

铜电解精炼技术研究现状及展望

陈晨¹ 程楚¹ 刘海涛¹ 田静⁴ 卢伟伟²
李晓恒⁴ 李彦坤² 崔育涛⁴ 宋克兴^{1,3}

(1. 河南科技大学 材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471023;

2. 河南科技大学 化学化工学院, 河南 洛阳 471023;

3. 河南省科学院材料研究所 河南省先进导体材料重点实验室, 河南 郑州 450046;

4. 河南中原黄金冶炼厂有限责任公司, 河南 三门峡 472100)

[摘要] 铜电解精炼是铜产业链中决定铜产品质量和性能的重要环节。本文总结和分析了传统电解精炼法、永久不锈钢阴极法、周期性反向电流法、脉冲电流法、平行流电解精炼法、外场强化电解精炼法等阴极铜电解精炼技术和一次或多次电解精炼制备高纯铜电解精炼技术的原理、研究进展及存在问题,并对铜电解精炼技术进行了展望,指出阴极铜电解技术将朝着原料适应性强、金属回收率高、生产成本和能耗低以及环境友好等方向发展,而高纯铜电解精炼技术则朝着工艺简单化、节能减排、大规模生产以及产品高纯化等方向发展。

[关键词] 电解精炼; 阴极铜; 高纯铜

[中图分类号] TF811

[文献标志码] A

[文章编号] 2097-2423(2024)03-0041-09

DOI: 10.19610/j.cnki.cn10-1873/lf.2024.03.007

0 前言

铜是一种具有优良导电、导热、延展性能的有色金属,广泛应用于电子信息、新能源汽车、航空航天和国防军工等高端领域^[1]。铜生产工艺包括火法炼铜、湿法炼铜以及再生铜冶炼^[2]。目前,全球80%以上铜通过火法冶炼工艺生产。火法炼铜的主要工艺步骤包括铜精矿熔炼、冰铜吹炼、粗铜火法精炼以及阳极铜电解精炼,最终可制备纯度高达

99.99%的阴极铜。其中,电解精炼是火法炼铜工序中提高铜纯度以及回收稀贵金属的重要步骤。

铜电解精炼工艺工业化应用距今已有一百多年的历史。阴极铜电解精炼一般采用硫酸和硫酸铜的混合溶液作为电解液,以火法精炼浇铸铜板作为阳极,以纯铜板或不锈钢板作为阴极,基本原理如图1所示。阳极板中电位比铜负的金属杂质(Fe、Zn、Ni、Sn和Pb等)和Cu共同溶解进入电解液,电位比Cu正的金属(Au、Ag和Pt等)和其他不溶物从阳极脱落后,大部分直接沉入电解槽底部形成阳极泥,少部分则发生复杂的氧化还原反应成为金属离子留在电解液中;硫酸体系中的 Cu^{2+} 在阴极析出的同时,少部分还原电位较 Cu^{2+} 更正的 Ag^{+} 等离子也能在阴极发生还原析出,但是电位比 Cu^{2+} 负的金属离子则几乎不能在阴极析出^[3]。

目前,工业大规模生产中,采用火法精炼浇铸铜板作为阳极,通过一次电解精炼难以制备5N以上的高纯铜。相比纯度4N以下阴极铜,高纯铜拥有更优异的导电性、导热性、延展性及抗腐蚀性能。随着电子通信、电子元器件、IC芯片制造等高端行业对铜纯度要求($\geq 5\text{N}$)的提高,工业化生产铜电解精炼制备的阴极铜(4N)难以满足现代电子信息工业对铜纯度的要求。目前,高纯铜(纯度 $\geq 5\text{N}$)主

[收稿日期] 2024-02-22

[基金项目] 河南省重点研发专项(221111230600);中原学者工作站资助项目(224400510025);国家自然科学基金(52071133)。

[作者简介] 陈晨(1999—),男,安徽金寨人,硕士研究生,主要从事电子信息用高纯铜、铜电解精炼研究工作。

[通讯作者] 程楚(1988—),男,河南商人,副教授,博士,主要从事铜冶金、高性能铜基复合材料及冶金材料一体化制备等研究。

[引用格式] 陈晨,程楚,刘海涛,等.铜电解精炼技术研究现状及展望[J].绿色矿冶,2024,40(3):41-49.

CHEN Chen, CHENG Chu, LIU Haitao, et al. Research status and prospect of copper electrolytic refining technology[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2024, 40(3): 41-49.

要以阴极铜或高纯硫酸铜为原料经一次或多次电解的方法制备。日矿金属、东曹、霍尼韦尔和普莱克斯等日本和美国的少数几家公司垄断了世界上高纯铜(5 N 及以上)的生产,几乎占据了全球 70% 的市场份额。我国高纯铜严重依赖进口,对外依存度高达 75%;受电解技术限制,国内只有有研亿金、金川集团、江丰电子等少数企业能够生产高纯铜,且供货能力均不足 300 t,工艺复杂、生产成本高使得大规模生产受到限制^[4]。由此,开发高纯铜制备技术,对于突破国外技术封锁、优化我国铜产业结构、加快铜行业发展具有重要的意义。

本文对目前国内外铜电解精炼技术进行了系统的概述,对电解精炼制备阴极铜和电解精炼制备高纯铜进行了分类总结,并对未来铜电解精炼技术的发展方向和前景进行了展望。

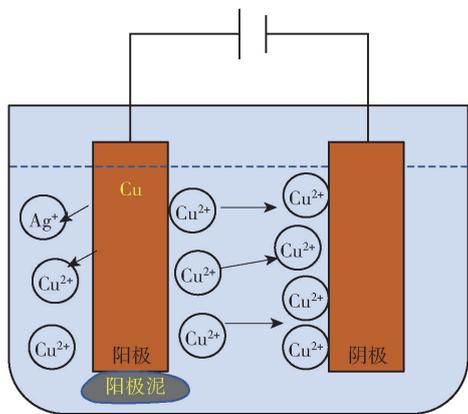


图 1 铜电解精炼的基本原理

1 阴极铜电解精炼技术

目前,根据阴极材料分类,阴极铜电解精炼的工艺可分为传统电解法和永久不锈钢阴极法;根据电流类型,可分为周期性反向电流法和脉冲电解法;根据流场可分为平行流电解法;根据电解过程中施加外场,可分为超声电解以及磁场电解等工艺。

1.1 传统电解法

传统铜电解精炼法采用硫酸体系溶液为电解液,分别以粗铜和纯铜(始极片)为阳极和阴极进行电解,存在阴极铜质量控制不稳定、能耗高、人工劳动强度大、设备要求高等问题。

首先,传统电解精炼过程中存在“极限电流密度”,目前极限电流密度约为 300 A/m^2 ,当生产过程中采用的电流密度大于极限电流密度时,阴极铜会出现表面粗糙、枝晶偏析等问题,质量显著下降。其次,阳极中铅、镍或比铜电位更正的贵金属(Au、Ag

等)含量较高时,电解过程中会在阳极表面形成不溶于硫酸的贵金属层或镍云母薄层,导致阳极金属与电解液隔绝而产生阳极钝化现象^[5]。通过提高电压破坏钝化膜是保证电解正常进行的重要手段,但过高的电压不但会导致阴极铜表面质量变差还会增加能耗^[6]。此外,传统电解法还存在人工劳动强度大、设备要求高、制备工艺复杂等问题。电解时频繁更换的始极片以及大量的种板槽、加工设备是导致传统铜电解精炼法渐渐失去市场的主要原因。目前,始极片的制造工艺已经大大简化,且自动化水平大幅提升,但仍存在较多问题。

我国常规电解精炼法早在 40 多年前就已经突破国外 250 A/m^2 电流密度的极限,达到了当时世界电解槽生产强度和电流密度的最高水平^[7]。针对传统电解法阴极铜质量控制不稳定问题,朱福良等^[8]研究了不同工艺条件对阴极铜质量的影响,并在优化的工艺条件下,得到了晶粒致密、表面平整光滑的阴极铜。为了进一步提高阴极铜品质和生产效率,国内外研究人员通过改进生产工艺研发了其他更为优良的技术。

1.2 永久不锈钢阴极法

永久不锈钢阴极法因其不锈钢阴极寿命长、阴极强度高、平直性好、产品质量好、流动资金占用少以及生产成本低等众多优点,得到越来越广泛的应用。目前,世界上约 70% 的电解铜产量由永久不锈钢阴极法生产^[9]。永久不锈钢阴极法的基本原理与传统电解法相同,但是采用不锈钢板制成永久性阴极来取代传统的始极片,不但简化了生产工艺流程,提高了生产效率,而且降低了人工劳动强度、提高了经济效益^[10]。

艾萨电解法(ISA 法)、KIDD 法、OT 法和 EPCM 法都属于永久不锈钢阴极法^[11],它们的不同之处主要在于包边形式、导电棒结构、底部结构以及阴极表面粗糙度。ISA 法自 1978 年在澳大利亚的汤斯维尔铜精炼厂(CRL)投入生产以来,该方法的发展十分迅速^[12]。目前,全球 1/3 以上的阴极铜采用 ISA 法生产^[13],国内最早使用此工艺的企业是江西贵溪冶炼厂。KIDD 法由鹰桥公司(加拿大)奇得克思冶炼厂成功开发^[14]。卡马塔冶炼厂(智利)是目前采用 KIDD 法生产阴极铜产能最大的铜精炼厂,年生产能力为 90 万 t;我国铜陵金隆铜业公司采用 KIDD 法并增加了机器人自动化剥离系统,使生产效率大大提升。OT 法是奥托昆普公司(芬兰)利用其先进

的不锈钢生产与制造技术开发的一种不锈钢阴极法^[15]；我国的山东阳谷祥光铜业公司最早采用 OT 法生产电解铜。CORRA 公司是世界上较大的不锈钢阴极板生产制造厂，采用的是 EPCM 工艺，每年生产 10 万块不锈钢阴极板（也称 SP 阴极板）。EPCM 法是在 KIDD 法的基础上改进而来的不锈钢电解法，主要优势是制造阴极剥片机组和不锈钢阴极板^[16]。

1.3 周期性反向电流法

周期性反向电流法（PRC 技术）可通过施加正向或反向的电流改善阴极铜表面质量、提高电流效率。通反向电流时，阴极表面质量较差的铜沉积层（铜瘤或凹坑）可发生氧化，重新溶解进入电解液，从而改善阴极铜表面质量，进一步改变电流周期的时间比，可显著提高阴极铜的质量。此外，反向电流的施加在消除阳极表面离子浓度梯度的同时，还有利于阳极表面粘附阳极泥的脱落，可有效防止阳极钝化的发生，提高电流密度至 550 ~ 650 A/m²。

自保加利亚精炼厂投入工业化生产以来，针对周期性反向电流法铜电解精炼工艺，国内外研究人员在阳极钝化、电流密度等方面进行了研究。董云会等^[17]通过实验研究了周期性反向电流法对铜电解精炼的影响。研究发现，采用周期反向电流可在很大程度上避免直流电解法的阳极钝化现象，这是因为周期反向电流可迅速消除阳极表面的浓度梯度和脱落阳极泥，从而有效地防止阳极钝化，提高电流密度。鲁道荣等^[18]采用小型电解槽较系统地研究了周期反向电流法电解精炼铜的最优工艺参数。研究表明，周期反向电流的最佳电流密度、电流周期以及溶解时间分别为 400 A/m²、75 s 和 1.5 s。此外，Gergo 等^[19]发现，当表观电流密度约为 1 000 A/m² 时，采用正向电流与反向电流周期时间比为 20:1 的 PCR 技术，可以获得接近理论值的高电流效率。

周期性反向电流法具有投资少、产量高、产品质量好等优点，特别是对于杂质含量高的阳极板，可有效避免阳极钝化和二次电解。因此，日本玉野、美国卡罗尔登、智利文塔纳斯等精炼铜厂采用此工艺生产优质的阴极铜^[20]。相较于常规电解法，电流密度高的 PRC 技术不可避免地导致槽电压升高，但是电流效率更低、电耗更高。因此，在提高电流密度的基础上，如何提高电解效率、降低能耗，是 PRC 技术进一步发展亟需考虑的问题。

1.4 脉冲电流法

脉冲电流法通过改变电流波形和调节占空比来减小扩散层厚度、消除浓差极化，使铜电解精炼可在高电流密度下进行，这对于打破直流电解生产阴极铜存在的扩散极限电流密度限制具有重要意义^[21]。

相较于传统的直流电解，脉冲电流法可以通过调节电流密度、电流通断时间、脉冲频率等参数控制铜沉积层沉积速度，进一步优化条件得到质量较好的铜沉积层。鲁道荣等^[22-23]在国内率先进行脉冲电流法电解精炼实验，确定脉冲电解的最佳电流密度、脉冲宽度、脉冲间隔和脉冲频率分别为 600 A/m²、0.5 ms、2.5 ms 和 333 Hz。Chene 等^[24]采用给定的一组脉冲参数进行电解，发现电流效率随沉积层厚度的增加而提高，且脉冲电流可以通过产生新核而改变晶粒尺寸。但单纯地依靠脉冲电解很难制备出品质优异的阴极铜，因此研究人员重点关注添加剂和脉冲电流相互协同的作用。Imaz 等^[25]通过研究添加剂和电沉积参数证实了采用适当的添加剂与脉冲沉积参数的组合，可以协同提高沉积层的质量和力学性能。针对脉冲电解法中添加剂的用量问题，PENA 等^[26]通过对低浓度添加剂的电解液进行脉冲电解发现，电流脉冲有助于新核的产生进而细化阴极铜表面晶粒，这与使用添加剂抑制晶粒的生长进而细化晶粒的机理完全不同。同时，研究还发现，脉冲电流可以在低水平添加剂和金属离子的电解质条件下制得工业规格的阴极铜，这对于减少添加剂用量、提高企业经济效益具有重要意义。此外，除了减少电解质硫酸以及添加剂的用量，脉冲电流法还可以在室温下进行电解，在提高电解铜质量的同时，有效节约能源、减少污染、提高生产效率^[27]。

综上所述，脉冲电流法在保证电流效率的前提下，可以在低水平添加剂和电解质条件下生产出表面质量和纯度高的阴极铜，但是目前市场上的脉冲电源受限于功率、精度等参数，还无法完全满足实际工业铜电解精炼的需求。

1.5 平行流电解精炼法

平行流电解精炼主要通过改变电解液的液流方式和速度，使得新电解液靠近阴极板流入每对电极之间的槽内，电解液的自然对流和高速平行流动一方面使添加剂和电解质均匀分布在阴极板上，另一方面减少了边界层扩散厚度，进而提高电流密度^[28]。目前，平行流电解精炼技术的电流密度可达到 420 A/m²，经济技术指标先进^[29]。山东阳谷祥光

铜业通过改变循环系统中电解液的进液方式,在均匀控制电解液浓度、温度条件下,使得电解液以 $0.3 \sim 1.0 \text{ m/s}$ 的速度平行地流过阴极表面,可有效接触极板表面、减小扩散层厚度,最终可在电流密度 420 A/m^2 条件下制得表面无任何粒子、Ag 含量小于 4.5 g/t 的高品质阴极铜^[30]。

近年来,平行流电解精炼技术的应用越发广泛,目前大规模应用的平行流技术有平行流铜电解技术^[31]、底部交错式平行流^[32]以及双向平行流技术^[33]。平行流电解精炼技术在提高产能和生产效率方面具有一定的优势,特别是将平行流技术与目前的始极片电解和永久不锈钢阴极电解两种方式相结合,能够大幅降低能耗、提高经济效益^[34],是一种先进、高效的新型铜电解精炼工艺技术。

1.6 外场强化电解精炼法

在铜电解精炼过程中施加超声波、磁场等外场改善阴极铜质量的方法具有极大的应用前景。超声波在液体介质中的超声空化现象^[35-36]以及微射流作用^[37]可为电化学反应提供特殊的物理和化学环境,对电沉积层改善效果明显^[38]。同时,对于磁场条件下流过的电解液,一方面运动的离子流被激发,另一方面磁场可引起附加磁矩,这都可增加电解液体系中的能量,进而加快化学反应的速率^[39-40]。基于超声波、磁场等外场对电解过程的影响,国内外学者对超声波、磁场等外场影响铜电解精炼过程的机制进行了深入研究。

首先,铜电解精炼过程中存在极限电流密度,国内外学者为了提高电解精炼的效率采用超声波搅拌,发现超声搅拌能够加强电解液中金属离子的对流,降低电解扩散层的影响^[41]。根据 Yeager 等^[42]的研究,电解液的超声搅拌使得两个电极处的扩散层基本消除,从而使电流/电位关系服从欧姆定律,因此,超声波搅拌可以减小极化,增大电流密度,提高电解效率^[43]。进一步,HYDE 等^[44]采用循环伏安法证实了超声波对循环的沉积部分有显著影响,而在沉积受界面/电荷转移控制的系统中,超声波几乎没有影响。王雅琼等^[45]采用 $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ 电解液研究了超声对铜电沉积过程的阴极稳态极化曲线的影响,发现超声能够强化铜电沉积过程,这是因为超声空化可引起强制对流,从而强化传质;同时,超声空化的非连续性会导致溶液强制对流的非连续性,使得电流密度在传质控制区内极化曲线波动较大。此外,研究还发现,超声可明显细化沉积层

的铜晶粒,这是因为超声空化作用产生的空化泡迅速膨胀长大后快速崩溃时,会产生高速运动的液体流冲击电极表面造成缺陷,导致晶体异相成核数增多,另外,液体冲击流液-固界面可以将正在成型的晶体击碎,破碎后的晶体可作为新的晶体核心。针对超声影响沉积铜的性能,徐火平等^[46]发现超声波能减小铜晶粒表面能,促进铜的形核过程,在细化阴极铜晶粒的同时提高阴极铜的抗拉强度和伸长率。

超声波因具有众多的优势被应用在铜电解精炼领域中,而磁场在铜精炼领域上的应用主要分成平行磁场和垂直磁场。根据法拉第定律,平行磁场条件下,即磁场方向与电流方向平行,理论上磁场(B)对电流(I)没有交互作用,因此不存在洛伦磁力的作用。但实际条件下,阴极表面的微观不平整性导致电极表面存在微观电流,沿磁场垂直方向会存在一个分量 J_p ,从而产生洛伦磁力(F_L), F_L 会造成电极表面溶液的微观扰动,形成磁流体力学效应(MHD),MHD 的存在会影响电极表面离子的传质,进而改变电沉积过程。与平行磁场条件下原理一样,磁场与电流方向垂直时产生了最大的 F_L ,进而形成宏观 MHD 效应,平行磁场和垂直磁场的作用机制^[47]如图 2 所示。总之,MHD 效应会改变阴极沉积层 Cu^{2+} 的传质过程,显著降低扩散层厚度,进而影响电沉积表面晶粒的形核和长大。

早有学者研究发现在磁场的作用下,酸性硫酸铜溶液中的铜沉积会得到加强^[48]。Hinds 等^[49]采用电化学方法和分形生长模式分析研究了静态磁场对水溶液中铜电解的影响。研究表明,当 pH 值为 1 时, CuSO_4 溶液的电沉积速率提高可达 300%,磁场的作用相当于旋转电极所产生的作用。Matsushima 等^[50]采用线性扫描伏安法研究电流与磁场垂直时硫酸溶液中的电沉积过程,发现随着磁场强度的增加,极限电流密度显著增大,且电解过程的传质控制电位负移、析氢电位正移;同时,阴极铜的晶粒尺寸变得更加细小,柱状枝晶电沉积的生长明显受到抑制,如图 3 所示。姚夏妍等^[51]通过在铜电解原循环管道上添加磁场,证实了磁场可加快阳极溶解和 Cu^{2+} 在电解液中的扩散,进而提高电流效率、降低残极率;另外,磁场能够有效降低电解液中 As、Sb、Bi 等杂质离子浓度、促进阳极泥的沉降,有效提高阴极铜品质。

综上所述,超声波对铜电解精炼过程的影响主要是利用超声空化作用加快溶液中离子的传质过

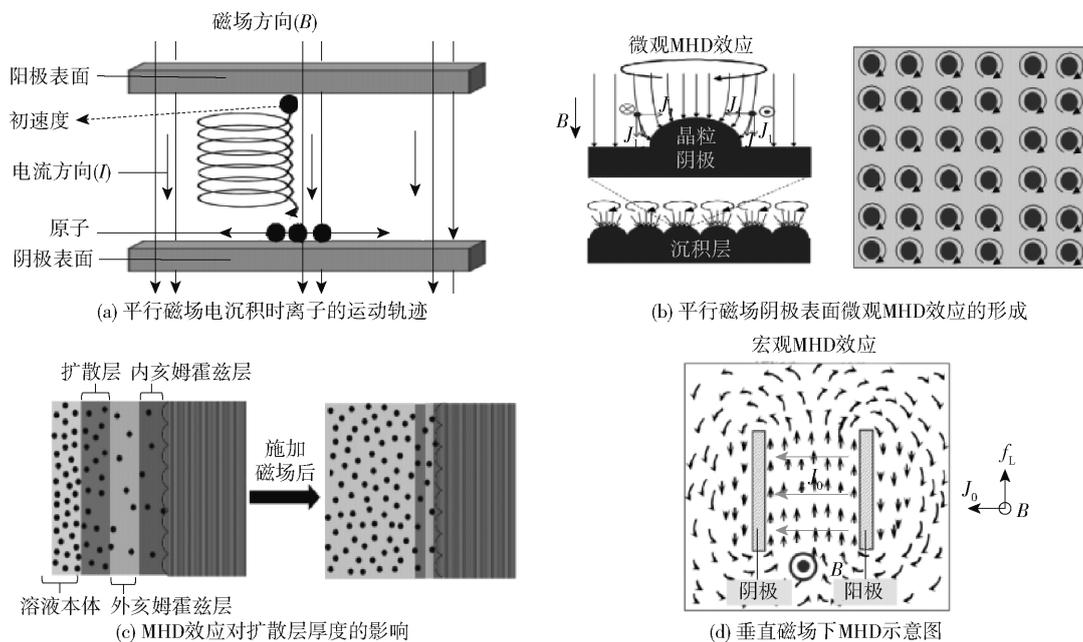


图2 平行磁场和垂直磁场对溶液中离子扩散轨迹及扩散层的影响^[47]

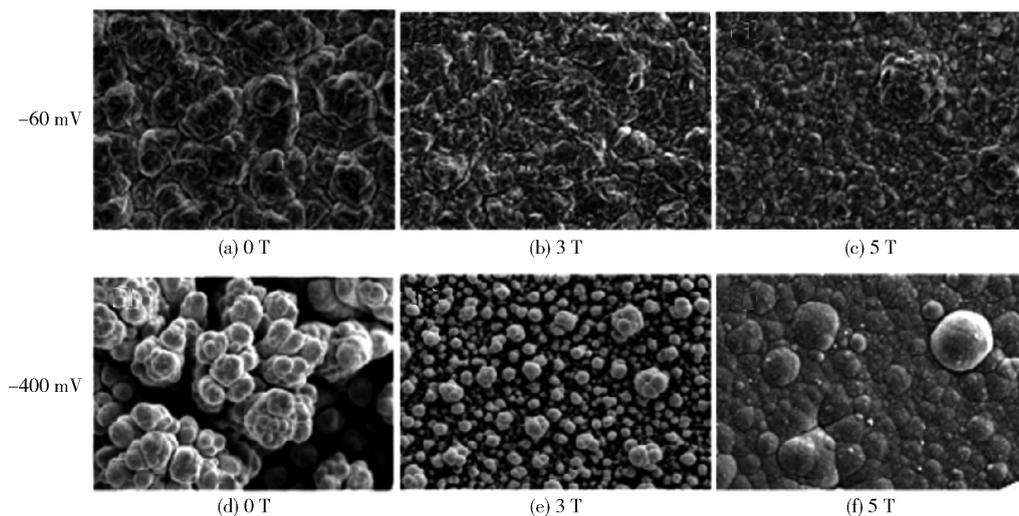


图3 不同磁场强度下阴极电位为 -60 mV 和 -400 mV 时电沉积铜 SEM 图像

程,减少扩散层厚度,进而提高极限电流密度;同时,还可细化晶粒、改善晶体取向,调控阴极铜表面质量。磁场对铜电解精炼过程的影响主要是利用磁化效应加快铜离子迁移速度,减弱电解过程中的浓差极化和阳极钝化现象;同时减少微细阳极泥粘附进入电解铜,降低阴极中的杂质含量,提高阴极铜品质。超声和磁场作为一种有效的方法,在铜电解精炼领域具有广阔的应用前景,但实际应用中还需要对机理进行深入研究。

2 高纯铜电解精炼技术

目前,铜电解精炼工业化生产主要是将火法精

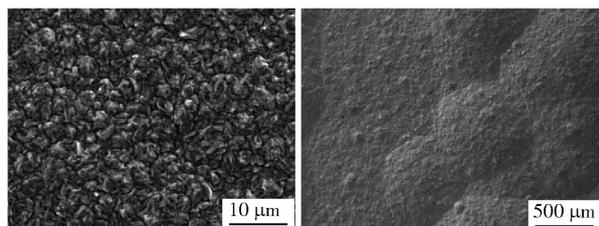
炼后浇铸的阳极板进行电解精炼得到4N(99.99%)及以下阴极铜,而难以通过直接电解精炼得到高纯铜(纯度 $\geq 5\text{ N}$)。目前,高纯铜主要以4N阴极铜作为阳极板进行一次或多次电解精炼制备而成。由于电解精炼过程能耗高、工艺复杂,电解次数成为影响高纯铜生产成本的主要因素。为此,本文从高纯铜成本控制角度出发,将电解精炼制备高纯铜技术(以阳极板为原料作为起点)根据电解次数分为一次电解精炼技术和多次(≥ 2)电解精炼技术。

2.1 高金银阳极板一次电解精炼制备高纯铜

目前,我国铜原料品位下降,进口铜精矿复杂多样。此外,为避免传统氰化法提取金银带来的污染,

将金银矿混入铜矿,即将金银提取工艺并入铜熔炼工艺进行“造汞捕金”从而实现金、银的低成本、绿色环保提取已成为目前国内外铜电解精炼行业的发展趋势^[52-53]。然而,上述集成工艺应用导致火法精炼阳极板中金、银等贵金属杂质元素含量逐渐提高,进而造成阴极铜产品中杂质含量增加。目前,高金银阳极板一次电解精炼仅可制备4 N(99.99%)及以下的阴极铜,且存在阴极铜品质不稳定、金银回收率不高、生产效率较低等问题。

针对上述问题,河南科技大学“高性能铜合金关键技术”科技部重点领域创新团队以高金银阳极板(Au > 27 g/t, Ag > 400 g/t)为阳极,在超声波/微波辅助条件下通过在电解中加入新型复合添加剂并采用离子交换树脂、隔膜等手段进行深度净化,可一次电解制备表面光滑且致密的5 N(99.999%)高纯铜,高纯铜的SEM图^[54-55]如图4所示。这两种方法不仅降低了阴极铜中金、银含量,提高了阴极铜纯度,还实现了阳极板一次电解精炼制备阴极铜品质从4 N到5 N的突破,实现了阳极泥的实时分离和金银高效回收,大幅提高生产效率和经济效益。以上研究可为我国高纯铜技术突破提供了基础理论支撑。



(a) 超声

(b) 微波

图4 不同条件下5 N高纯铜表面的SEM图

2.2 阴极铜一次或多次电解精炼制备高纯铜

目前,多次电解精炼制备高纯铜主要是以4 N阴极铜或5 N高纯铜为原料,通过一次电解或多次电解得到更高纯度的高纯铜。以4 N阴极铜为原料进行一次电解,一般可获得5 N高纯铜。钟茂礼等^[56]以4 N阴极铜为原料,采用硫酸体系电解液在温度24 ℃、电流密度100 A/m²条件下进行一次电解精炼,制备出了99.999 8%的5 N高纯铜。朱刘等^[57]以4 N铜作为阴极和阳极,采用硫酸铜溶液作为电解液,制备了5 N级高纯铜。

还有一些研究以4 N阴极铜或5 N高纯铜为原料,进行一次电解并通过电解液深度净化和工艺优化控制电解液中的杂质元素含量,获得6 N或7 N

高纯铜。连迎新^[58]以4 N阴极铜为原料,以硝酸和硫酸混合酸为电解液,在电解液温度22 ℃、电流密度252 A/m²、Cl⁻浓度0.01 g/L、极间距70 mm条件下,分别通过控制电解液中镍含量0.5 g/L、砷含量0.2 g/L和镍含量≤0.2 g/L、砷含量≤0.1 g/L,经一次电解精炼生产出5 N和6 N高纯铜。俞鹰等^[59]以4 N铜作为阳极,通过加入JS-A和自配低分子多肽作为添加剂,最终制得Ag和S的含量分别低于0.3 g/t和0.05 g/t的6 N高纯铜。河南科技大学“高性能铜合金关键技术”科技部重点领域创新团队通过采用新型复合添加剂和增加外场作用,以4 N铜为阳极进行一次电解精炼,制得微观组织平整的6 N(99.999 9%)高纯铜^[60-61]。此外,杜婷婷^[62]在硝酸体系中以4 N铜为阳极,采用上进多出多点进液循环方式,控制电流密度、溶液pH值、温度分别为100~200 A/m²、0.5~2.0、20~30 ℃,最终得到表面平整致密的6 N超高纯铜。韦建敏等^[63]以5 N高纯铜作为阳极,通过对硫酸铜电解液进行密封并在电解过程中持续充入氩气隔绝空气进行直流电解,并采用四氯乙烯对电解后获得的初级高纯铜进行淋洗,一次电解可制得7 N高纯铜。

国内外还有一些研究以4 N阴极铜为原料,进行多次电解获得6 N或7 N高纯铜。三宅保彦^[64]以4 N级铜作为阳极,通过对电解液进行脱银处理或控制电解液中银含量低于0.08 g/t,进行两次隔膜电解,可制备6 N级超高纯铜。Ogata等^[65]以4 N铜为阳极,先后在硫酸铜电解液和硝酸铜溶液中进行一次隔膜电解,最终得到纯度>5 N的高纯铜。此外,陈煜宏等^[66]以4 N阴极铜为阳极板,先通过硫酸电解体系降低铜中Ag含量,再通过硝酸体系降低铜中S等杂质的含量,也制备出S含量低于0.005 g/t,Ag含量低至0.04 g/t的6 N铜。除了采用不同体系进行多次电解,韦建敏等^[67]发明了一种连续电解精炼提纯制备7 N以上超高纯铜的工艺设备,以4 N铜为原料,经三级过滤器和一次电解,产品纯度达到5 N以上,再经过二次电解,产品纯度达到7 N以上,可根据需要提供5 N~7 N高纯铜产品。

综上所述,以4 N铜作为原料进行一次电解,在硫酸体系溶液中通过调整电解工艺参数,仅能制备5 N高纯铜,而只有通过使用纯度更高的阳极、加入添加剂、多次再电解等手段对电解液中杂质元素进行净化或控制才能制备6 N及以上高纯铜。

3 结论与展望

本文通过对铜电解精炼技术研究现状进行总结和分析,得出如下结论:

1) 针对传统铜电解法存在生产效率低、产品质量不稳定等问题,国内外研究人员通过对电解精炼过程的阴极、电流参数和形式、电解液循环方式、添加外场等进行改进,开发了永久不锈钢阴极法、周期性反向电流法、脉冲电流法、平行流电解精炼法、外场强化电解精炼法等新型电解精炼法,这些新方法的应用降低了人工劳动强度、生产能耗、生产成本,提高了产品质量、生产效率和经济效益。

2) 以4N阴极铜作为原料进行一次电解,通过调整电解工艺参数仅能制备5N高纯铜,而只有通过加入添加剂、隔膜、更换电解体系等手段对电解液中Ag、S等难脱除杂质进行净化或控制,进行一次或多次电解,才能制备6N及以上高纯铜。以高金、银阳极为原料,通过加入添加剂并调控电解工艺参数,再添加外场强化、树脂净化、隔膜净化等手段,可一次电解制备5N高纯铜,若以4N阴极铜原料,可一次电解制备6N及以上高纯铜。

3) 目前,由于资源和环境等因素的限制,铜电解精炼制备阴极铜技术必然朝着原料适应性强、金属回收率高、生产成本和能耗低以及环境友好等方向发展,而电解精炼制备高纯铜由于工艺流程复杂、环境污染以及产业化生产等问题,将进一步朝工艺简单化、节能减排、大规模生产以及产品高纯化等方向发展。

[参考文献]

[1] 王东,于昊松,梁栋,等. 高纯铜制备方法及研究进展[J/OL]. 材料导报, 1-24 [2024-05-28]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1078.TB.20231127.1036.002.html>.

[2] 冯闻宇. 铜电解精炼过程典型杂质的迁移规律及其控制研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2022.

[3] ZHU Z W, ZHU N W, XIAN J C, et al. A green process for simultaneously efficient base metals removal and precious metals enrichment from copper anode slime[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2022, 180: 106200.

[4] 邹建成. 高纯铜材料发展现状和市场需求简析[J]. 世界有色金属, 2023(4): 157-159.

[5] GUMOWSKA W, SEDZIMIR J. Influence of the lead and

oxygen content on the passivation of anodes in the process of copper electro-refining[J]. Hydrometallurgy, 1992, 28: 237-253.

[6] 史有高. 电解精炼的进展[J]. 有色冶炼, 1995(4): 1-6.

[7] 傅作健. 关于强化铜电解精炼的几个问题[J]. 有色金属(冶炼部分), 1974(11): 46-52.

[8] 朱福良, 张峰, 樊丁, 等. 铜电解精炼工艺[J]. 兰州理工大学学报, 2007(2): 9-12.

[9] 毛允正. 国内外铜电解工艺技术与装备综述[J]. 资源再生, 2012(6): 50-52.

[10] 彭及, 彭兵编. ISA铜电解法与传统铜电解法的比较. 重有色冶炼, 1996(5): 10-12.

[11] KEMP D J, MATWIJENKO O, Scott J D. Development of the Kidd Process permanent stainless steel cathode technology at Falconbridge Limited, Kidd Creek Division[J]. Copper 91(Cobre 91), 1991.

[12] NORDLUND L, VIRTANEN H. Development of permanent cathode technology and related lifecycle solutions[C]//Base Metals Conference. 2013.

[13] ZHANG C, WU J. Development of permanent stainless steel cathodes in china[J]. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 2016, 18(2): 24-38.

[14] 黄辉荣. 金隆公司20万吨电解工艺方案论证与选择[J]. 有色金属(冶炼部分), 2007(1): 2-4, 8.

[15] 王瑞. 永久阴极板导电杆铜/钢直连工艺与接头性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2019.

[16] 薛方勤. 铜电解精炼不锈钢阴极材料的研究与应用[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2003.

[17] 董云会, 赵云霞. 应用周期反向电流电解精炼铜的研究[J]. 山东工程学院学报, 2002, 16(2): 9-12.

[18] 鲁道荣, 李学良, 何建波, 等. 周期反向电流法高电流密度电解精炼铜的研究[J]. 有色金属, 2001, 53(2): 39-41, 48.

[19] RIMASZEKI G, KULCSAR T, KEKESI T. Application of HCl solutions for recovering the high purity metal from tin scrap by electrorefining[J]. Hydrometallurgy, 2012, 125: 55-63.

[20] 王卓, 王强, 王维泉. 铜电解周期反向整流电源的探索与实践[J]. 有色金属, 2011, 63(2): 182-184.

[21] 鲁道荣, 何建波, 李学良, 等. 脉冲电流法电解精炼铜的可行性研究[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2001, 24(6): 1053-1056.

[22] 陈少华, 鲁道荣, 李学良, 等. 脉冲电解制备纯铜的工艺条件[J]. 有色金属, 2004, 56(3): 41-44.

[23] 鲁道荣, 何建波, 李学良, 等. 高电流密度脉冲电解制备纯铜的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2002

- (5): 11 - 14.
- [24] CHENE O, LANDOLT D. The influence of mass transport on the deposit morphology and the current efficiency in pulse plating of copper[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1989, 19(2): 188 - 194.
- [25] IMAZ N, GARCÍA-LECINA E, SUÁREZ C, et al. Influence of additives and plating parameters on morphology and mechanical properties of copper coatings obtained by pulse electrodeposition[J]. *Transactions of the IMF*, 2009, 87(2): 64 - 71.
- [26] PENA E M D, ROY S. Electrodeposited copper using direct and pulse currents from electrolytes containing low concentration of additives [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 339: 101 - 110.
- [27] 陈少华. 脉冲电解及其国内外研究概况[J]. *安徽化工*, 2007, 33(6): 17 - 19.
- [28] ZHOU P, XIE Z, YAN H. Evaluation of flow behavior in copper electrorefining cell with different inlet arrangements[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27(10): 2282 - 2290.
- [29] 梁源, 黄凤珍. 平行流铜电解新技术的应用与发展[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2022(4): 41 - 48.
- [30] 周松林, 宁万涛, 梁源, 等. 平行流电解新技术理论研究及应用[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2018(2): 1 - 3.
- [31] 周松林. 高强度铜电解精炼新工艺与生产实践[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2013(2): 1 - 4.
- [32] 戴超. 双向平行流铜电解技术的应用及价值探究[J]. *中国金属通报*, 2022(4): 33 - 35.
- [33] 王晃纯, 马海博. 平行流铜电解精炼工艺与生产实践[J]. *中国有色冶金*, 2017, 46(4): 7 - 11.
- [34] 李岩. 平行流铜电解精炼工艺与生产实践研究[J]. *科学与信息化*, 2019(16): 101.
- [35] KIM S K, YOO H J. Formation of bilayer Ni-SiC composite coatings by electrodeposition [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1998, 108: 564 - 569.
- [36] 高叔轩, 刘贵昌, 张茹芝, 等. 超声波化学镀的研究进展[J]. *表面技术*, 2004, 33(2): 1 - 3.
- [37] 赵逸云, 鲍慈光, 冯若, 等. 声化学应用研究的新进展 [J]. *化学通报*, 1994(8): 26 - 29.
- [38] DAI C S, WANG D L, HU X G, et al. Effects of ultrasonics on the properties of continuous nickel foam[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2005, 35: 311 - 317.
- [39] MONZON L M A, COEY J M D. Magnetic fields in electrochemistry: The Lorentz force. A mini-review[J]. *Electrochemistry Communications*, 2014, 42: 38 - 41.
- [40] 姚夏妍, 汪友元, 鲁兴武, 等. 磁场效应强化湿法冶金现状及前景[J]. *中国有色冶金*, 2019, 48(1): 8 - 13.
- [41] WALKER R. The role of ultrasound in the electrowinning and electro-refining of metals [J]. *Hydrometallurgy*, 1979, 4(3): 209 - 215.
- [42] YEAGER E, HOVORKA F. Ultrasonic waves and electrochemistry. I. A survey of the electrochemical applications of ultrasonic waves [J]. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 1953, 25(3): 443 - 455.
- [43] WOLFE W R, CHESSIN H, YEAGER E, et al. The effect of ultrasonic waves on the electrodeposition of copper [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1954, 101(12): 590.
- [44] HYDE M E, COMPTON R G. How ultrasound influences the electrodeposition of metals [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2002, 531(1): 19 - 24.
- [45] 王雅琼, 傅相林, 许文林, 等. 超声对铜电化学沉积速度及沉积产物结构的影响 [J]. *过程工程学报*, 2004, 4(4): 305 - 309.
- [46] 徐火平, 孙静静. 超声波对印制板电镀铜和化学镀铜的影响研究 [J]. *电子工艺技术*, 2017, 38(5): 268 - 271, 310.
- [47] 龙琼, 路坊海, 罗勋, 等. 磁场作用下的电沉积技术研究现状 [J]. *湿法冶金*, 2018, 37(3): 179 - 185.
- [48] MOHANTA S, FAHIDY T Z. The effect of a uniform magnetic field on mass transfer in electrolysis [J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1972, 50(2): 248 - 253.
- [49] HINDS G, SPADA F E, COEY J M D, et al. Magnetic field effects on copper electrolysis [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105(39): 9487 - 9502.
- [50] MATSUSHIMA H, BUND A, PLIETH W, et al. Copper electrodeposition in a magnetic field [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 53(1): 161 - 166.
- [51] 姚夏妍, 吴克富, 鲁兴武, 等. 磁场协同作用对铜电解过程的影响 [J]. *中国有色冶金*, 2021, 50(3): 9 - 15.
- [52] 梁高喜, 任飞飞, 王伯义, 等. 富氧底吹造钼捕金工艺处理复杂精矿的生产实践 [J]. *黄金*, 2017, 38(11): 61 - 63.
- [53] 曲胜利. 富氧底吹熔炼处理复杂金精矿新技术的研究及应用 [D]. 沈阳: 东北大学, 2013.
- [54] 程楚, 刘海涛, 宋克兴, 等. 一种一次电解精炼制备高纯铜的方法: CN2023116277066 [P]. 2023 - 11 - 30.
- [55] 程楚, 卢伟伟, 宋克兴, 等. 一种在微波作用下连续电解制备高纯铜的方法: CN2023116277475 [P].

- 2023-11-30.
- [56] 钟茂礼, 周方, 吴卫煌. 一次电解制备5N高纯铜试验研究[J]. 黄金, 2020, 41(2): 62-64, 68.
- [57] 朱刘, 朱世明. 高纯铜的制备方法: CN201110423007.0[P]. 2013-06-19.
- [58] 连迎新. 一种生产高纯阴极铜的方法: CN202010501602.0[P]. 2020-09-01.
- [59] 俞鹰, 方支灵, 潘荣选, 等. 一种硫酸电解体系一次电解制备6N高纯铜工艺: CN202011493354.6[P]. 2021-04-23.
- [60] 刘海涛, 宋克兴, 程楚, 等. 一种高金银铜板微波辅助电解精炼制备阴极铜的方法: CN202311627748X[P]. 2023-11-30.
- [61] 程楚, 刘海涛, 宋克兴, 等. 一种高金银铜板超声辅助电解精炼制备阴极铜的方法: CN2023116277653[P]. 2023-11-30.
- [62] 杜婷婷. 硝酸体系电解制备高纯铜的工艺研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2014.
- [63] 韦建敏, 张晓蓓, 张小波. 一种电解制备7N高纯铜的方法: CN202011060869.7[P]. 2021-01-01.
- [64] 三宅保彦. 工業材料としての高純度銅の製造と応用[J]. 日本金属学会会報, 1992, 31(4): 267-276.
- [65] Ogata Takashi. Production of high-purity copper: Japan, JPII52291[P]. 1987-10-12.
- [66] 陈煜宏, 宋保山, 杨彦春. 一种高纯铜制备方法: CN202211059353.X[P]. 2022-12-09.
- [67] 韦建敏, 张晓蓓, 赵兴文, 等. 一种连续精炼电解提纯制备7N以上超高纯铜的系统: CN202223440795.7[P]. 2023-05-30.

Research Status and Prospect of Copper Electrolytic Refining Technology

CHEN Chen¹, CHENG Chu¹, LIU Haitao¹, TIAN Jing⁴, LU Weiwei²,
LI Xiaoheng⁴, LI Yankun², CUI Yutao⁴, SONG Kexing^{1,3}

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China;

3. Institute of Materials, Henan Academy of Science, Zhengzhou 450046, China;

4. Henan Zhongyuan Gold Smelter LLC, Sanmenxia 472100, China)

Abstract: Copper electrolytic refining is an important technical link in the copper industry chain that determines the quality and performance of copper products. The principle, research progress and existing problems of cathode copper electrolytic refining technology such as traditional electrolytic refining method, permanent stainless steel cathode method, periodic reverse current method, pulsed current method, parallel flow electrolytic refining method, external field enhanced electrolytic refining method and high purity copper electrolytic refining technology prepared by single-step or multiple-step electrolytic refining were summarized and analyzed. The copper electrolytic refining technology was prospected, and it was pointed out that the cathode copper electrolytic technology would develop in the direction of strong adaptability of raw materials, high metal recovery rate, low production cost and energy consumption, and environmental friendliness, and the electrolytic refining technology of high purity copper is developing towards the direction of process simplification, energy saving and emission reduction, large-scale production and high purification of products.

Key words: electrolytic refining; cathode copper; high purity copper