



Enhanced copper dissolution by integrating anodic oxidation and cathodic oxidation process in acidic solution

Yunting WANG^{1,2}, Yudong XUE^{2,3}, Shili ZHENG^{2*}, Chunhui ZHANG¹, Wei JIN^{2*}

1. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China

2. National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

3. School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: A novel integrated direct and indirect electrochemical copper dissolution was developed. Indirect oxidation process on the cathode is attributed to the H_2O_2 and $\cdot\text{OH}$ via oxygen reduction reaction and Fenton-like reaction, respectively. The results indicated that large amount of reactive species can be electro-generated to accelerate the dissolution of copper under the optimum conditions of preset potential 0.25 V or current density 6 mA/cm^2 , respectively.

Key words: copper dissolution; electrochemical; integration; hydroxyl radical; acid solution

酸性溶液中阴阳极协同氧化强化铜的溶出

王云婷^{1,2}, 薛玉冬^{2,3}, 郑诗礼^{2*}, 张春晖¹, 金伟^{2*}

1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083

2. 中国科学院过程工程研究所湿法冶金清洁生产国家工程实验室, 绿色过程与工程重点实验室, 北京 100190

3. 中国科学院大学化学工程学院, 北京 100049

摘要: 提出了一种阳极直接电化学溶解与阴极间接溶出耦合溶出铜的新方法, 阴极间接氧化是基于氧气还原反应和类芬顿反应产生 H_2O_2 和 $\cdot\text{OH}$ 。结果表明, 在最佳电压 0.25 V 或电流密度 6 mA/cm^2 下, 电化学体系能产生大量活性物种, 铜溶出率在直接阳极溶出的基础上大幅提升。

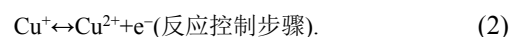
关键词: 铜溶解; 电化学; 协同作用; 羟基自由基; 酸性溶液

中图分类号: TF811 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2018)04-0722-06

1 前言

从工业废料(如金属加工废料、冶金废渣及高温合金)中回收利用金属铜, 氧化溶解是重要的一步^[1]。目前处理合金废料通常使用高浓度盐酸、硫酸或硝酸进行溶解^[2], 但溶解过程中合金表面易形成致密的氧化膜(特别是在 H_2SO_4 溶液中)^[3], 限制其溶解速率。因此需添加大量的氧化剂和添加剂以促进氧化溶出, 但其回收成本高, 污染环境^[4]。

阳极溶出法具有操作简单、环境友好及能源效率高等特点^[5], 利用清洁的氧化剂 Fe^{2+} ^[6], 铜的阳极溶出步进行[式(1), (2)]^[7]。Kim 等^[8]采用膜电解工艺处理印刷电路板回收其中的铜, 向室温 1.0 mol/L 盐酸溶液中通电, 铜阳极表面生成 CuCl_2 , 提高了铜的浸出效率, 但阳极室中铜溶出的同时电解产生氯气, 限制了铜溶解率进一步提高, 使用隔膜也限制了铜回收工艺的经济性。



收稿: 2017-09-12, 修回: 2017-12-11, 网络发表: 2018-02-08, Received: 2018-07-09-12, Revised: 2017-12-11, Published online: 2018-02-08

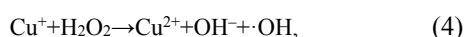
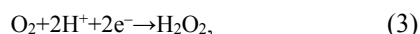
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 51604253, 51774261); 国家重点基础研究发展规划(973)基金资助项目(编号: 2013CB632601)

作者简介: 王云婷(1993-), 女, 山西省临汾市人, 博士研究生, 研究方向: 电化学; 通讯联系人, 郑诗礼, Tel: 010-82544858, E-mail: slzheng@ipe.ac.cn; 金伟, Tel: 010-62584427, E-mail: wjin@ipe.ac.cn.

引用格式: 王云婷, 薛玉冬, 郑诗礼, 等. 酸性溶液中阴阳极协同氧化强化铜的溶出. 过程工程学报, 2018, 18(4): 722-727.

Wang Y T, Xue Y D, Zheng S L, et al. Enhanced copper dissolution by integrating anodic oxidation and cathodic oxidation process in acidic Solution (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2018, 18(4): 722-727, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.217336.

电化学高级氧化技术是近年来广泛使用的一种废弃物处理电化学方法^[9-12],其基本原理是氧气在阴极表面发生还原反应产生过氧化氢(H_2O_2)[式(3)],与溶液中过渡金属催化剂反应产生强氧化剂物种,如羟基自由基($\cdot\text{OH}$)^[9,13]。 Cu^+ 与 H_2O_2 反应生成 $\cdot\text{OH}$ [式(4)和(5)]已被证实,因此利用阴极间接作用是强化电化学反应的一个重要手段^[14]。



目前,铜冶炼工业正面临严重的资源危机,为可持续开发含铜资源,回收各种二次资源中的铜十分必要。铜是铜合金废料中的主要元素,研究铜的阳极溶出行为具有重要意义。本研究以铜阳极为研究对象,直接向单室电解槽中通入氧气,在阴极附近产生活性物种,使阳极铜的溶解速率在温和条件下(稀硫酸溶液,室温)大幅提升,考察了以活性氧为中间介质的阴极间接氧化对阳极溶出的贡献,系统的提出了一种铜阳极直接电化学反应与阴极间接氧化耦合的新方法,对从工业废料中回收金属铜具有指导意义。

2 实验

2.1 材料与试剂

H_2SO_4 (纯度 95%~98%)和草酸钛钾(纯度 98.5%)均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司产品,5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO,上海阿拉丁生化科技股份有限公司),叔丁醇(*t*-BA,分析纯,99%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司),高纯氮气和高纯氧气(纯度 $\geq 99\%$,北京千禧气体有限公司),超纯水(用美国 Millipore 公司的 Millipore-Q A10 纯水仪制备)。实验采用铜片为阳极,碳棒电极为阴极。

2.2 实验设备与分析仪器

用 CH1760E 型电化学工作站(上海振华有限公司)进行电化学实验,Optima7300V 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-OES,美国 Perkin Elmer)分析溶液中铜离子浓度,UV9100 型紫外/可见分光光度计(北京莱伯泰科仪器有限公司)测定 H_2O_2 的浓度,JES-FA200 型(日本)电子自旋共振仪(ESR,日本电子株式会社)检测羟基自由基,JSM-7610F 型热场发射扫描电子显微镜(SEM,日本电子株式会社)表征铜片电极表面,FastScan Bio 原子力显微镜(AFM,德国布鲁克公司)表征铜片电极在氮气和氧气气氛中反应后的表面微观形貌。

2.3 实验方法

2.3.1 电极预处理

将铜片切成长 10 cm、宽 1 cm 的矩形,用 800 和 1000 目的砂纸依次打磨表面至有光泽,用去离子水和乙醇清洗表面,烘干后密封保存待用。

2.3.2 电化学实验

循环伏安法:室温(25℃)下,向 100 mL 0.01 mol/L 硫酸电解液中分别通入高纯氮气和高纯氧气 20 min,以碳棒电极为工作电极,铂片为对电极,Ag/AgCl 电极为参比电极^[15],扫描速度 100 mV/s,得到循环伏安曲线。

恒电位电解实验:室温(25℃)下,向 100 mL 0.01 mol/L 硫酸电解液中通入高纯氧气 20 min,阳极为铜片电极(3 cm²),阴极采用碳棒电极,设置槽电压为 0.05, 0.15 和 0.25 V,通电电解。

恒电流电解实验:室温(25℃)下,向 100 mL 0.01 mol/L 硫酸电解液中通入高纯氧气 20 min,阳极为铜片电极,阴极采用碳棒电极,设置电流密度为 2, 4 和 6 mA/cm²,通电电解。

3 结果与讨论

3.1 阴极间接氧化过程中氧气还原反应

近年来,碳棒因其优良的物理性能、电化学性能和低廉的价格被广泛用作阴极。由图 1(a)可以看出,与 N_2 气氛相比, O_2 气氛中 0.05~1.2 V 电压下发生氧气还原反应^[16,17],氧还原峰电流密度约为 5.95 mA/cm²。为进一步研究阴极附近的氧还原行为,在不同扫描速率(50~200 mV/s)下进行了循环伏安实验。由图 1(b)可以看出随扫描速率增加,氧还原峰电位负移,符合准可逆过程^[18,19]。此外氧还原峰电流密度值与扫描速度(ν)的平方根($\nu^{1/2}$)具有很好的线性关系,揭示了阴极发生的氧气还原反应是受扩散控制的反应(图 2)。

为进一步确定阴极氧气还原反应产生的 H_2O_2 浓度,碳棒电极作工作电极在 O_2 气氛下通电电解,反应过程中每间隔一定时间取样 2 mL,以 0.05 mol/L 草酸钛钾($\text{C}_4\text{K}_2\text{O}_9\text{Ti} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)为指示剂,用紫外/可见分光光度计测定其吸光度,结果如图 3 所示,可见在 400 nm 处出现吸收峰,且吸光度随时间增加而增加^[15,20]。原位产生的 H_2O_2 浓度与反应时间的关系如图 4 所示,可看出 H_2O_2 浓度与反应时间有很好的线性关系,反应时间为 120 min 时,碳棒电极原位产生的 H_2O_2 浓度约为 1.2 mmol/L。

3.2 阴阳极协同氧化强化铜的溶出

采用不同对电极在不同气体环境下研究了阳极直接氧化和阳极直接氧化与阴极间接氧化的协同作用下铜的溶出行为。图 5 为 0.01 mol/L N_2 和 O_2 饱和的硫酸溶液中铜的溶出行为。可以看出, N_2 饱和的硫酸溶液

中, 铜的溶出量随反应时间增加而增加, 这是由于阳极直接氧化的原因[式(1)和(2)]. 阴极电极为碳棒电极时, 与 N_2 气氛相比, O_2 气氛中铜的溶出量增加了约2.1倍, 这是由于在碳棒电极表面电化学反应产生活性氧物种(H_2O_2 和 $\cdot OH$), 这一结论与之前的文献^[14]一致. 但

当阴极电极为不锈钢电极时, 铜的溶出量与 N_2 气氛下大致相同, 表明此时体系中只存在阳极的直接氧化. 3种条件的对比结果进一步揭示了氧气环境下在碳棒电极表面产生了活性氧物种, 阳极直接氧化与阴极间接氧化耦合大幅度提高了铜的溶出量.

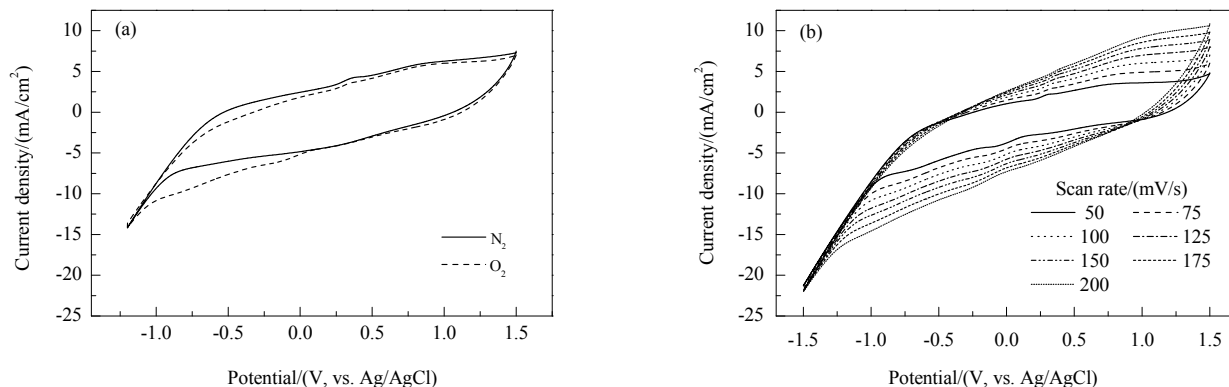


图1 不同气氛和扫描速度下碳棒电极的循环伏安曲线

Fig.1 CV curves of carbon electrode in N_2 -purged and O_2 -saturated at different scan rates

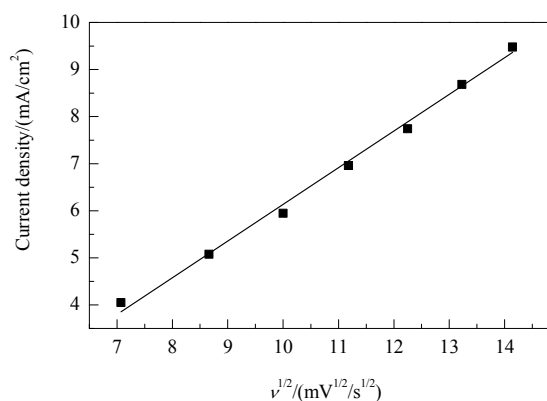


图2 峰电流密度与扫描速度 v 平方根的线性关系

Fig.2 plot for peak current densities vs. square root of scan rate (v)

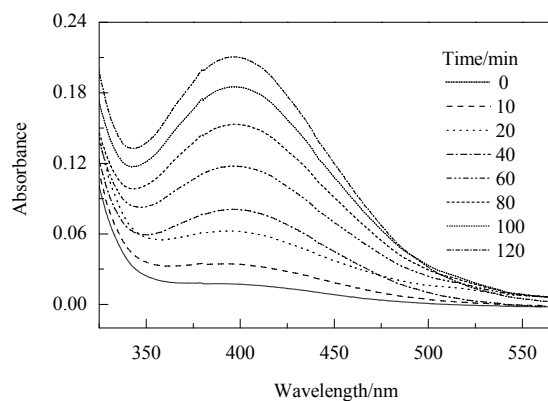


图3 不同反应时间下 H_2O_2 的紫外-可见光谱

Fig.3 UV-Vis spectra of electro-generated H_2O_2 at different time

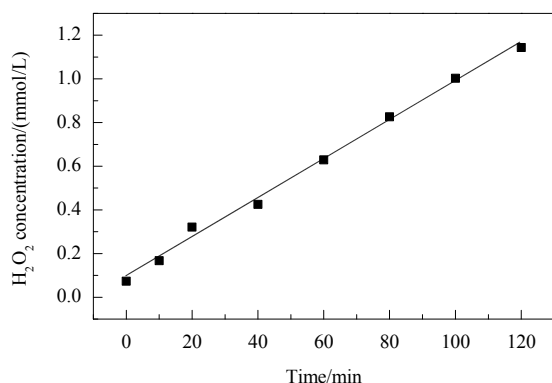


图4 H_2O_2 浓度与反应时间的关系

Fig.4 plots of H_2O_2 concentration vs. time

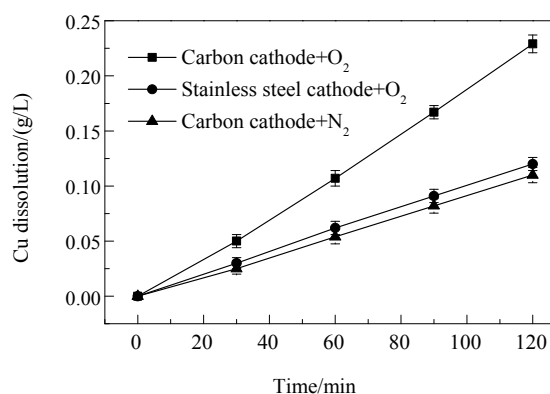


图5 0.01 mol/L N_2 和 O_2 饱和硫酸溶液中电化学铜的溶出行为

Fig.5 Comparison of electrochemical copper dissolution behavior in N_2 and O_2 saturated 0.01 mol/L H_2SO_4 solutions

通过恒电位电解实验与恒电流电解实验考察了电压和电流密度对铜溶出量的影响,结果如图6所示.由图6(a)可以看出,铜溶出量随电压升高而增加,电压为0.05和0.15 V时,铜溶出量分别为0.1和0.15 g/L;电压为0.25 V时铜的溶出量增至0.3 g/L,分别增加了3和2倍.由图6(b)可以看出,铜溶出量随电流密度增

加而增加,电流密度为2 mA/cm²时,铜溶出量约为0.12 g/L;电流密度增至6 mA/cm²时,铜的浓度增加至0.34 g/L,增加了约3倍.这可能是由于电压0.25 V和电流密度6 mA/cm²更接近阴极材料发生氧气还原反应的峰电压和峰电流密度,此时阴极产生的活性氧浓度高,阳极直接氧化和阴极间接氧化协同促进铜溶出.

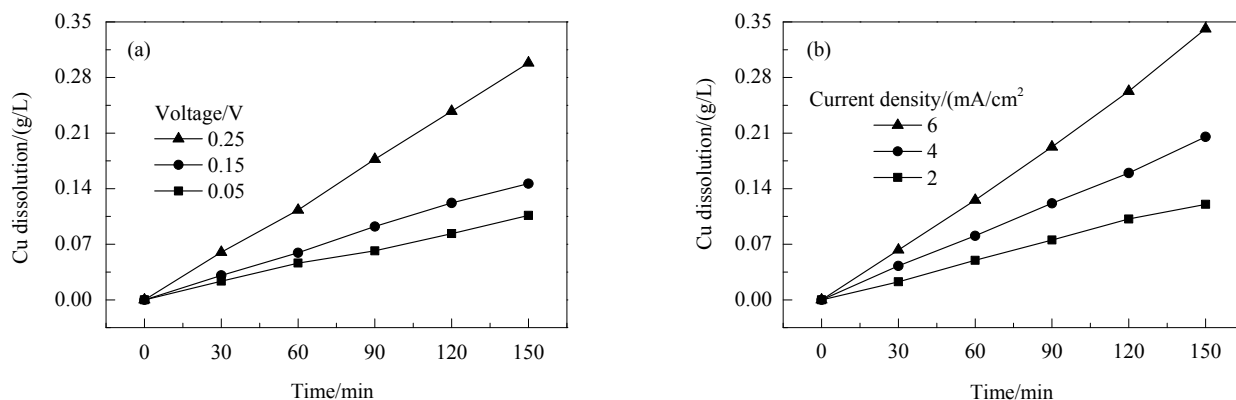


图6 室温、0.01 mol/L O₂饱和的硫酸溶液中不同电压和电流密度下铜溶出量随时间的变化
Fig.6 Dissolved copper with time at varying potentials and current densities in O₂-saturated 0.01 mol/L H₂SO₄ solutions at room temperature

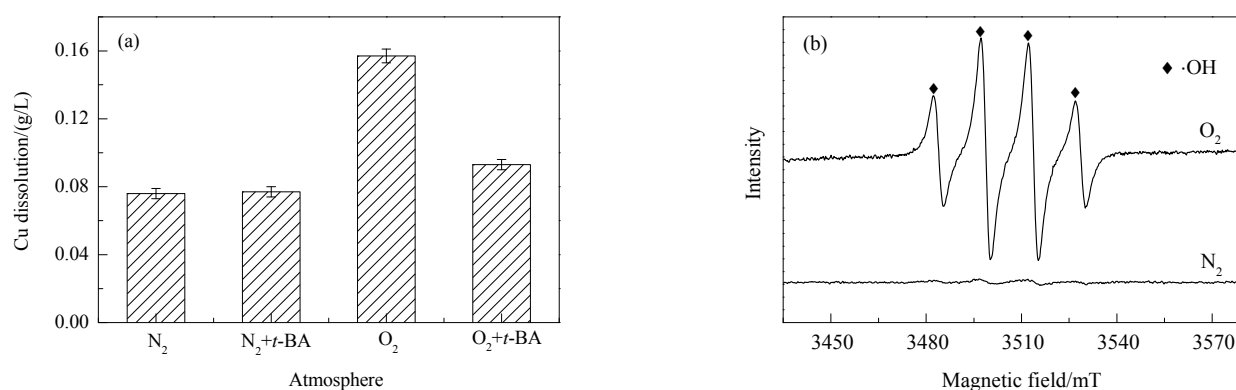


图7 加入 *t*-BA 前后铜的电化学溶出量和 O₂, N₂ 环境下活性自由基的 ESR 谱
Fig.7 Electrochemical dissolution of copper in the presence and absence of *t*-BA and ESR spectra of the active free radicals detected in the presence and absence of oxygen

3.3 阳极铜高效溶出机理分析

为研究阳极铜溶出量大幅提高的机理,通过加入捕获剂考察了铜溶出过程中活性物种(H₂O₂和·OH)的作用.将叔丁醇(*t*-BA)作为·OH捕获剂加入电化学体系中,进行阳极铜的溶出实验^[4].由图7(a)可以看出,在N₂气氛下,加入叔丁醇后铜的阳极溶出量与加入前基本一样;在O₂气氛下,加入叔丁醇后铜的阳极溶出量明显下降.计算可知,阴极间接氧化过程中·OH对铜的溶出占主导作用,约占75%,另外25%为H₂O₂对阳极溶出的促进作用.

通过电子自旋共振技术以5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)为捕获剂检测到了电化学反应过程中产

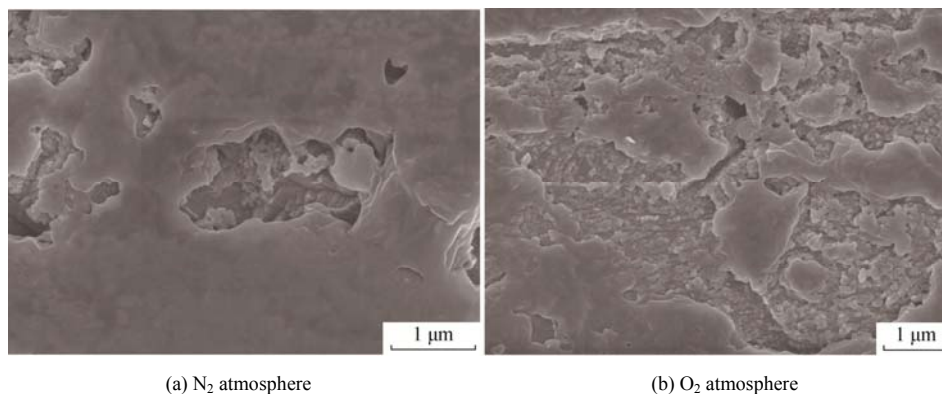
生的·OH,如图7(b)所示^[21].可以看出,在O₂气氛中有明显的·OH特征峰,而在N₂气氛中无相应的特征峰.因此,在类芬顿体系中产生的·OH是通过Cu⁺对H₂O₂的催化作用反应生成的^[22],·OH又与Cu⁺反应促进铜的氧化溶出.

为进一步阐明活性氧的影响,通过热场发射扫描电子显微镜和原子力显微镜对不同气氛下反应得到的阳极板进行了表面形貌表征.扫描电子显微镜表征如图8所示,可以看出在N₂气氛下电极表面基本光滑,只出现了少量晶间腐蚀现象,而在O₂气氛下晶间腐蚀现象随处可见.这可能是由于O₂饱和环境下存在活性物种,阳极板表面被H₂O₂和·OH攻击,阳极的直接氧

化和阴极的间接氧化过程协同作用, 共同促进铜的阳极溶出。

原子力显微镜照片如图 9 所示, 由图 9(a)和 9(c)可知, N_2 气氛下电极表面起伏高度约为 743 nm, 形成较窄的沟壑, 表面高度相对平整; 由图 9(b)可以看出

O_2 氛围下电极表面变化较大, 沟壑变宽, 高低差距明显增加, 由图 9(d)可看出电极表面的高低差距比 N_2 气氛下增加了 922 nm。这是由于 O_2 环境下阳极的直接氧化作用和阴极的间接氧化作用耦合促进铜的溶解^[23]。

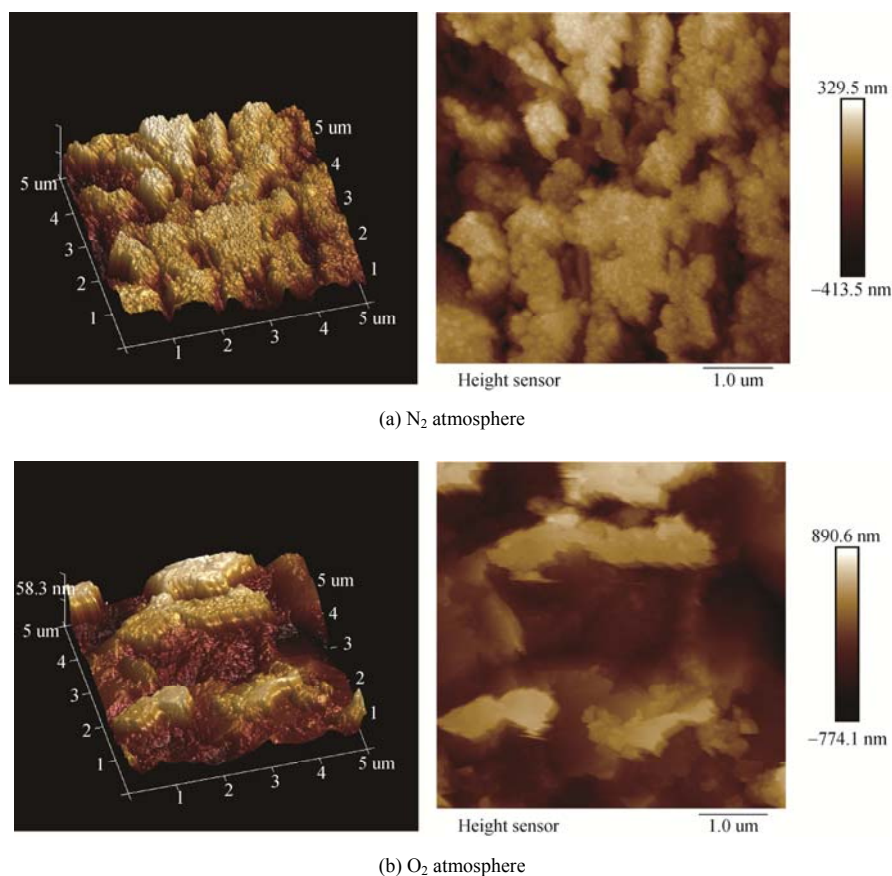


(a) N_2 atmosphere

(b) O_2 atmosphere

图 8 不同气氛下反应 20 min 后电极表面的 SEM 照片

Fig.8 SEM images of the copper surface after electrochemical treatment for 20 min in nitrogen and oxygen



(a) N_2 atmosphere

(b) O_2 atmosphere

图 9 N_2 和 O_2 环境中反应 20 min 后电极表面的 AFM 照片

Fig.9 AFM images of the copper surface after 20 min electrochemical treatment in the nitrogen and oxygen atmosphere

图 10 为在酸性溶液中阴阳极协同强化促进铜溶解的原理图, 为金属回收和环境保护提供了一种具有应用前景和成本效益的技术。

4 结 论

提出了一种在酸性体系低电压条件下阳极直接电

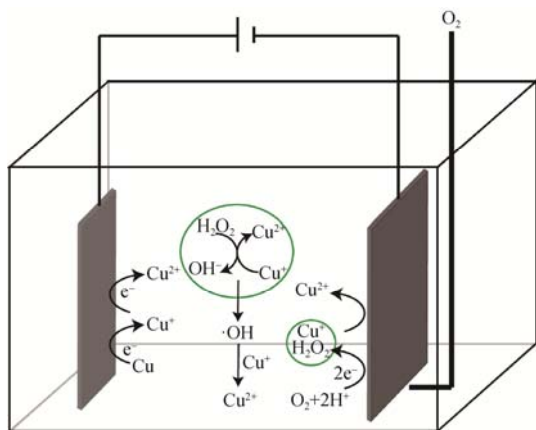


图10 酸性溶液中阴阳极协同作用强化铜的阳极溶出原理

Fig.10 Schematic diagram of enhanced anodic dissolution of copper by a coupling of anodic oxidation and cathodic oxidation process in acidic solution

化学溶解与阴极间接溶出耦合促进铜溶解的新方法,得到以下结论:

(1) 阴极碳材料发生氧气还原反应, 峰电压约为 0.25V, 峰电流密度约为 5.95 mA/cm², 产生的 H₂O₂ 浓度为 1.2 mmol/L.

(2) 氧气环境下在碳棒电极表面产生了活性物种, 阳极直接氧化与阴极间接氧化耦合促进铜溶出, 电压 0.25 V 或电流密度 6 mA/cm² 时铜溶出量大幅提高.

(3) 阴极附近不仅发生氧气还原反应, 还发生类芬顿反应, 在阳极直接溶出的基础上大幅增加铜的溶解.

参考文献

- [1] Rocchetti L, Veglio F, Kopacek B, et al. Environmental impact assessment of hydrometallurgical processes for metal recovery from waste residues using a portable prototype plant [J]. Environ. Sci. Technol., 2013, 47(3): 1581–1588.
- [2] Jochen P. Heap leaching as a key technology for recovery of values from low-grade ores: a brief overview [J]. Hydrometallurgy, 2016, 165: 206–212.
- [3] Behnamfar A, Salarirad M M, Veglio F. Process development for recovery of copper and precious metals from waste printed circuit boards with emphasize on palladium and gold leaching and precipitation [J]. Waste Manag., 2013, 33(11): 2354–2363.
- [4] Wang Z H, Bush R T, Liu J S. Arsenic(III) and iron(II) co-oxidation by oxygen and hydrogen peroxide: divergent reactions in the presence of organic ligands [J]. Chemosphere, 2013, 93(9): 1936–1941.
- [5] Li L, Wang W J, Wang C, et al. Effects of an applied magnetic field on the anodic dissolution of nickel in HNO₃+Cl⁻ solution [J]. Electrochem. Commun., 2009, 11(11): 2109–2112.
- [6] Wong D K Y, Coller B A W, Macfarlane D R. A kinetic model for the dissolution mechanism of copper in acidic sulfate solutions [J]. Electrochim. Acta, 1993, 38(14): 2121–2127.
- [7] Moreira A, Benedetti A, Cabot P, et al. Electrochemical behaviour of copper electrode in concentrated sulfuric acid solutions [J]. Electrochim. Acta, 1993, 38(7): 981–987.
- [8] Kim E Y, Kim M S, Lee J C, et al. Leaching behavior of copper using electro-generated chlorine in hydrochloric acid solution [J]. Hydrometallurgy, 2010, 100(3/4): 95–102.
- [9] Xue Y D, Jin W, Du H, et al. Electrochemical Cr(III) oxidation and mobilization by *in situ* generated reactive oxygen species in alkaline solution [J]. J. Electrochem. Soc., 2016, 163(8): H684–H689.
- [10] Martinez-Huitle C A, Ferro S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes [J]. Chem. Soc. Rev., 2006, 35(12): 1324–1340.
- [11] Brillas E, Sires I, Oturan M A. Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry [J]. Chem. Rev., 2009, 109: 6570–6631.
- [12] Jin W, Moats M S, Zheng S L, et al. Modulated Cr(III) oxidation in KOH solutions at a gold electrode: competition between disproportionation and stepwise electron transfer [J]. Electrochim. Acta, 2011, 56(24): 8311–8318.
- [13] Xue Y D, Zheng S L, Du H, et al. Cr(III)-induced electrochemical advanced oxidation processes for the V₂O₃ dissolution in alkaline media [J]. Chem. Eng. J., 2017, 307: 518–525.
- [14] Dos Santos P L, Guimaraes I R, Mesquita A M, et al. Copper-doped akaganeite: application in catalytic cupro-fenton reactions for oxidation of methylene blue [J]. J. Mol. Catal. A: Chem., 2016, 424: 194–202.
- [15] Xue Y D, Wang Y T, Zheng S L, et al. Efficient oxidative dissolution of V₂O₃ by the *in situ* electro-generated reactive oxygen species on n-doped carbon felt electrodes [J]. Electrochim. Acta, 2017, 226: 140–147.
- [16] Xue Y D, Jin W, Du H, et al. Tuning α-Fe₂O₃ nanotube arrays for the oxygen reduction reaction in alkaline media [J]. RSC Adv., 2016, 6(48): 41878–41884.
- [17] Jin W, Du H, Yan K, et al. Improved electrochemical Cr(VI) detoxification by integrating the direct and indirect pathways [J]. J. Electroanal. Chem., 2016, 775: 325–328.
- [18] Jin W, Du H, Zheng S L, et al. Comparison of the oxygen reduction reaction between NaOH and KOH solutions on a Pt electrode: the electrolyte-dependent effect [J]. J. Phys. Chem. B, 2010, 114: 6542–6548.
- [19] Jin W, Moats M S, Zheng S L, et al. Indirect electrochemical Cr(III) oxidation in KOH solutions at an Au electrode: the role of oxygen reduction reaction [J]. J. Phys. Chem. B, 2012, 116(25): 7531–7537.
- [20] Zhang C, Jiang Y H, Li Y L, et al. Three-dimensional electrochemical process for wastewater treatment: a general review [J]. Chem. Eng. J., 2013, 228: 455–467.
- [21] Wang Z H, Ma W H, Chen C C, et al. Probing paramagnetic species in titania-based heterogeneous photocatalysis by Electron Spin Resonance (ESR) spectroscopy—a mini review [J]. Chem. Eng. J., 2011, 170(2/3): 353–362.
- [22] Pham A N, Xing G W, Miller C J, et al. Fenton-like copper redox chemistry revisited: hydrogen peroxide and superoxide mediation of copper-catalyzed oxidant production [J]. J. Catal., 2013, 301: 54–64.
- [23] Sanchez J, Fulla J, Andrade C, et al. AFM study of the early corrosion of a high strength steel in a diluted sodium chloride solution [J]. Corros. Sci., 2008, 50(7): 1820–1824.