

磁场协同作用对铜电解过程的影响

姚夏妍^{1,2}, 吴克富³, 鲁兴武^{1,2}, 李学国³, 牛永胜^{1,2}, 关甫江³, 席利丽³

(1. 西北矿冶研究院, 甘肃 白银 730900; 2. 甘肃省有色金属冶炼新工艺及伴生稀散金属高效综合利用重点实验室, 甘肃 白银 730900; 3. 白银有色集团股份有限公司, 甘肃 白银 730900)

[摘 要] 随着铜冶炼原料复杂程度的提升, 阳极铜成分很难控制在标准之内, 精炼过程中阴极铜质量一直是铜冶炼研究的热点和难点。本文通过在铜电解原循环管道上添加磁场和过渡槽, 并通过对比施加磁场前后电解槽 Cu^{2+} 的分布、电解液的清晰度、阳极泥成分以及阴极铜质量和产量的变化来研究、探索磁场协同作用对铜电解过程的影响。结果表明: 磁场可强化 Cu^{2+} 的扩散性能, 加快阳极溶解速度, 磁场作用下阴极铜析出量提高 10%, 电流效率提高 3%, 残极率降低 9%; 磁场可促进铜电解液的自净化, 降低电解液中砷锑铋杂质离子浓度, 施加磁场后, 阳极泥中铋元素含量增加 56.2%, 铋含量增加 24.5%, 砷含量增加 5%; 磁场的协同作用可促进阳极泥的沉降, 降低阴极铜阳极泥粒子数量, 施加磁场后阴极铜结粒概率降低 21%。

[关键词] 铜电解; 磁场; 协同效应; 阴极铜质量; 砷锑铋杂质; 电解液清晰度; Cu^{2+} 扩散性能; 阳极泥

[中图分类号] TF811; TF803.2+7 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2021)03-0009-07

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.03.002

近年来, 随着矿产资源的不断开采, 铜冶炼企业原料来源愈来愈复杂, 配入的低品质杂矿较多, 导致入炉物料含杂较高, 粗铜产品杂质含量上升。另外, 外来固体粗铜成分复杂, 有铅粗铜和铅黑铜、外购粗铜、外购阳极等, 给转炉操作控制带来了困难。以上两个因素叠加, 给阳极铜工序的脱杂操作造成了压力, 使得砷、锑、铋杂质成分很难控制在标准之内, 加大了下一工序的冶炼难度。又因铜电解精炼过程实质是一个动态平衡, 任何一道工序的失调都将打破这个平衡体系, 最终影响电铜质量。因此, 铜电解精炼过程中如何保证阴极铜质量一直是铜冶炼行业研究的热点和难点。

本文通过在铜电解原循环管道上添加磁场和过

渡槽, 并通过对比施加磁场前后电解槽 Cu^{2+} 的分布、电解液的清晰度、阳极泥成分以及阴极铜质量和产量的变化来研究、探索磁场协同作用对铜电解过程的影响。

1 影响阴极铜质量的关键因素

当进入电解液的砷锑铋离子较高时, 由砷锑铋杂质离子形成的漂浮阳极泥粒度和密度很小, 其在铜电解液中极难沉降, 很容易黏附于阴极表面上半部分^[1]。对此, 传统解决办法主要分为两类: ①加强电解液的过滤, 提高电解液清晰度; ②降低电解液密度, 促使阳极泥与固体悬浮物顺利沉降。传统方法可以使漂浮阳极泥得到有效控制, 但会增加铜电解过程的能耗和成本, 同时, 电解液过滤过强又会导致添加剂损失, 影响正常的铜电解过程。

另一方面, Cu^{2+} 由于自身重力作用在电解槽中形成梯度分布, 尤其是在电解槽底部, 电解液黏度最大, 阳极泥沉降困难, 进而造成部分阳极泥在沉降过程中黏附于阴极表面, 成为粒子结晶核心黏附于阴极铜的下部, 而电解液中铜离子的扩散速度小又会加剧这一现状。因为 Cu^{2+} 迁移速度缓慢会加剧浓

[收稿日期] 2020-11-20 [修订日期] 2020-12-26

[录用日期] 2020-12-29 [出版日期] 2021-06-28

[作者简介] 姚夏妍(1988—), 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向为强磁作用下冶金新材料。

[基金项目] 甘肃省工业绿色低碳转型升级研究课题(GGLD-2019-28); 白银市 2019 年科技计划项目(2019-1-12G)。

[引用格式] 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.

差极化程度,导致电解槽不同位置处阴极铜的析出速度均不相同,电解槽不同位置的添加剂均匀程度、热量也不同,从而造成了阴极铜各处的极化程度不同,阴极铜不同位置处铜的析出有好有坏、参差不齐,从而影响阴极铜的产量和表观质量^[2-5]。

2 磁场对铜电解过程的影响机理

磁场对铜电解的影响主要是利用磁化效应来加快铜离子迁移速度,弥补电化学反应所造成的浓差极化。施加磁场后,阴极析出速率和阳极溶解速度加快,电流效率提高,阳极钝化减轻,铜离子迁移速度与阴极电化学反应速度达到基本平衡,从而减少了可能引起其他杂质离子特别是砷离子在阴极的还原析出,使阴极铜质量得到提升。

外场作用下单位体积内的自由能计算见式(1),经典电磁学单位体积内的能量计算见式(2)。

$$F(T, P) = F_0(T, P) + dE/dV \quad (1)$$

$$dE/dV = B^2/2\mu_0 + 2\varepsilon_0 E^2 \quad (2)$$

式中: $F(T, P)$ 、 $F_0(T, P)$ 分别为外场作用下及无外场作用下单位体积的自由能; dE/dV 是单位体积内的能量变化; B 为磁感应强度; ε_0 为感应电动势; μ_0 为常数; E 为能量。

由式(1)、式(2)可以看出,电解液经过磁场时,运动的离子流通过磁场激发作用,促使体系能量增加,同时,磁场能在液体中引起附加磁矩,从而产生附加磁场和附加能量,这些附加能量的综合作用,加快了化学反应的速率^[8]。

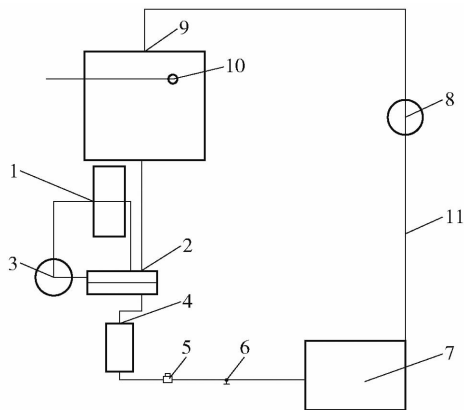
但离子形态不同,影响程度不同。在铜电解过程中,砷锑铋等杂质进入电解液,一般会以两种不同的方式影响阴极铜的质量。一种是以离子形式随阳极溶解后进入电解液,三种元素溶解前均以三价离子形式存在于阳极中,但在进入电解液后其存在比较复杂,分别以 AsO_3^{3-} 、 AsO_4^{3-} 、 SbO_3^{3-} 、 SbO_4^{3-} 、 SbO^+ 、 BiO_3^{3-} 和 BiO^+ 的形式存在。电解液中砷主要以 AsO_4^{3-} 为主,大约占95%以上,锑主要以 SbO_3^{3-} 状态存在,其次为 SbO_4^{3-} 以及微量的 SbO^+ ,Bi主要以 BiO_3^{3-} 为主,其次为少量的 BiO^+ ,这些离子可对阴极铜沉积反应起到极化作用,导致阴极铜的质量降低。另一种是以漂浮阳极泥的形态存在,阳极泥溶解度小、比重轻,易悬浮于电解液中,由于其活性大,附着在阴极铜的概率大,从而影响铜的电结晶成核过程^[9],尤其是在温度较低的情况下,漂浮阳极

泥的影响更大。施加磁场可增加体系能量,降低电解液黏度,改善漂浮阳极泥的沉降性能,从而提高阴极铜的表观质量。

3 实验装置和实验方法

3.1 实验装置

实验装置设计为在原铜电解循环系统上添加磁场和过渡槽,整个试验系统由磁场、过渡槽、电解槽、低位槽、高位槽和蒸汽加热装置组成,如图1所示。其中,磁场装置、过渡槽和1号循环泵串联起来,并通过管道连接于电解槽的进液口处,形成旁路循环系统;电解槽依次通过管道与低位槽、高位槽和蒸汽加热装置连接形成主路循环系统,电解槽和低位槽之间的管道上设有流量计和阀门,低位槽和高位槽之间的管道上设有2号循环泵。旁路循环系统的管道位于一定强度磁场的磁极中间位置,磁场由永磁体构成,设置合适的磁感应强,磁场外设屏蔽装置,不会构成磁污染,电解液在磁场装置中停留一定时间被充分磁化后返回过渡槽。



1—磁场; 2—过渡槽; 3—1号循环泵; 4—电解槽; 5—流量计; 6—阀门; 7—低位槽; 8—2号循环泵; 9—高位槽; 10—蒸汽加热装置; 11—管道

图1 试验装置示意图

3.2 实验原料及方法

实验所用的电解液、阳极铜和始极片均来自白银有色集团股份有限公司铜业公司,阳极铜和电解液的成分分析分别见表1和表2。

实验开始时,电解液从高位槽缓缓进液,并开启蒸汽加热装置,使电解液充满过渡槽后开启1号循环泵,电解液充分磁化后进入电解槽和低位槽,然后开启2号循环泵。控制电解液的温度为50~65℃,

调节阀门使得流量计显示为最佳流速,为 35 L/min。然后将阳极铜和始极片放置于电解槽中,设置电解槽的电压为 0.35 V,电流密度为 220 ~ 280 A/m²,开启直流电源开始电解,同时将明胶 100 g/t、硫脲 100 g/t 和盐酸 150 g/t 滴入电解槽中。

表 1 阳极铜主要化学成分分析结果(质量分数)

成分	Cu	Zn	Fe	Sb	Bi	Ni	As	Ca
含量	99.581	0.006	0.041	0.043	0.016	0.024	0.059	0.023

表 2 电解液主要成分分析结果(浓度)

成分	Cu	As	Sb	Bi	Ni	Fe	Zn	Ca	H ₂ SO ₄
含量	45.65	21.52	0.42	0.27	17.18	1.41	1.09	0.38	168.20

3.3 检测方法

在电解 2 d、4 d、6 d、8 d、10 d、12 d 时,测量电解槽上、中、下位置处 Cu²⁺ 浓度、电解液中的硫酸浓度和杂质离子浓度,分析阳极泥成分、阴极铜成分,并记录阴极铜品级率、结粒数量与位置、产量等,为了保证试验数据的准确性,重复试验 3 次,每个样品重复测量三次,取其平均值作为试

验结果。

4 结果与分析

4.1 磁场对铜电解过程中铜离子和硫酸浓度的影响

对比图 2(a)和图 2(b),Cu²⁺ 初始浓度相等。当施加磁场后,其浓度随电解时间延长呈现出波动性变化的趋势,电解槽上部 Cu²⁺ 浓度在 41.5 g/L 至 46.5 g/L 的范围内波动,中部和下部的 Cu²⁺ 浓度均在 46 g/L 至 53 g/L 的范围内波动;电解时间为 10 ~ 12 d 时,电解槽下部和上部 Cu²⁺ 浓度梯度差控制在 3 g/L 以内,最小为 2 g/L。未施加磁场时,其浓度随电解时间延长呈现出波动性增长的趋势,电解槽上部 Cu²⁺ 浓度由第 4 天的 42 g/L 递增至最终的 49 g/L,中部和下部的 Cu²⁺ 浓度均在 45 g/L 至 53.5 g/L 的范围内波动;电解时间为 10 ~ 12 d 时,电解槽下部和上部 Cu²⁺ 浓度梯度差控制在 5 g/L 以内。对比数据可知,施加磁场可减小 Cu²⁺ 浓度在电解槽垂直方向梯度差,提高 Cu²⁺ 浓度分布的均匀性。

对比图 2(c)和图 2(d),H₂SO₄ 初始浓度相等。当施加磁场后,H₂SO₄ 浓度在电解槽上部和下部的浓度梯度差明显缩小,同一时间内,H₂SO₄ 浓度在电解槽上部和下部的浓度梯度差均控制在 20 g/L 的

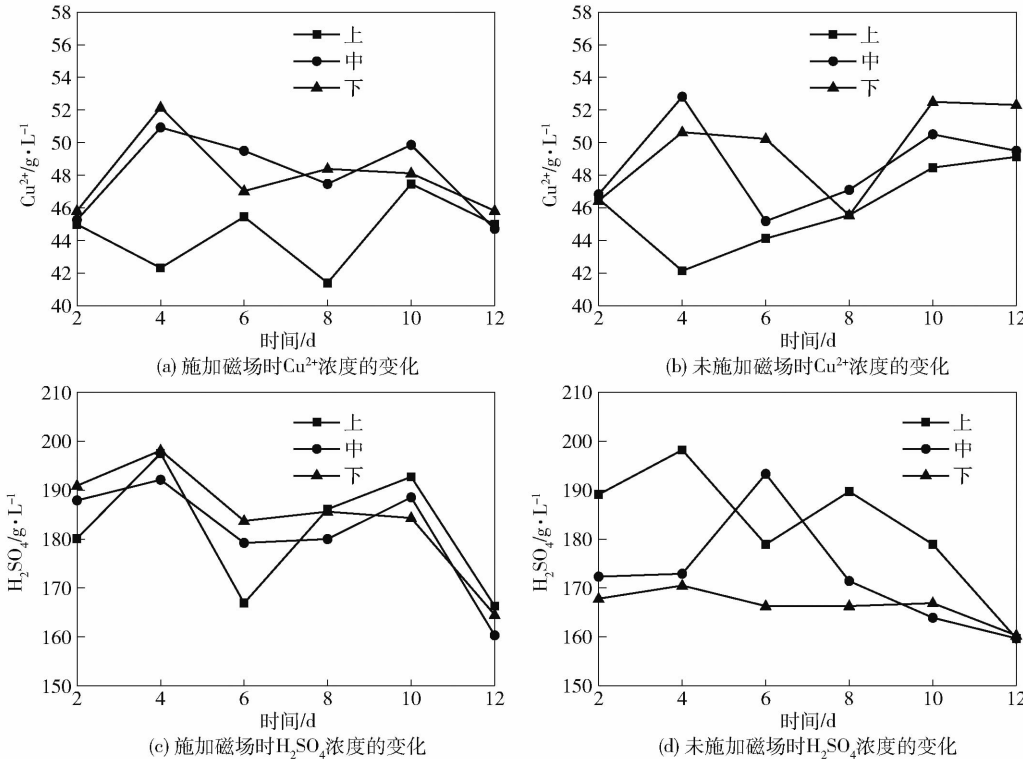
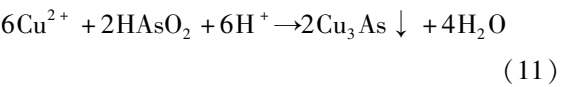
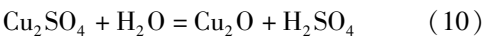
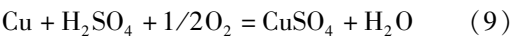
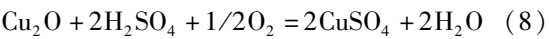
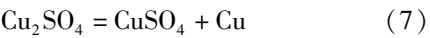
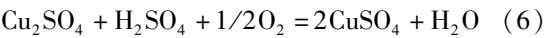
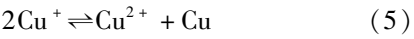


图 2 磁场对 Cu²⁺ 和 H₂SO₄ 浓度的影响

范围内;未施加磁场时,H₂SO₄浓度在电解槽上部和下部的浓度梯度差控制在 35 g/L 的范围内。

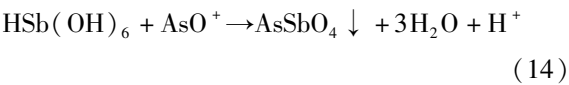
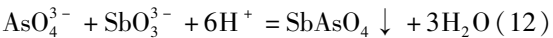
磁场的存在会促进铜电解反应,提高电解液中离子的分散性能。铜电解过程发生的主要反应见式(3)~(11)^[6],施加磁场后,促进式(3)主反应,抑制式(6)、式(8)和式(9)副反应,降低酸耗。另外,进入电解液中的亚砷酸盐可与 Cu²⁺ 发生式(11)反应。



4.2 磁场对铜电解过程杂质离子浓度的影响

图 3 表明了磁场对电解液中砷、铋、铊离子浓度的影响。如图所示,在磁场作用下,砷铋铊的离子浓度均表现出降低的趋势,同一电解时间,砷铋铊的离子浓度均低于未加磁场时的离子浓度,其在电解槽上、中、下位置处浓度差异也相对较小。

根据图 3(a) 所示,施加磁场后,As⁵⁺ 浓度最高达到 13.0 g/L,最低值为 11.2 g/L;未施加磁场时,As⁵⁺ 浓度最高达到 13.9 g/L,最低值为 12 g/L。磁场对 Sb³⁺ 浓度变化较为明显,当施加磁场后,Sb³⁺ 浓度在 240~294 mg/L 范围内波动,且随着电解时间的延长而降低,波动性较小;未施加磁场时,Sb³⁺ 浓度在 258~308 mg/L 范围内波动,并且波动性较大。对 Bi³⁺ 而言,当施加磁场后,Bi³⁺ 浓度随着电解时间的延长而降低,由初始的 122.5 mg/L 最终降至 107 mg/L;未施加磁场时,Bi³⁺ 浓度在 107~126 mg/L 范围内波动,最终 Bi³⁺ 浓度降至 110 mg/L,波动性较大。进入电解液中的亚砷酸盐可与 Cu²⁺ 发生式(11)反应,生成 Cu₃As 沉淀;另外砷离子还会与铋、铊离子发生反应生成沉淀。由此可见,磁场协同作用可以降低铜电解液中砷铋铊的杂质离子浓度,达到电解液自净化的目的,具体反应见式(12)~(14)^[7]。



因此,结合图 3(a)~图 3(f) 和式(12)~(14) 可得,施加磁场可以促使砷、铋、铊离子形成 SbAsO₄、BiAsO₄ 以及 AsSbO₄ 等沉淀,原因主要是磁力强化扩散促使电解液中的砷、铋、铊离子的生成物进入到阳极泥中。

4.3 磁场对铜电解过程阴极铜的影响

由上文分析可知,磁场的存在会促进铜电解反应,原因有两方面:一方面,磁场可以提高电解液中离子的分散性能,解决了离子由于本身重力作用而聚集电解槽下部引发阳极泥沉降困难的问题;另一方面,磁场的作用可以促进漂浮阳极泥转化成沉淀阳极泥,增加阳极泥中砷铋铊的含量(表 3)。二者共同作用可以降低阳极泥黏附在阴极铜上的概率。如图 4 所示,施加磁场时阴极铜上边缘无黏附阳极泥,未施加磁场时阴极铜的上边缘黏附有阳极泥。

表 3 施加磁场阳极泥成分对比 %

元素	Sb	Bi	As
施加磁场含量	3.08	2.78	3.53
不施加磁场含量	1.97	2.23	3.36
施加磁场后增加百分比	56.2	24.5	5

另外,通过现场取样测量,发现漂浮阳极泥主要由砷铋铊和钙元素形成(表 4),电解液中大量的漂浮阳极泥会增加阴极铜结粒概率,影响阴极铜的质量,因此,施加磁场有助于降低铜电解过程中形成漂浮阳极泥的概率,提高电解液的清晰度和扩散性能,减小形成阳极泥粒子的概率,解决了阳极泥粒子造成短路而影响阴极铜的产量,提高了阴极铜的表观质量、品级率和电流效率(表 5 和图 5)。

表 4 漂浮阳极泥的化学成分分析结果
(质量百分比) %

成分	Ca	As	Sb	Bi
含量	14.75	4.2	7.76	2.91

由表 5 可知,未施加磁场时,电流效率为 94%,残极率为 29.34%,阴极铜的结粒率 17/53 = 32%;在磁场存在的条件下,电流效率升高,为 97%,残极率为 20.54%,阴极铜的结粒率 6/53 = 11%,施加磁

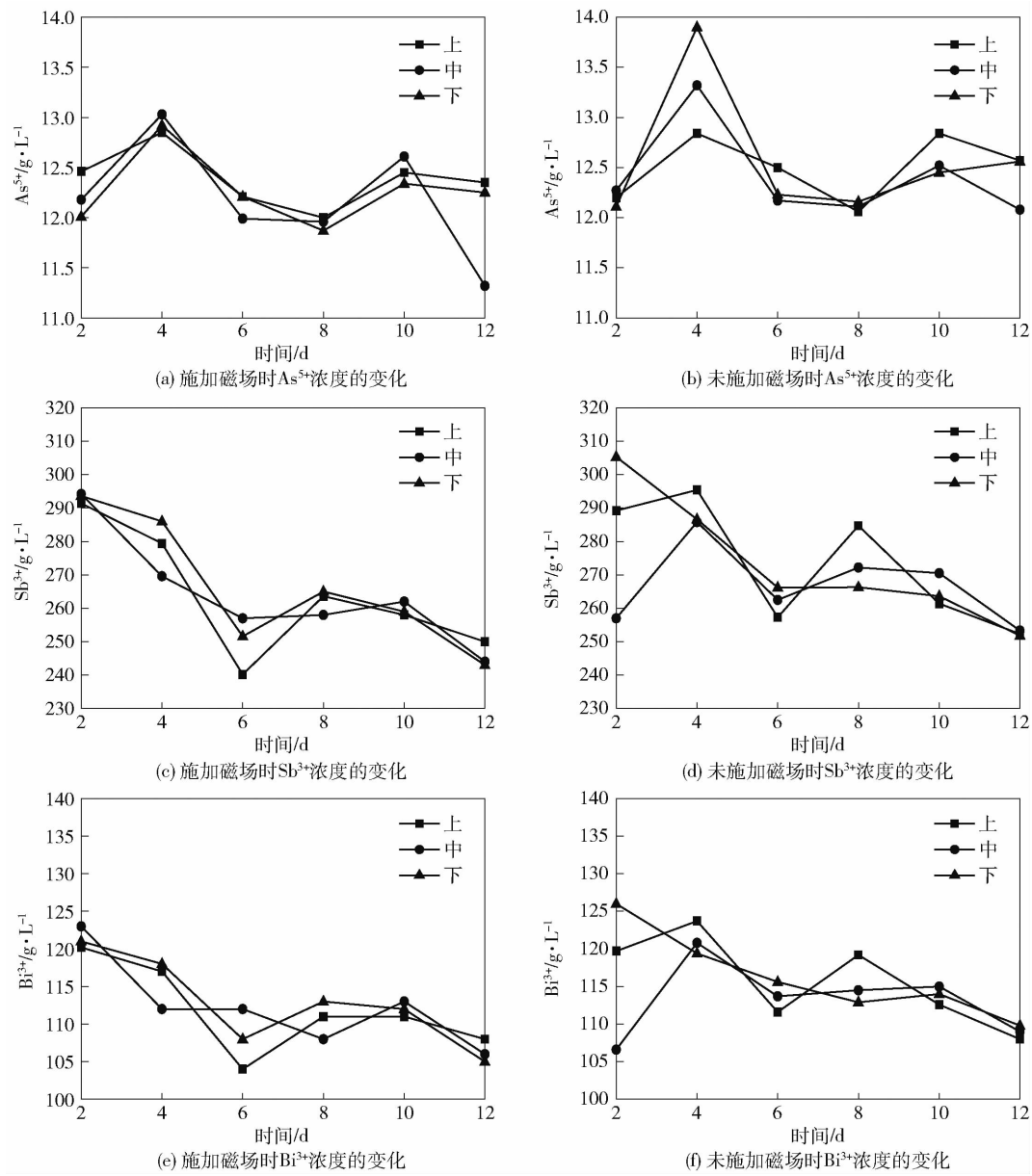


图3 磁场对电解液中 As⁵⁺、Sb³⁺ 和 Bi³⁺ 浓度的影响

表5 是否施加磁场阴极铜质量与产率对比

对比项	施加磁场组	未施加磁场组
长粒子阴极板数目	6	17
抽检结果	达到 A 级铜	未达到 A 级铜
废铜数目	2	8
阴极平均析出量/块	161	145
残极率	20. 54%	29. 34%
电流效率	97%	94%

注:每个电解槽有 53 块阴极板,54 块阳极板。

场后阴极铜结粒概率降低 21%。

5 结论

根据本文实验,磁化效应可以提高离子扩散和化学反应速度,减小电解液中 As、Sb、Bi 的离子浓度,从而消除浓差极化。由于经过磁化后磁场与溶液发生了共振,此时磁的能量将被铜电解液瞬时吸收,离子活性得到提高,所以强磁场作用下可促进铜电解反应速率,增加传质速率,降低浓差极化,减少杂质离子对铜电解过程的影响,从而提高阴极铜的产量和质量。

1) 磁场可强化 Cu²⁺ 的扩散性能,提高电解槽中

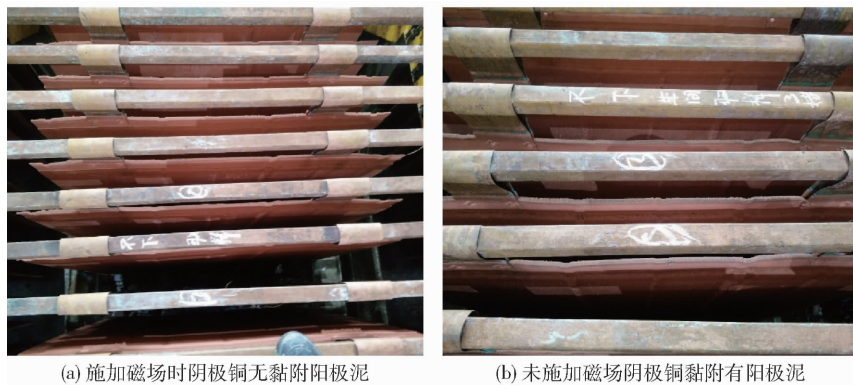


图4 磁场对阴极铜黏附阳极泥情况的影响

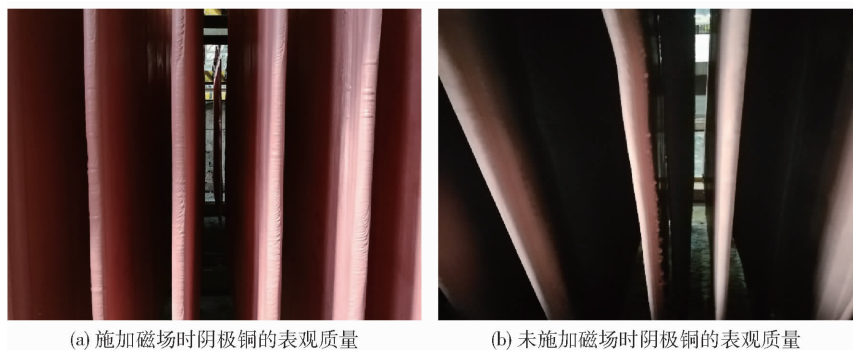


图5 磁场对阴极铜表观质量的影响

Cu^{2+} 分布的均匀程度,加快阳极溶解速度,磁场作用下阴极铜析出量提高 10%,电流效率提高 3%,残极率降低 9%,阴极铜质量得到提升。

2) 磁场可促进铜电解液的自净化,降低电解液中砷锑铋杂质离子浓度,提高电解液的清晰度,促使漂浮阳极泥转化成沉淀阳极泥,施加磁场后,阳极泥中锑元素含量增加 56.2%,铋含量增加 24.5%,砷含量增加 5%。

3) 磁场的协同作用可解决电解槽中离子由于本身重力作用而聚集电解槽下部引发阳极泥沉降困难的问题,提高了阳极泥的沉降性能,降低阴极铜阳极泥粒子数量,施加磁场后阴极铜结粒概率降低 21%。

[参考文献]

- [1] YANG Jian-guang, LIU Shan, ZENG Wei-zhi, et al. Experimental analysis of the performance of innovative circulation configurations for cleaner copper electrolysis [J]. Hydrometallurgy, 2019, 189: 105 – 145.
- [2] KIVILUOMA M, AALTONEN M, AROMAA J, et al. Development of characterization methods for adherent anode slimes in

copper electrorefining [J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2016, 52(1): 295 – 302.

- [3] PENG Y L, ZHENG Y J, CHEN W M. The oxidation of arsenic from As(III) to As(V) during copper electrorefining [J]. Hydrometallurgy, 2012, 129 – 130: 156 – 160.
- [4] HISKEY J B. Mechanism and thermodynamics of floating slimes formation [C] // Proceedings of T. T. Chen, Honorary Symp. Hydrometallurgy Electrometall. Mat. Charact. 2012: 101 – 112.
- [5] NINOMIYA Y, SASAKI H, KAMIKO M, et al. Passivation of Cu-Sb anodes in H_2SO_4 - CuSO_4 aqueous solution observed by the channel flow double electrode method and optical microscopy [J]. Electrochimica Acta, 2019, 309: 300 – 310.
- [6] 李晓静. 旋流电极技术进行铜电解液净化脱铜除杂的研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2012.
- [7] 彭映林, 郑雅杰, 陈文汨, 等. 铜电解过程中 As(III) 净化作用及其氧化动力学 [J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(6): 1798 – 1803.
- [8] 姚夏妍, 汪友元, 鲁兴武, 等. 磁场效应强化湿法冶金的现状 & 前景 [J]. 中国有色冶金, 2019, 48(1): 8 – 13.
- [9] 姚夏妍, 王军辉, 余江鸿, 等. 磁场协同作用改善阴极铜质量的机理探讨与验证 [J]. 中国有色冶金, 2019, 48(3): 14 – 18.

Effect of magnetic field synergy on copper electrolysis process

YAO Xia-yan, WU Ke-fu, LU Xing-wu, LI Xue-guo, NIU Yong-sheng, GUAN Fu-jiang, XI Li-li

Abstract: With the increase in the complexity of copper smelting raw materials, it is difficult to control the composition of anode copper within the standard. The quality of cathode copper during the refining process has always been a hot and difficult point in copper smelting research. This article research and explore the effect of magnetic field synergy on the copper electrolysis process by adding a magnetic field and a transition cell to the original circulation pipeline of copper electrolysis, and compared the distribution of Cu^{2+} in the electrolytic cell, the clarity of the electrolyte, the composition of the anode slime, and the quality and output of the cathode copper before and after applying a magnetic field. The results show that the magnetic field can strengthen the diffusion performance of Cu^{2+} and accelerate the anode dissolution rate. Under the action of the magnetic field, the copper precipitation at the cathode increases by 10%, the current efficiency increases by 3%, and the residual pole rate decreases by 9%. The magnetic field can promote the self-purification of the copper electrolyte, reduce the concentration of arsenic, antimony and bismuth impurity ions in the electrolyte. After applying a magnetic field, the antimony element content in the anode slime increases by 56.2%, the bismuth content increases by 24.5%, and the arsenic content increases by 5%. The synergistic effect of the magnetic field can promote the sedimentation of anode slime, reduce the number of cathode copper anode slime particles, and reduce the probability of cathode copper particle formation by 21% after applying a magnetic field.

Key words: copper electrolysis; magnetic field; synergistic effect; cathode copper quality; arsenic, antimony, bismuth impurity; electrolyte clarity; Cu^{2+} diffusion properties; anode slime

中国恩菲设计的大冶铁矿深部开采工程通过竣工验收

近期,中国恩菲工程技术有限公司设计的大冶铁矿深部开采工程通过竣工验收。

大冶铁矿位于湖北省黄石市,至今已有 100 多年历史,现隶属于武钢资源集团大冶铁矿有限公司(以下简称“大冶铁矿公司”)。该矿生产的铁矿石具有富铁、高硫、低磷等特点,并伴生铜、钴、金等元素,是一个具有较高经济价值的多金属矿床。

中国恩菲承担了大冶铁矿深部开采工程初步设计(代可研)和施工图设计工作。设计团队通过挖掘深部开采潜力,采用高效率分段空场嗣后充填法,大幅降低了矿山贫化率和损失率,实现了矿产资源的充分利用,有效提升了经济效益。同时,分段空场嗣后充填法的应用还有效减少了地表征地面积,实现项目建设对地表影响的最小化,为该铁矿实现无废开采打下了坚实基础。项目采用东西区联合开拓,在矿区设一条主井和两条副井。

在中国恩菲及各建设单位的努力下,该项目的采矿能力由 105 万吨/年提升至 130 万吨/年,并实现矿石稳产 20 年以上,成功解决了矿山生产能力接续问题。

(资料来源:中国有色金属学报)