中杂质的行为及其控制[J]. 湖南有色金属, 2003, 19(3): 16-18.
Rong Z. Study on the influence of impurities in Ag electrolyzation process and the control measures[J]. Hunan Nonferrous Metal, 2003, 19(3): 16-18.
- [10] 李宝国. 银电解废液除杂及综合回收途径[J]. 株冶科技, 2002, 30(3): 14-15.