

电化学法综合利用废杜美丝

董晓雯 肖振亚 梁琥琪

(上海大学化工学院, 上海 200072)

摘要 研究用三乙醇胺电解法从废杜美丝中回收制取铜粉的工艺. 铜在阳极电解退除, 并以铜粉的形式在阴极沉淀回收. 实验中确定最佳工艺条件为: 铜配离子浓度为 $0.157\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 游离三乙醇胺浓度为 $0.648\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值 7.00, 阴极电流密度 $14\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$, 电解温度 40°C . 在此条件及基体金属不受腐蚀下制得的铜粉, 粒径小于 $74\mu\text{m}$ 的可达 90%; 阴极的电流效率达 91%; 平均槽电压 0.975V ; 电能消耗 $900\text{kW} \cdot \text{h/t}$.

关键词 综合利用, 电化学法, 杜美丝, 电解铜粉.

Comprehensive Utilization of Waste Dume Wire by Electrolytic Process

Dong Xiaowen Xiao Zhenya Liang Huqi

(Dept. of Chem. Eng., Shanghai University, Shanghai 200072)

Abstract In this paper, an electrolytic process has been given for recovering copper from waste dume wire. In this process, copper powder was eletro-deposited on the cathode with electrolytic removal of copper from the anode in the same time. The electrolytic process was carried out under the following optimum technological conditions, i. e. concentration of $[\text{Cu}(\text{tea})(\text{OH})]^+$ $0.157\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; concentration of triethanolamine $0.648\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; pH 7.00; current density $14\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$; solution temperature 40°C . The current efficiency is 91%; the specific electric energy consumption is $900\text{kW} \cdot \text{h} \cdot \text{t}^{-1}$; the copper powders made are smaller than $74\mu\text{m}$ by 90% under such conditions, while the primary metals are not eroded.

Keywords comprehensive utilization, electrolytic process, dume wire, electrolytic copper.

杜美丝用作电真空灯泡导体, 基体为镍铁合金, 外部为铜镀层. 主要金属含量为 Ni: 32.1%、Fe: 44.7%、Cu: 23%. 仅上海某厂每年生产杜美丝 6000t 左右, 废品量约 60–70t, 其价值在百万元以上. 目前对铜镀件的回收处理, 一般都存在污染大、铜的退除反应不稳定的缺点. 本课题选择三乙醇胺电解法回收废杜美丝, 与柠檬酸盐电解法^[1]相比具有电解反应更加稳定、溶液组成变化小、电流效率高等优点, 阴极能得到纯净的铜粉, 而基体金属不受腐蚀, 回收利用的价值更大. 通过实验探讨了电解反应的可能性并确定了合理的工艺条件, 并就添加剂对铜粉的稳定性问题作了初步研究.

1 实验装置和实验条件

根据电解退镀的基本原理, 阳极过程正常进行的前提是铜镀层的快速溶解同时基体处于钝态, 而影响基体钝态形成的主要工艺参数是游离三乙醇胺浓度; 影响铜溶解的主要工艺参数是电解液的温度; 对阴极过电位、交换电流影响最大的是溶液的 pH 值; 而铜在阴极析出的形态与电流密度的大小密切相关. 为此采用图 1 实验装置确定合理的工艺条件. 电解液由分析纯 KNO_3 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、三乙醇胺和蒸

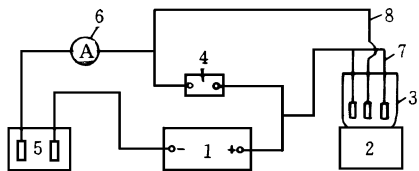


图 1 电解铜粉试验装置

1. WY-302-C 晶体管稳压电源 2. 78-I 型磁力加热搅拌器 3. 500ml 烧杯 4. PZ-100 数字式电压表 5. 铜库伦计 6. T-51 型安培表 7. 废杜美丝 8. 阴极铜片
馏水按表 1 配制。

表 1 电解试验条件变化范围

铜配离子浓度 / mol · L ⁻¹	0.094	0.126	0.157	0.188	0.220
游离三乙醇胺浓度 / mol · L ⁻¹	0.379	0.513	0.648 ¹⁾	0.782	0.916
溶液的 pH 值	5.0	6.0	7.0 ¹⁾	8.0	9.0
阴极电流密度 / A · dm ⁻²	10	12	14 ¹⁾	16	18
电解液温度/	30	35	40 ¹⁾	45	50

1) 基准条件

电解液量为 500ml, 阴、阳极面积比为 1 8, 极距 2cm, 温度由恒温搅拌器调节。

铜库伦计配液: Cu^{2+} 40g · L⁻¹, H_2SO_4 50g · L⁻¹, 电流密度不大于 100A · dm⁻²。

按图 1 接好电路, 将电解液调节至所需温度, 接通电源, 调节稳压电源至所需电流, 在规定时间内间隔刮粉, 并在每次刮粉前测定槽电压。电解结束后将电解槽内铜粉连同电解液倒入布氏漏斗抽滤, 用蒸馏水(50- 60)洗涤 3 次, 抽干, 用 0.1% 皂液洗涤, 再用蒸馏水洗涤, 将抽滤纸连同铜粉取下装入表面皿, 放入烘箱内烘干(温度 80 , 10h), 称量铜粉, 然后研磨 10min, 用 74 μm 孔径的标准筛筛粉。

电能消耗按下式计算:

$$W = \frac{U}{q \times \eta} \times 1000(\text{kW} \cdot \text{h/t})$$

式中, U 为槽电压(V), q 为 Cu^{2+} 的电化学当量

1. 186g/(A · h), η 为阴极电流效率。

2 实验结果及讨论

2.1 铜配离子浓度对铜粉粒度、阴极电流效率的影响

实验结果见图 2。由图 2 可以看出, 随着铜配离子浓度的降低, 铜粉的粒度也变细。这是因为阴极的极化过电位增大的缘故, 阴极过电位增大使细晶沉淀析出。但随铜配离子浓度降低电流效率也降低, 这是阴极极限电流降低造成的。综合以上 2 种因素, 铜配离子的浓度取 0.157mol · L⁻¹ 为宜。

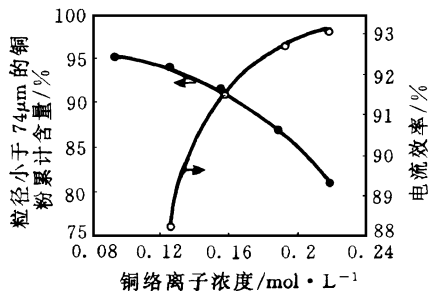


图 2 铜配离子浓度对粒度组成和电流效率的影响

2.2 游离三乙醇胺浓度对铜粉粒度、电流效率的影响

在基准条件下, 改变游离三乙醇胺浓度, 实验结果见图 3。在铜配离子浓度固定的情况下, 随着游离配合剂浓度的增加, 铜粉的粒度变细。这是因为随着配合剂含量的提高, 阴极极化增大, 因此有利于获得更多的晶核。但配合剂含量的提高却使电流效率降低, 进而使电能消耗增大。此外, 考虑到游离配合剂的量过低, 会引起阳极溶解不正常, 反应就不能稳定进行。综合以上因素, 选择游离三乙醇胺浓度为 0.648mol · L⁻¹。

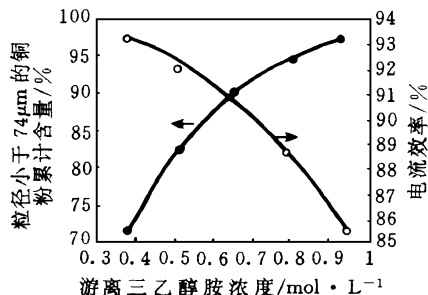


图 3 游离三乙醇胺浓度对粒度组成和电流效率的影响

2.3 溶液 pH 值对铜粉粒度、电流效率的影响

在基准条件下, 改变 pH 值对电解反应的

影响如图 4. 从图 4 可以看出: 随着 pH 值的增大, 铜粉粒度变细, 但电流效率也逐渐降低. 这是因为 pH 值增大, 配合物的类型发生变化, 稳定常数大的配合物数量增多, 使阴极极化增大, 阴极电位负移造成粒度变细, 但副反应也增多, 电流效率降低. 能耗增大. pH 值的大小对基体的钝态影响也极大, 无论在酸性和碱性条件下, 都不利于钝态的形成. 考虑上述因素, 电解时选择溶液的 pH 值为 7.

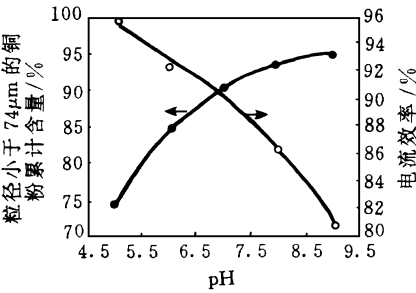


图 4 pH 值对粒度组成和电流效率的影响

2. 4 电流密度对铜粉粒度、电流效率的影响

在基准条件下, 改变阴极电流密度, 测定其变化对阴极过程的影响, 结果见图 5. 图 5 表明: 随着阴极电流密度的增加, 粉末变细, 电流密度越高, 阴极上单位时间内放电的离子数目越多, 以致金属离子的沉淀速度大于按点阵排列的颗粒长大速度. 电流密度的提高, 也有利于提高产量, 但会引起浓差极化的增大, 超电压增加, 阴极电势负移, 这会引起副反应和电解电压的增加而导致电流效率的降低. 能耗增加(见图 5). 综合这几种因素, 选择阴极的电流密度为 $14\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$.

2. 5 电解液温度对铜粉粒度、电流效率的影响

在基准条件下, 改变电解液的温度, 测定其变化对阴极过程的影响如图 6 所示. 从图 6 可以看出, 提高电解液温度, 粉末粒度增大. 因为提高温度将减少阴极的极化. 温度升高以后, 极限电流也迅速增大, 阴极电流密度将会处在极限值以下, 这时可能沉淀出致密镀层而不是铜粉. 此外, 高温下铜粉的反溶现象加剧, 导致电流效率降低. 而适当地提高温度, 则有利于提高电解液的导电性和降低电能消耗, 这可从图 6

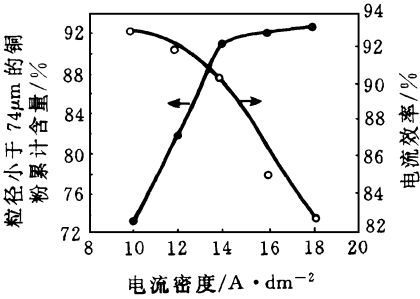


图 5 电流密度对粒度组成和电流效率的影响

得到证实. 温度的选择要在保证沉积铜粉质量的前提下, 尽量提高其数值. 因此, 选择 40 作为电解温度是合适的.

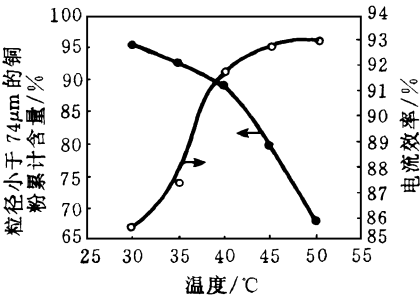


图 6 电解液温度对粒度组成和电流效率的影响

3 添加剂对铜粉稳定性和质量的影响

若往电解液中加入某些表面活性剂, 一方面它可吸附于铜粉表面阻缓铜粉的氧化, 另一方面能减缓晶面生成速度, 促使新晶粒的大量形成而生成更细的粉末. 本试验选择肥皂、苯并三唑、油酸作为添加剂对铜粉稳定性和质量作了初步的研究.

3. 1 添加剂的稳定作用

表 2 表示添加剂的稳定作用与钝化液浓度的关系, 从铜粉的增重的数量可以判断铜粉的稳定性.

从表 2 可以看出, 添加剂的加入使铜粉的增重下降了几十倍, 表明添加剂对铜粉活性具有钝化作用. 钝化作用主要在于发生表面的吸附. 一方面改变金属表面的电荷状态和界面性质, 另一方面被吸附的缓蚀剂上的非极性基团能在金属表面形成一层疏水性的保护膜, 因而

也使腐蚀速度减小。

从表 2 还可看出, 添加剂的稳定作用存在一个最适宜的浓度范围, 超出这个范围, 添加剂的作用反而变小。

从 3 种添加剂的效果看, 肥皂在浓度为 0. 001% 时对铜粉的稳定作用最大, 苯并三唑浓度在 0. 01% 时与肥皂的稳定作用接近, 油酸最差。

表 2 添加剂浓度与铜粉稳定性的关系¹⁾

肥皂/ %	0	0. 0001	0. 0005	0. 001	0. 0015	0. 003
W/W_0 / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	7. 3	1. 5	0. 50	0. 31	0. 74	0. 95
苯并三唑 / %	0	0. 002	0. 005	0. 01	0. 02	0. 03
W/W_0 / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	7. 3	1. 02	0. 55	0. 38	0. 45	0. 47
油酸/ %	0	0. 001	0. 005	0. 01	0. 02	0. 03
W/W_0 / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	7. 3	2. 3	0. 85	0. 46	1. 12	2. 90

1) 铜粉的增重 $W/W_0 = (W_2 - W_0) \times 1000 / W_0$
 W_0 为铜粉试样的质量, W_2 为经 48h 氧化后铜粉质量

3. 2 添加剂对铜粉粒度的影响

从图 7 可以看出, 添加剂对铜粉有明显的细化作用。其中苯并三唑的影响最大, 说明苯并三唑对铜配离子在阴极的影响较大, 加大了阴极的极化。

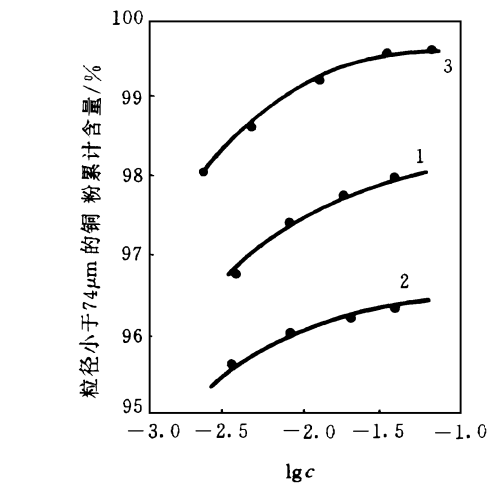


图 7 添加剂对铜粉粒度的影响
1. 肥皂 2. 油酸 3. 苯并三唑

3. 3 添加剂对阴极电流效率和电能消耗的影响

随添加剂量的增加, 电流效率下降较快, 其中油酸对电流效率的下降最小(图 8)。

为保持电解的稳定进行, 添加剂选择较低的浓度(0. 005%) 为好。

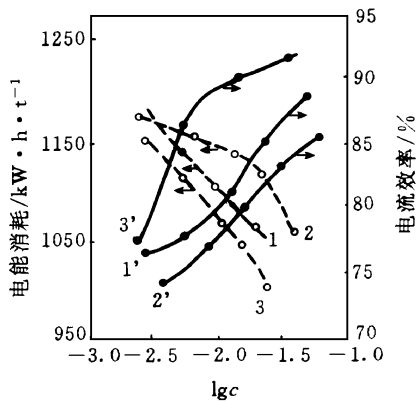


图 8 添加剂对电流效率和电能消耗的影响
1. 肥皂 2. 油酸 3. 苯并三唑

4 结论

(1) 用三乙醇胺电解法回收废杜美丝的最佳工艺方案为: 铜配离子浓度 $0. 157 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、游离的三乙醇胺浓度 $0. 648 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 7、阴极电流密度 $14 \text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 、电解液温度为 40°C 。

(2) 在最佳工艺条件下进行电解, 可得到铜粉粒径小于 $74 \mu\text{m}$ 的累计含量为 90%、电流效率为 91%、电能消耗为 $900 \text{kW} \cdot \text{h} / \text{t}$ 的理想效果。且基体金属不受腐蚀, 回收利用的价值大。

(3) 添加剂的加入对铜粉的稳定性有明显的提高。电解时以皂液浓度为 0. 001% 时为好。同时添加剂的加入可以显著细化铜粉粒度, 但会降低电流效率。

致谢 试验得到陈世涓教授的指导, 刘文平同志参加了部分工作, 谨致谢意。

参 考 文 献

1 任宝泉, 姜瑞达, 朱文欢. 高铬退铜溶液的净化. 电镀与精饰, 1986, (2): 21- 24