

引文格式:陈治玮,蒙毅,铁军,等. 阴极板包裹滤网电解制备高纯阴极铜工艺研究[J]. 中国有色冶金, 2026, 55(2): 148–157.
CHEN Zhiwei, MENG Yi, TIE Jun, et al. Preparation of high purity cathode copper by electrolysis process with cathode plate wrapped filter screen[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2026, 55(2): 148–157.

阴极板包裹滤网电解制备高纯阴极铜工艺研究

陈治玮, 蒙毅, 铁军, 李纯

(北方工业大学 机械与材料工程学院, 北京 100144)

[摘 要] 针对目前高纯铜制备方法(再生铜冶炼法和真空蒸馏法)工艺复杂、成本高,且难以大规模生产等问题,本文沿用课题组提出的在阴极板包裹滤网的方法制备高纯铜,利用 COMSOL Multiphysics 软件进行铜电解精炼过程的数值模拟,并根据模拟结果进行了验证试验。模拟结果表明:在阴极板上包裹滤网布后,电解槽内 Cu^{2+} 浓度整体分布较均匀,槽底浓度略高;铜的耗尽区不再局限于阴极表面,而是扩展到滤网与阴极板之间的整个区域;滤网与阴极板之间不受强制对流的影响,在电解液密度梯度的驱动下形成沿阴极板向上沿滤网内侧向下的顺时针循环;阴极板表面电流密度差异较大,底部相较于顶部电流密度提升了 156%,在电流密度 186 A/m^2 下电解阴极铜表面出现树枝状结瘤,合适的电流密度为 93 A/m^2 。验证试验表明:在滤网孔径 $1 \mu\text{m}$ 、电流密度 93 A/m^2 的条件下进行常规电解,可以大幅提高阴极铜的纯度;阴极铜板表面顶部区域的杂质粒子浓度低于底部(Mo 元素除外);将所制备铜阴极板顶部区域的成分结果与《高纯铜》国标对比,只有 Ag 元素含量高于国标上限,纯度达到 99.999 583 56%。未来可尝试采用脉冲电流或周期反向电流电解,或者添加平整剂的方法获得更为平坦的沉积层;可预先在电解液中添加适量的盐酸除 Ag,从而进一步提高阴极铜的纯度。本研究结果可为大规模生产高纯铜提供理论及技术参考。

[关键词] 高纯铜; 电解精炼; 阴极板; 滤网布; COMSOL Multiphysics; 铜离子浓度分布; 电流密度分布; 杂质元素分布

[中图分类号] TF811; TF804.4 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2026)02-0148-10
DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2026.02.016

0 引言

随着科技的飞速发展,传统铜材的性能已经难以满足高新技术产业的需要,对铜的纯度提出了更高的要求。高纯铜因其优异的理化性能,广泛应用于高纯溅射靶材、集成电路、高标准音视频传输等领域^[1]。然而,据中国金属协会数据显示,2023 年

我国高纯铜年度供需缺口已达 20 万 t,供需矛盾已严重制约下游产业发展。因此,急需开发出一套低成本、高效率的高纯铜制备方法来改变这一现状。

电解法是目前制备高纯金属的首选技术,其中又以硫酸体系成本最低,但高温高酸电解易导致溶液杂质偏高^[2]。而且在实际生产中无法有效观测到电解液内的具体情况,所以国内外通过数值模拟来获取铜电解槽内流场与 Cu^{2+} 浓度场的规律,为改进高纯铜制备工艺寻找灵感。Zeng 等^[3]通过数值模拟研究了电解参数对含砷沉淀物形成及生长的影响,得出电流密度为 500 A/m^2 ,采用“下进上出”循环方式可以抑制含砷沉淀物的形成与生长。Ostanin 等^[4]通过数值模拟发现阴极铜杂质的累积主要是阳极泥夹杂导致的而非电化学反应,通过寻找能抑制阳极泥吸附的活性剂可提高阴极铜纯度。

[收稿日期] 2025-10-24 [修订日期] 2025-11-23

[录用日期] 2025-11-28 [出版日期] 2026-04-01

[第一作者] 陈治玮(2000—),男,硕士,主要研究方向为有色金属材料与冶金。

[通信作者] 蒙毅(1985—),男,博士,副教授,主要研究方向为有色金属材料与冶金。

[基金项目] 国家自然科学基金“铜电解精炼阴极-阳极短路机理及其应用研究”(21978004);国家重点研发计划“有色金属生产过程多相多场先进工艺控制与优化软件”(2022YFB3304900)。

除上述传统的电解法外,近年来国内外还运用再生铜冶炼法与真空蒸馏法来制备高纯铜。Oishi等^[5]使用比工业阳极铜杂质高一两个数量级的粗铜制备高纯铜,利用铜的选择性浸出去除粗铜中的杂质粒子,得到纯度超过4 N的阴极铜,该方法提高了铜的利用率但产量较低、工艺复杂并且获取的阴极铜纯度较低。Wang等^[6]利用真空蒸馏法,在温度1 473 K、压力5 Pa、保温1.5 h的条件下,将纯度为4 N的阴极铜提纯至5 N,该方法对环境友好但工艺复杂,并且所需温度较高,使得成本增加。综上所述,此类方法工艺复杂或成本较高,并且与国内实际生产偏差较大,难以实现工业上的大规模生产。

课题组基于上述问题提出了在阴极板上包裹滤网布的方法,通过阻挡杂质粒子向阴极流动来制备高纯铜,该方法不仅成本低廉易操作,而且几乎不改变现有生产工艺。本文依照该方法进行常规电解实验,使用COMSOL Multiphysics软件模拟包裹滤网前后的电解过程,并分析不同电流密度对阴极铜表面质量的影响以及杂质粒子在阴极表面的分布规律。

1 实验介绍

1.1 电解实验的有限元模拟

1.1.1 几何模型和网格划分

本文采用COMSOL Multiphysics模拟软件进行铜电解过程的数值模拟,几何模型如图1所示。该模型依照实验室现有电解装置对电解槽进行建模,电解槽尺寸为165 mm×150 mm,边界顶部为电解液表面,左侧底部(0~20 mm处)为电解液入口,右侧顶部(164~165 mm处)为电解液出口,其余位置为电解槽内壁。内部右侧为阳极板,左侧为阴极板,阴极板外包裹厚度为2 mm的滤网袋,其余均为硫酸铜与硫酸组成的电解液。

使用自由三角形网格对几何模型进行网格划分,效果如图2所示。对电解槽采用超细化的网格尺寸,其中最大单元尺寸为1.95 mm,最小单元尺寸为0.02 mm;对滤网内部、滤网与阴极板之间、阴极表面与阳极表面采用极细化的网格尺寸以细致研究极间 Cu^{2+} 浓度的变化与杂质粒子的分布规律,其中最大单元尺寸为1.01 mm,最小单元尺寸为0.003 mm,在阴极板和滤网表面设置了五层边界

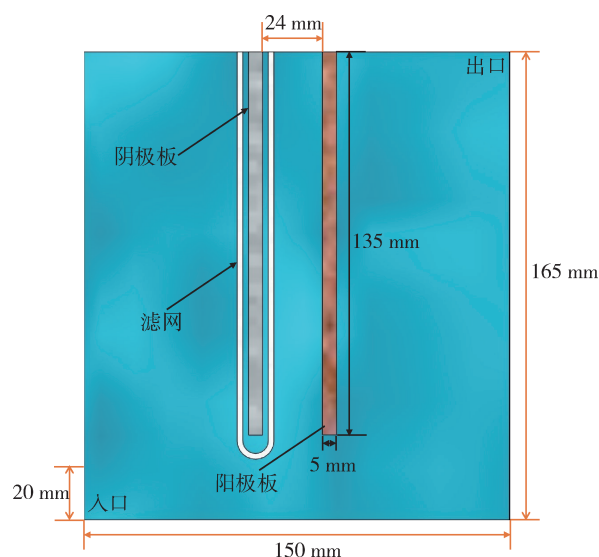


图1 二维仿真计算模型

Fig. 1 2-Dimension simulation model

层,拉伸因子设置为1.2,如图2中A点(位于靠近阴极板顶部的区域)所示。仿真计算时间设置为300 min,时间步长设置为0.2 min。

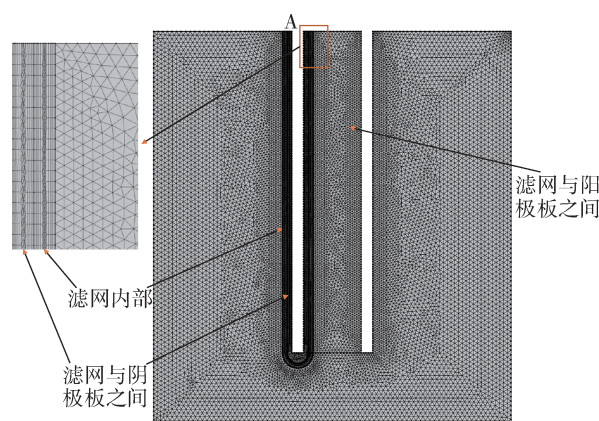


图2 几何模型的网格划分

Fig. 2 Meshing of geometric model

1.1.2 反应控制方程和主要参数

将“三次电流”与“流体流动”进行耦合来求解物理场,利用硫酸铜的电中性建立电荷守恒模型,假设硫酸铜与硫酸完全解离为 Cu^{2+} 、 SO_4^{2-} 与 H^+ 。采用Nernst-Planck传质方程去求解电解液中各离子的浓度,方程式见式(1)。

$$\mathbf{N}_i = -D_i \nabla C_i - z_i \mu_i F c_i \nabla \Phi_i + u c_i \quad (1)$$

式中: $\mathbf{N}_i$ 为通量密度, $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$; D_i 为扩散系数, m^2/s ; ∇C_i 为浓度梯度, mol/m^3 ; z_i 为电荷数; μ_i 为带电粒子的迁移率, $\text{s} \cdot \text{mol}/\text{kg}$; F 为法拉第常数; Φ_i 为电解液中

的电势, V ; u 为流体速度, m/s 。

采用 Butler-Volmer 方程来定义阴极与阳极表面的边界条件, 用过电位与离子浓度来表示局部电流密度, 方程式见式(2)~(4)。

$$i_{loc} = i_0 \left[c_R \exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - c_0 \exp\left(\frac{-\alpha_c F \eta}{RT}\right) \right] \quad (2)$$

$$i_{loc} = i_l \cdot n \quad (3)$$

$$\eta = \phi_s - \phi_l - \Delta\phi_{eq} \quad (4)$$

式中: i_{loc} 为电极表面的局部电流密度, A/m^2 ; i_0 为交换电流密度, A/m^2 ; c_R 与 c_0 为还原物浓度与氧化物浓度, mol/m^3 ; α_a 与 α_c 为阳极对称因子与阴极对称因子; η 为界面处局部过电位, V ; ϕ_s 与 ϕ_l 为电极电位与电解液电位, V ; n 为单位法向量。

滤网用多孔材料进行表征, 包裹滤网后表述流动的 Navier-Stokes 方程有所改变, 方程式见式(5)~(7)。

$$\frac{1}{\varepsilon_p} \rho \frac{\partial u}{\partial t} = \nabla \cdot [-pI + K] - \left(\mu \kappa^{-1} + \beta \rho |u| + \frac{Q_m}{\varepsilon_p^2} \right) u + F + \rho g \quad (5)$$

$$\rho \nabla \cdot u = Q_m \quad (6)$$

$$K = \mu \frac{1}{\varepsilon_p} \left((\nabla u + (\nabla u)^T) \right) - \frac{2}{3} \mu \frac{1}{\varepsilon_p} (\nabla \cdot u) I \quad (7)$$

式中: ε_p 为滤网的孔隙率(无量纲); ρ 为电解液的密度, kg/m^3 ; p 为压力, Pa ; I 为单位张量; κ 为滤网的渗透率, m^2 ; μ 为电解液的动力黏度, $Pa \cdot s$; F 为单位体积力矢量; g 为重力加速度, m/s^2 。

其中孔隙率与渗透率由以下方程进行计算, 方程式见式(8)~(9)。

$$\varepsilon_p = 1 - \left(\frac{m_p}{\rho_p V} \right) \quad (8)$$

$$\kappa = \frac{\varepsilon_p d^2}{32} \quad (9)$$

式中: m_p 为滤网的重量, kg ; ρ_p 为滤网材质(丙纶)的密度, kg/m^3 ; V 为滤网的体积, m^3 ; d 为滤网的孔径, m 。

滤网可以阻挡尺度较大的杂质粒子, 但尺度较小的杂质粒子可以穿过滤网在电解液的带动下到达阴极表面污染阴极铜。为探究小尺寸杂质粒子对阴极铜的污染程度, 本文使用“稀物质传递”与上述方程求解出的浓度场与流场进行耦合。因为阴极铜中杂质的累积主要是阳极泥夹杂导致的而非电化学反应^[4], 并且阴极铜中银元素的含量较高, 是

铜电解过程中的典型杂质元素, 所以本文以 Ag 粒子为代表模拟其在阴极板表面的分布。假设模拟时间内阳极铜释放的 Ag 均生成细小的 Ag 粒子, 并且均匀分布于滤网与阳极板之间, 初始浓度依据工业阳极铜中 Ag 含量(表 2 中 Ag 含量为 0.04%)及电解时间内阳极溶解情况计算得出(具体计算: 阳极板电解面积 $135 mm \times 120 mm$, 电解 300 min 内阳极铜溶解量 0.82 kg, 其中 Ag 溶出量为 $3.28 \times 10^{-4} kg$, 换算为滤网与阳极板之间的初始浓度为 $0.12 mol/m^3$), 扩散系数由 Stokes-Einstein 方程求解(Ag 粒子直径为 $1.13 \mu m$ ^[7]), 使用对流扩散方程求解 Ag 粒子在阴极板表面的分布规律, 方程式见式(10)。

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + u \cdot \nabla c_i = \nabla \cdot (D_i \nabla c_i) \quad (10)$$

式中: $\frac{\partial c_i}{\partial t}$ 为浓度随时间的变化率, $mol/(m^3 \cdot s)$; D_i 为扩散系数, m^2/s ; ∇c_i 为浓度梯度, mol/m^3 ; u 为流体速度, m/s 。

仿真模型使用的主要参数见表 1。

表 1 仿真模型主要参数

Table 1 Main parameters of simulation model

参数名称	数值
系统温度/K	333.15
总电流密度/($A \cdot m^{-2}$)	93.186
交换电流密度/($A \cdot m^{-2}$)	250
Cu^{2+} 扩散系数/($m^2 \cdot s^{-1}$)	5.2×10^{-10}
滤网孔隙率	0.72
滤网渗透率/ m^2	2.25×10^{-14}
Cu^{2+} 浓度/($mol \cdot m^{-3}$)	630
Ag 粒子初始浓度/($mol \cdot m^{-3}$)	0.12
Ag 粒子扩散系数/($m^2 \cdot s^{-1}$)	4.31×10^{-12}

1.2 电解提取高纯阴极铜的实验研究

本文使用的铜电解实验平台包括: 电解装置、直流电源、温控装置、计量泵、补水装置, 如图 3 所示。其中电解装置由三部分组成, 右侧为加热槽, 中间为电解槽, 左侧为缓冲槽。依据 Zeng 等^[3,8]的研究“下进上出”的循环方式有利于减少漂浮阳极泥对阴极铜的污染, 所以本文采取这种循环方式进行常规电解实验。将电解液在右侧加热槽加热到 $61^\circ C$, 通过计量泵将电解液泵入左侧缓冲槽, 缓冲槽与中间电解槽构成连通器, 多余电解液从电解槽顶端溢出, 最终使电解液以“下进上出”的循环方式流动, 电解装置示意图如图 4 所示。

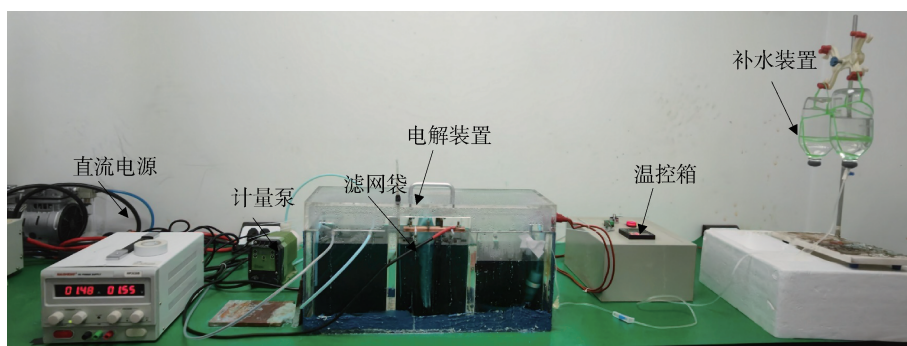


图3 铜电解实验平台

Fig. 3 Copper electrolysis experiment platform

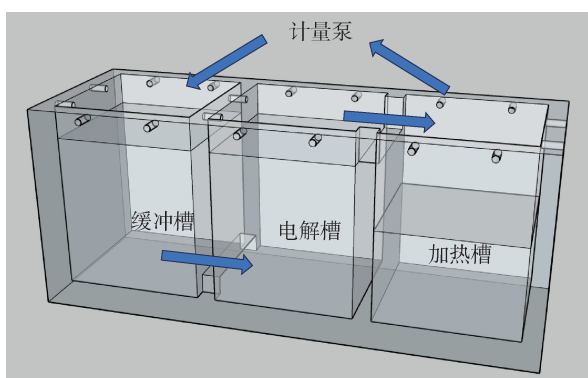


图4 电解装置示意图

Fig. 4 Schematic diagram of the electrolysis device

计量泵的流量设定为 20 L/h, 利用温控装置将温度维持在 60~61℃, 极间距设置为 24 mm。电解实验采用恒流模式由直流电源输出, 电解液为工业硫酸-硫酸铜电解液, 其中 Cu^{2+} 和 SO_4^{2-} 的浓度分别为 48 g/L 和 174 g/L。阳极板采用工业阳极板(使用电感耦合等离子体原子发射光谱法检测工业阳极板杂质元素含量, 结果如表 2 所示), 阴极板为定制尺寸的 316L 不锈钢材质, 阴阳极板厚度均为 5 mm, 电解面积为 135 mm×120 mm。电解实验前, 将 1 μm 孔径的滤网用热熔机封口制作成滤网袋, 将其包裹在阴极板上用以阻挡杂质粒子, 滤网袋实物图如图 5 所示。

本文重点关注杂质元素银, 由 Zeng 等^[7]的实验

表2 工业阳极铜主要元素含量(质量分数)

Table 2 The content of main elements in industrial anode copper(mass fraction) %

元素	Cu	As	Ni	Zn	Fe	Ag	Sb	Pb	Bi
含量	98.46	0.16	0.18	0.000 3	0.000 8	0.04	0.041	0.047	0.012



图5 滤网袋实物图

Fig. 5 Physical picture of the filter mesh bag

可知, 银在电解液中的尺寸约为 1.13 μm , 基于此本文研究了三组不同滤网孔径(滤网孔径分别为 0.1 μm , 1 μm 与 5 μm) 在相同电流密度(93 A/m²) 条件的常规铜电解, 结果表明包裹 0.1 μm 滤网所得阴极铜表面出现大量结瘤, 包裹 1 μm 滤网所得阴极铜表面质量良好, 且纯度达到近似 5 N, 而包裹 5 μm 滤网所得阴极铜的纯度相较于其余两组均大幅下降, 因此本文后续选取 1 μm 孔径的滤网进行实验。由于滤网的存在减弱了 Cu^{2+} 在阴阳极间的传输效率, 容易导致阴极表面发生贫化, 因此将电流密度设置在较低水平(93 A/m²) 进行实验。

2 结果与讨论

2.1 铜电解的有限元模拟

2.1.1 电解槽内 Cu^{2+} 浓度的分布

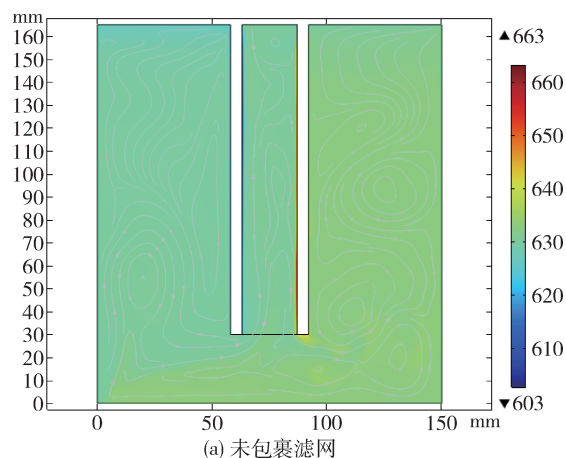
铜电解槽内流场的变化主要由 Cu^{2+} 在阳极附近积聚在阴极附近耗尽所产生的电解液密度梯度驱动(自然对流), 以及随入口处电解液的不流入

(强制对流)而发生改变。而且 Cu^{2+} 在电解液电流密度的传递中起着至关重要的作用, Cu^{2+} 耗尽引发的贫化现象更是施加高电流密度提高产能的阻碍^[8], 因此研究电解槽内 Cu^{2+} 的分布非常关键。

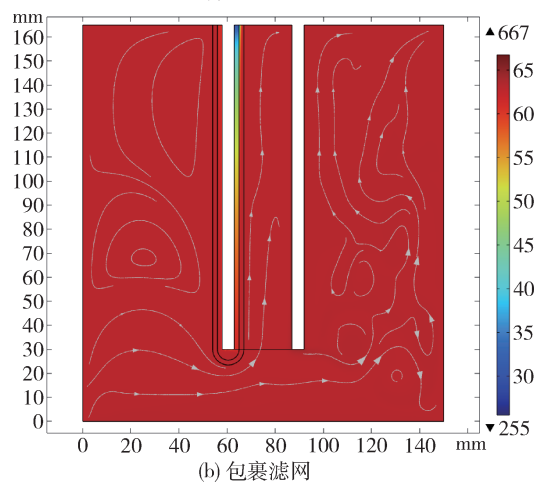
图6是以 93 A/m^2 的电流密度进行常规铜电解实验时, 在阴极板上未包裹滤网(图6(a))和包裹了 $1 \mu\text{m}$ 孔径滤网(图6(b)和(c))的电解槽内 Cu^{2+} 浓度分布数值模拟结果图。由图6(a)可知, 电极表面 Cu^{2+} 浓度的变化最为显著, 阳极表面和阴极表面分别出现了铜的积聚区与耗尽区。随着电解时间的延长, 阳极会释放出大量 Cu^{2+} , 并且随着电解液沿阳极板向下流动, 致使 Cu^{2+} 在槽底形成富集区 (Cu^{2+} 浓度为 632 mol/m^3), 但其浓度提升并不显著, 其余绝大部分区域 Cu^{2+} 的浓度 (630 mol/m^3) 仍与初始浓度相近。这是因为阳极释放出的 Cu^{2+} 绝大部分会受到对流、扩散和电迁移这些因素的综合作用, 最终到达阴极表面补充 Cu^{2+} 的损耗。

由图6(b)可知, 铜的积聚区依然分布在阳极表面, 但是铜的耗尽区不再局限于阴极表面, 而是扩展到滤网与阴极板之间的整个区域, 如图6(c)所示。造成这一结果的原因是滤网的存在大幅减弱了 Cu^{2+} 在阴阳极之间的传输, 导致阳极产生的 Cu^{2+} 无法及时补充到阴极表面附近, 导致耗尽区范围增大。滤网与阴极板之间因为不受强制对流的影响, 在电解液密度梯度的驱动下形成沿阴极板向上沿滤网内侧向下的顺时针循环, 如图6(c)中A点(位于靠近阴极板顶部的区域)与B点(位于靠近阴极板底部的区域)所示。同时, 由图6还可得出, 阴阳极板底部 Cu^{2+} 浓度高于顶部。

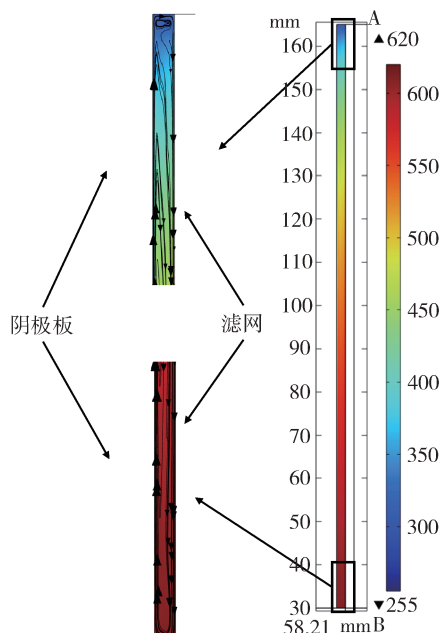
图7为包裹滤网前后电解液电流密度的分布图, 其中图7(a)和(b)分别为未包裹滤网和包裹滤网时的结果。由图7可知, 电解液电流密度在极板底部向电解槽底部弯曲, 在极板较高位置则与极板垂直, 所以极板底部的 Cu^{2+} 浓度较高是电解液电流密度引起 Cu^{2+} 偏移导致的, 其更加确切地验证了图6中的现象, 即阴阳极板底部浓度高于顶部。未包裹滤网时, 阴极板表面电流密度分布均匀为 $54 \sim 63 \text{ A/m}^2$; 包裹滤网后阴极板表面的电流密度分布非常不均匀, 从阴极板顶部到底部呈现逐渐上升的趋势, 由阴极板顶部的 48 A/m^2 上升至底部的 123 A/m^2 , 提升了 156% , 这种分布不均的电流密度易于产生结瘤^[9], 使得阴极铜表面质量下降。



(a) 未包裹滤网



(b) 包裹滤网



(c) 滤网与阴极板之间的浓度分布

图6 电解槽内包裹滤网前后 Cu^{2+} 浓度分布图

Fig. 6 Concentration distribution diagram of copper ions in the electrolytic cell

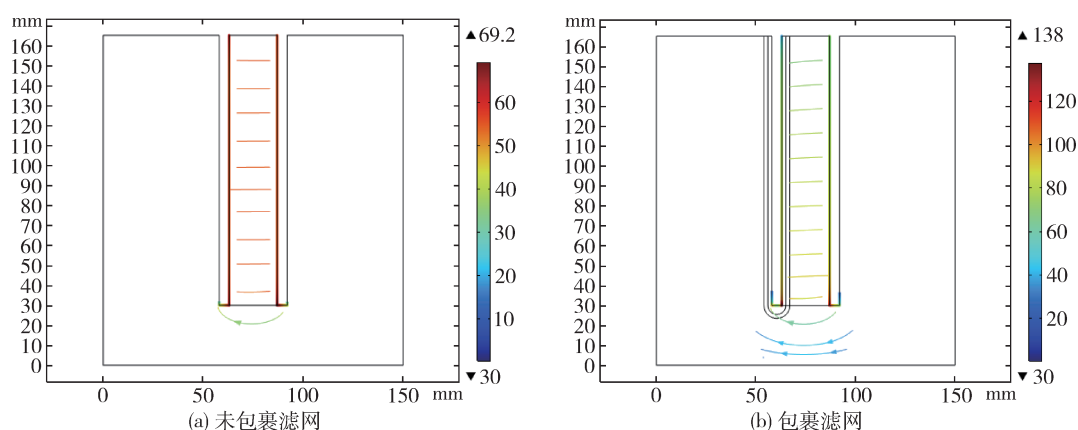
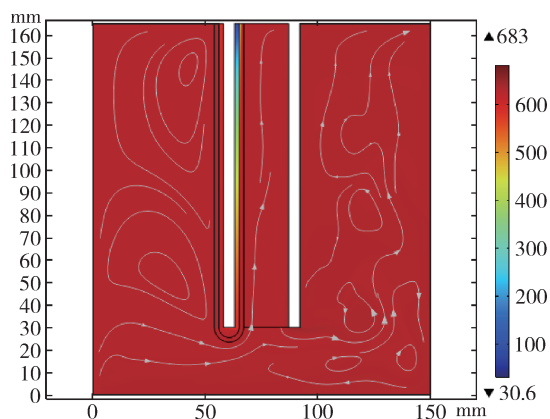


图7 电解槽内包裹滤网前后电解液电流密度分布图

Fig. 7 Current density distribution diagram of the electrolyte in the electrolytic cell

在实际生产中生产效率极为重要,而提升电流密度是提高生产效率最简捷,最有效,最绿色的方式^[10]。所以在保持其他电解参数不变的前提下,将包裹滤网的常规铜电解实验的电流密度提升到 186 A/m^2 ,对电解槽内 Cu^{2+} 浓度分布进行数值模拟,结果如图8所示。对比图6(b)与图8可知,电流密度由 93 A/m^2 提升到 186 A/m^2 时, Cu^{2+} 的分布图发生显著改变。 Cu^{2+} 浓度的最大值由 663 mol/m^3 (图6(b))提高到 682 mol/m^3 ;最小值由 255 mol/m^3 (图6(b))下降到 30.7 mol/m^3 。造成这种现象的原因是电流密度提升后, Cu^{2+} 在阴极板上沉积速率提升,而滤网又减弱了极间传质的效率,使得阴极表面附近的 Cu^{2+} 得不到及时补充,导致 Cu^{2+} 浓度显著下降,致使贫化现象加剧,最终降低阴极铜表面质量^[11]。

图8 电流密度为 186 A/m^2 时电解槽内 Cu^{2+} 浓度分布图Fig. 8 Concentration distribution diagram of copper ions in the electrolytic cell when the current density is 186 A/m^2

2.1.2 杂质粒子在阴极表面的分布

电解液中杂质主要以阳极泥和离子的形式存在,阳极泥以机械夹杂的方式进入阴极铜,比铜更正电性的杂质离子以电化学还原的方式进入阴极铜,两者均会导致阴极铜纯度下降。但Ostanin等发现阴极铜中杂质的累积主要是阳极泥夹杂导致,而非电化学反应^[4],所以本文选定的模拟对象为电解液中典型Ag杂质粒子。

图9为以电流密度为 93 A/m^2 进行常规铜电解实验时阴极板表面Ag粒子的浓度分布数值模拟结果图。由图9可知,Ag粒子的浓度从阴极板底部到阴极板顶部整体呈现下降趋势,最大值出现在阴极板底部,为 $2.84 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^3$,最小值在阴极板顶部,为 $5.87 \times 10^{-9} \text{ mol/m}^3$ 。说明以Ag为代表的杂质粒子受到电解液流动的影响,在阴极板顶部电解液会将杂质粒子带离阴极板表面,最终在阴极板表面形成底部浓度高而顶部浓度低的浓度分布。

2.2 实验室铜电解试验

2.2.1 电流密度对阴极铜表面质量的影响

图10是在阴极板上包裹滤网后在不同电流密度下进行常规电解实验获得的阴极铜实物形貌图,其中图10(a)和(b)对应电流密度分别为 93 A/m^2 和 186 A/m^2 。由图10可得出,采用低电流密度时,阴极铜表面平整致密,没有明显的颗粒;而采用高电流密度时,阴极铜表面产生树枝状结瘤。这是因为电流密度提升后 Cu^{2+} 浓度显著下降,导致阴极铜表面质量降低^[11]。电流密度提升还加快了 Cu^{2+} 的消耗,外层 Cu^{2+} 补充不及时,结瘤趋向于朝着 Cu^{2+} 浓度较高的方向生长,形成树枝状结构^[12],由图8可知阴极

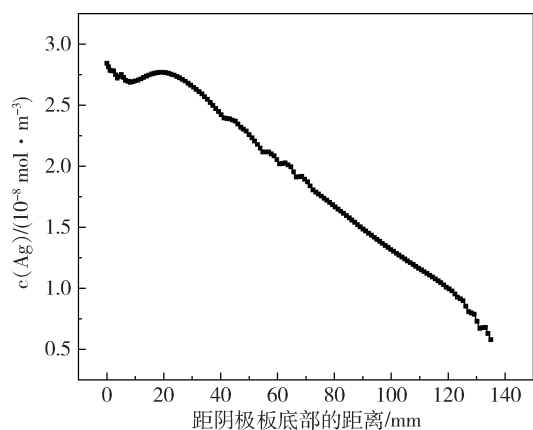


图9 阴极板表面Ag粒子的浓度图

Fig. 9 Concentration map of Ag particles on the surface of the cathode plate

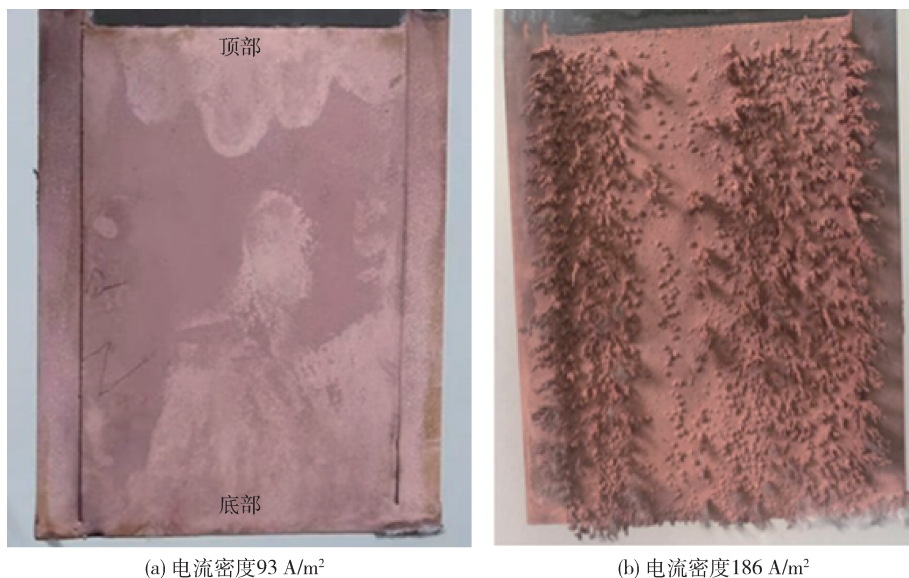
板底部区域的 Cu^{2+} 浓度较高,所以树枝状结瘤顶端朝阴极板底部方向生长。对比图10(a)与图10(b)可以发现,电流密度由 93 A/m^2 提升至 186 A/m^2 时,阴极铜的表面质量明显下降,所以应在较低电流密度条件下使用阴极板包裹滤网的方法。

2.2.2 阴极铜不同区域杂质元素含量的差异

图10(b)对应的阴极铜表面粗糙未达到LH-S-

046辉光放电质谱仪的检测标准(样品厚度 $<3 \text{ mm}$)未进行成分检测。将图10(a)所对应的阴极铜底部区域与顶部区域按照《高纯铜》国标的要求^[14],对其中涉及的38种杂质元素进行检测,将其中含量较高的18种主要杂质元素进行对比,结果如图11所示,其中图11(a)和(b)分别为以含量排序前四种和后十四种杂质元素含量结果图。由图11可知,阴极铜顶部位置除Mo元素以外的绝大多数杂质元素含量(质量分数)均低于底部位置,这一结果与图9所得的模拟结果一致。

根据《高纯铜》国标的要求^[14],将图10(a)顶部区域(电流密度为 93 A/m^2)的38种杂质元素含量与《高纯铜》国标中的HPCu-5 N高纯铜所允许的杂质元素含量上限进行对比,发现除Ag元素以外,其余元素含量均低于HPCu-5 N高纯铜所允许的杂质元素含量上限,纯度为 $99.999\,583\,56\%$,而杂质的总含量为 $4.164\,4 \times 10^{-6}$,低于国标规定的上限(10×10^{-6})。因此在阴极板上包裹 $1 \mu\text{m}$ 孔径的滤网后进行常规铜电解试验,当电流密度控制在 93 A/m^2 时,成功制备出了纯度接近5 N的高纯阴极铜。



(a) 电流密度 93 A/m^2

(b) 电流密度 186 A/m^2

图10 不同电流密度下所得阴极铜形貌实物图^[13]

Fig. 10 Physical diagram of cathode copper^[13]

3 结论及展望

3.1 结论

针对目前高纯铜制备存在的问题,本研究采用

了在阴极板上包裹滤网布阻挡杂质离子的电解方法进行高纯铜制备的探究,通过软件模拟得到电解的适宜工艺参数,并进行了电解试验验证,研究还对阴极铜杂质的形成进行了探讨,得到以下主要

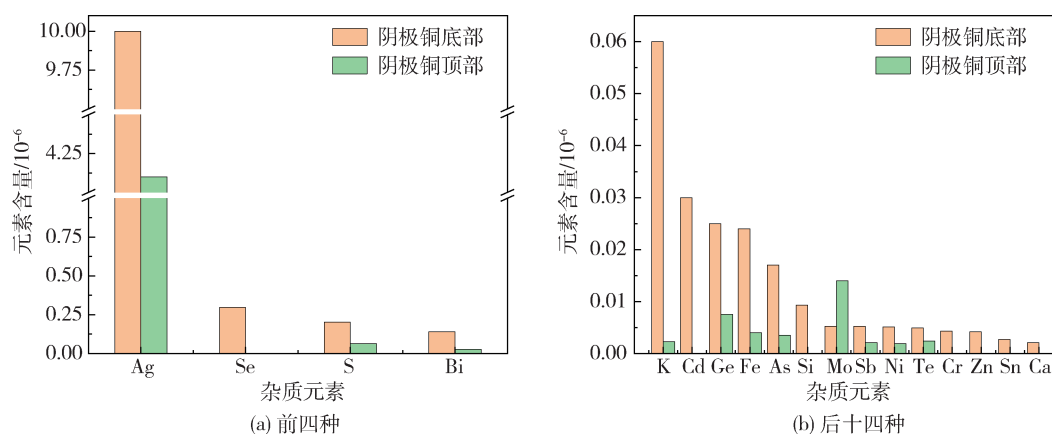


图11 阴极铜顶部与底部区域的主要杂质元素含量对比图

Fig. 11 Comparison chart of the contents of main impurity elements in the top and bottom areas of cathode copper

结论。

1)在阴极板上包裹滤网布的适宜工艺参数为滤网孔径 $1\ \mu\text{m}$ 、电流密度 $93\ \text{A}/\text{m}^2$,此条件下进行常规电解可以大幅提高阴极铜的纯度。

2)模拟结果显示, Cu^{2+} 浓度整体分布较均匀,槽底浓度 ($632\ \text{mol}/\text{m}^3$) 略高于其他区域 ($630\ \text{mol}/\text{m}^3$),与初始浓度相近;滤网布在阻挡杂质离子的同时,对铜离子也有一定的阻挡作用,铜的耗尽区不再局限于阴极表面,而是扩展到滤网与阴极板之间的整个区域;滤网与阴极板之间因为不受强制对流的影响,在电解液密度梯度的驱动下形成沿阴极板向上沿滤网内侧向下的顺时针循环。

3)模拟结果显示,在阴极板上包裹滤网进行常规电解时阴极板表面电流密度差异较大,底部相较于顶部电流密度提升了156%。当电流密度过高 ($186\ \text{A}/\text{m}^2$),电解液的贫化现象会加剧,阴极铜表面出现树枝状结瘤。

4)模拟及验证试验表明,包裹滤网后阴极铜板表面顶部区域的杂质粒子浓度低于底部(Mo元素除外);将所制备阴极板顶部区域的成分结果与《高纯铜》国标对比,只有Ag元素含量高于国标上限,纯度达到99.999 583 56%,杂质总含量($4.164 4 \times 10^{-6}$)低于国标上限(10×10^{-6}),成功制备出纯度接近5 N的高纯阴极铜。

3.2 展望

通过数值模拟结果与常规铜电解精炼实验结果进行对照可以发现,包裹滤网后会使得阴极板表面电流密度分布不均匀从而导致阴极铜表面质量下降。这是因为滤网与阴极板之间电解液由 Cu^{2+} 密

度差驱动的传递效率较低,令阴极板表面反应不均匀,底部的 Cu^{2+} 浓度较高,促进了该处的高电流密度。因此,可尝试采用脉冲电流或周期反向电流电解,利用其瞬态特性改善离子传输并整平沉积表面。此外,亦可研究添加平整剂,使其优先吸附在阴极表面的微观凸起处,形成吸附层以增加局部极化,从而抑制该处的金属沉积速率,获得更为平坦的沉积层。

常规铜电解精炼实验结果表明银元素是最主要的杂质元素,为降低其在阴极铜中的含量可以添加适量的盐酸,其水解后产生氯离子,可以使电解液中可溶的 Ag^+ 迅速生成难溶的氯化银,从而将其从离子形态转化为固体颗粒形态进入阳极泥中或在缓冲槽中加入铜粉,使之发生置换反应将银离子还原为金属银粉从而被去除,以此提高阴极铜的纯度。

[参考文献]

- [1] WANG Y, WAN X Y, HE J J, et al. Chemical composition and microstructure characterization of high purity CuMn alloy for integrated circuit [J]. Materials Science Forum, 2023, 1088: 25-29.
- [2] 杨文明, 王雨, 罗劲松, 等. 硝酸体系电解精炼制备高纯铜试验研究[J]. 湿法冶金, 2024, 43(3): 293-301.
YANG Wenming, WANG Yu, LUO Jingsong, et al. Preparation of high purity copper by electrolysis in nitric acid system [J]. Hydrometallurgy of China, 2024, 43(3): 293-301.
- [3] ZENG W Z, HU H, XIAO R Y, et al. Study of in-situ precipitation of arsenic bearing crystalline particles during the process of copper electrolysis [J]. Hydrometallurgy, 2021, 199: 105546.
- [4] OSTANIN N I, RUDOV V M, DEMIN I P, et al. Statistical

- Analysis of the Distribution of Impurities during Copper Electrorefining [J]. Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2021, 62(5): 501-507.
- [5] OISHI T, YAGUCHI M, TAKAI Y. Hydrometallurgical recovery of high-purity copper cathode from highly impure crude copper [J]. Resources, Conservation & Recycling, 2021, 167.
- [6] WANG D, WANG L P, YU H S, et al. Preparation of high-purity copper through vacuum distillation [J]. Vacuum, 2023, 218.
- [7] ZENG W Z, WERNER J, FREE L M. Experimental studies on impurity particle behavior in electrolyte and the associated distribution on the cathode in the process of copper electrorefining [J]. Hydrometallurgy, 2015, 156: 232-238.
- [8] ZENG W Z, WANG S J, FREE L M. Two-phase flow modeling of copper electrorefining involving impurity particles [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2017, 164(9): E233-E241.
- [9] WERNER J M, ZENG W Z, FREE M L, et al. Modeling and Validation of Local Electrowinning Electrode Current Density Using Two Phase Flow and Nernst-Planck Equations [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2018, 165 (5): E190-E207.
- [10] 李梦阳, 徐亮, 葛涛, 等. 硝酸体系电解精炼制备高纯铜 [J]. 过程工程学报, 2024: 1-9.
- LI Mengyang, XU Liang, GE Tiao, et al. Preparation of high-purity copper by electrolytic refining in nitric acid system [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2024: 1-9.
- [11] 李立清, 安文娟, 刘锦茂, 等. 电镀铜层表面粗糙度的形成机理及影响因素研究 [J]. 材料保护, 2018, 51(4): 89-93.
- LI Liqing, AN Wenjuan, LIU Jinmao, et al. Formation mechanism and influencing factors for surface roughness of copper plating coating [J]. Materials Protection, 2018, 51(4): 89-93.
- [12] 王晓莉. 交直流叠加电流密度对阴极铜的影响 [J]. 表面工程资讯, 2013, 13(5): 15-16.
- WANG Xiaoli. Effect of AC and DC superimposed current density on copper cathodes [J]. Information of Surface Engineering, 2013, 13(5): 15-16.
- [13] LIU J Z, MENG Y, LI C, et al. Research on purity control on high-purity copper by electrorefining [C]//Tenth International Conference on Mechanical Engineering, Materials, and Automation Technology (MMEAT 2024). SPIE, 2024, 13261: 627-631.
- [14] 高纯铜: GB/T 26017—2020[S]. 2020.
- High purity copper: GB/T 26017—2020[S]. 2020.

Preparation of high purity cathode copper by electrolysis process with cathode plate wrapped filter screen

CHEN Zhiwei, MENG Yi, TIE Jun, LI Chun

(School of Mechanical and Materials Engineering, North China University of Technology, Beijing 100144, China)

Abstract: Aiming at the problems of complex process, high cost and difficulty in large-scale production of existing high-purity copper preparation methods (recycled copper smelting process and vacuum distillation process), this paper adopts the method of wrapping filter screen on cathode plates proposed by the research group to prepare high-purity copper. Numerical simulation of the copper electrolytic refining process is carried out using COMSOL Multiphysics software, and verification experiments are conducted based on the simulation results. The simulation results show that after wrapping filter screen cloth on the cathode plate, the overall distribution of Cu^{2+} concentration in the electrolytic cell is relatively uniform, with a slightly higher concentration at the tank bottom; the copper depletion zone is no longer limited to the cathode surface, but extends to the entire area between the filter screen and the cathode plate; the region between the filter screen and the cathode plate is not affected by forced convection, and a clockwise circulation upward along the cathode plate and downward along the inner side of the filter screen is formed driven by the density gradient of the electrolyte; the current density on the cathode plate surface varies greatly, with the current density at the bottom increased by 156% compared with that at the top. Dendritic nodules appear on the surface of electrolytic cathode copper at a current density of 186 A/m^2 , and the appropriate current density is 93 A/m^2 . The verification experiments show that conventional electrolysis under the conditions of $1 \mu\text{m}$ filter screen pore size and 93 A/m^2 current density can significantly improve the purity of cathode copper; the concentration of impurity particles in the top area of the cathode copper plate surface is lower than that in the bottom area (except for Mo element); by comparing the composition results of the top area of the prepared cathode copper plate with the national standard for High-Purity Copper, only the Ag element content is

higher than the upper limit of the national standard, and the purity reaches 99.99958356%. In the future, pulse current or periodic reverse current electrolysis, or the addition of leveling agents can be attempted to obtain a flatter deposition layer; an appropriate amount of hydrochloric acid can be added to the electrolyte in advance to remove Ag, so as to further improve the purity of cathode copper. The research results can provide theoretical and technical references for the large-scale production of high-purity copper.

Key words: high-purity copper; electrolytic refining; cathode plate; filter screen; COMSOL Multiphysics; Cu^{2+} concentration distribution; current density distribution; impurity concentration distribution

面向人工智能赋能的高质量行业数据集建设先行先试联合体名单公布

为贯彻落实党中央、国务院关于人工智能发展的决策部署,加快探索工业数据“采”“集”“用”有效路径,按照《工业和信息化部办公厅关于启动工业数据筑基行动 开展面向人工智能赋能的高质量行业数据集建设先行先试的通知》(工信厅信发函〔2026〕64号)安排,经地方推荐、组织研究,工业和信息化部办公厅于4月9日公布了面向人工智能赋能的高质量行业数据集建设先行先试联合体名单。

该名单包括高质量数据集赋能数智钢铁创新联合体,铝行业工业数据联合体,汽车制造行业数据开发利用联合体,甲醇制烯烃高质量数据集建设联合体,煤机装备全要素数据合作联合体,消费领域终端行业数据合作联合体,人形机器人具身智能工业数据集联合体,汽车制造高质量数据集建设联合体,新材料大数据中心联合体,面向装备、电子、家电行业工业产品设计基础资源库高质量数据集建设联合体,动力装备高质量数据集建设联合体,矿产行业高质量数据集赋能钢铁产业转型升级联合体,四川绵阳中小企业工业数据集建设联合体,宁波工业数据筑基行动创新联合体共14个联合体。

其中,铝行业工业数据联合体由中国铝业集团有限公司(联合牵头)、广西华昇新材料有限公司(联合牵头)、广西百色广投银海铝业有限公司、广西华磊新材料有限公司、吉利百矿集团有限公司、广西南南铝加工有限公司、北京东方国信科技股份有限公司、中铝数为科技有限责任公司、广西广投智能科技有限公司、中南大学、中国工业互联网研究院等单位组成,立足广西铝产业优势,围绕铝行业全生命周期数据治理、融合与应用,系统推进数据资源整合、标准体系建设与智能场景落地,致力于破解行业数据孤岛、标准不一、价值释放不足等共性难题,助力铝工业智能化升级。

新材料大数据中心联合体由北京科技大学(牵头)、苏州国家实验室、中国钢研科技集团、北京数据集团有限公司、阿里云计算有限公司、北京云智涌立科技有限公司、中国铝业集团中铝材料应用研究院、中国建材集团中国建筑材料科学研究总院有限公司、东华大学、上海思朗科技股份有限公司等单位组成,依托高校科研优势,汇聚新材料龙头企业,通过应用人工智能技术,赋能新材料成分设计、工艺优化等,推动新材料研发范式变革。

工业和信息化部表示,推荐单位要加大对先行先试联合体的支持和保障力度,积极推动先行先试取得成效。同时,鼓励各地区因地制宜启动地方工业数据筑基行动,推动本地区高质量行业数据集建设,探索工业数据开发利用模式与路径。工业和信息化部将按季度跟进先行先试实施情况,及时协调资源,解决实际问题,推动经验交流,2026年底开展总结评估。

(资料来源:中国有色金属报)