

重金属

铜电解阳极钝化及漂浮阳极泥控制技术研究进展

孔德颂¹, 罗劲松¹, 王有维¹, 林艳^{2,3}, 孙怡佳⁴, 曾文斌¹

(1. 云南铜业股份有限公司 西南铜业分公司, 云南 昆明 650102;

2. 昆明理工大学 锂离子电池及材料制备技术国家地方联合工程实验室, 云南 昆明 650093;

3. 昆明理工大学 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093;

4. 云南交通职业技术学院, 云南 昆明 650500)

[摘要] 阳极钝化和漂浮阳极泥是影响铜电解精炼稳定生产的主要因素,会造成生产能力的损失、电耗增加、阴极铜质量下降等问题,其形成的主要原因是阳极铜和电解液中含有杂质。目前文献表述中关于阳极钝化的形成机理包括:砷含量对阳极钝化有促进或抑制作用;阳极铜表面生成 CuSO_4 盐膜引起钝化;氧化亚铜与锌粉共同作用引起钝化;氧化亚铜和硫酸铜晶体共同作用引起钝化;杂质 Bi、Ni、Pb、Ag、Se、Te、O 等加快阳极钝化。As、Sb、Bi 等是漂浮阳极泥中含量较高的杂质元素,而 Cu、Pb、Ag 是正常阳极泥含量较高的杂质元素。本文对该领域各研究成果作了分析归纳,全面介绍了铜电解阳极钝化和漂浮阳极泥的形成机理及控制技术研究进展,并提出了稳定铜电解生产和改善阴极铜质量的技术要点。

[关键词] 铜电解;铜阳极泥;阳极钝化;漂浮阳极泥;形成机理;控制技术

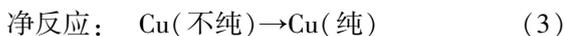
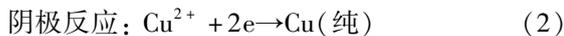
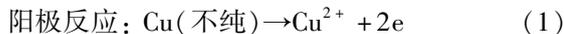
[中图分类号] TF811; TF803.2+7 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2021)01-0001-08
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.01.001

阳极钝化和漂浮阳极泥是影响铜电解精炼稳定生产的主要因素,其会造成生产能力的损失、电耗增加、阴极铜质量下降等问题。为此,国内外冶金工作者对阳极钝化和漂浮阳极泥的产生原理开展了许多研究和探讨,并从阳极铜中杂质的溶出形式、赋存形态,杂质离子在溶液中的赋存状态,以及阳极泥物相和生成原因等方面,分析阳极钝化和漂浮阳极泥的产生机理,探讨相应的防控措施。

1 阳极钝化和漂浮阳极泥问题的根源及影响

铜电解是在有硫酸铜-硫酸溶液的电解槽中用电化学方法电解不纯净的阳极铜,铜离子被传送到

阴极,铜在阴极以一定的纯度富集。主要化学反应见式(1)~(3)。



实际生产中,将火法精炼的铜浇注成阳极板,用纯铜薄片(始极片)或不锈钢板作为阴极,阴、阳极板相间装入电解槽中,用硫酸铜和硫酸的混合水溶液作电解液,在直流电的作用下,阳极上的铜和电位较负的贱金属溶解进入溶液,而比铜正电性的金属、贵金属和某些金属(如 Se、Te)化合物不发生溶解而粘附在阳极上。这些不溶或难溶化合物附着在阳极上易引起阳极钝化,漂浮在电解液中则成为漂浮阳极泥。

阳极钝化和漂浮阳极泥易导致阳极板断耳、电解液铜离子贫化、阴极铜粒子包钉增加、槽电压升高等问题(图1),严重影响阴极铜质量,恶化电解生产

[作者简介] 孔德颂(1978—),男,云南宣威人,高级工程师,云南铜业股份有限公司西南铜业分公司总经理。

[收稿日期] 2020-07-12

[基金项目] 国家自然科学基金青年基金项目(51404120)

中电流效率、电能单耗等各项技术经济指标,造成严

重经济损失。



(a) 铜电解阳极钝化



(b) 漂浮阳极泥包钉

图1 阳极钝化及漂浮阳极泥表象

2 杂质在阳极板中的赋存形态

在铜电解精炼过程中,杂质的电化学行为与杂质在阳极中的赋存形态有直接关系。杂质在阳极板浇铸中的析出相不同,活度不同,从而影响杂质的实际电极电位,改变其在阳极氧化过程中的反应活性。因此对阳极钝化和漂浮阳极泥产生原理进行研究,有必要首先探讨杂质在阳极板中的赋存形态。

现有研究普遍认为杂质 As、Pb、Bi、Sb 在阳极铜中的存在形态有以下几种。以固溶体的形式或复杂氧化夹杂物的形式存在于铜基体中;以单质或金属间化合物的形式夹杂于铜晶界和晶隙上^[1]。Fumin Noguchi^[2]认为,阳极板中的 As 含量小于 6.5% 时,As 以 α 固溶体的形式分布于铜基体中,含量更高时则形成 Cu_3As 等金属间化合物夹杂在铜基体中。野口文男^[3]对 O、Sb 浓度较高(O 0.2%、Sb 3%)的合成阳极进行化学物相分析及显微分析后认为:未均匀固溶的 Sb 会形成 Sb_2O_3 偏析于铜晶粒界面上。野口文男^[3]对含 As、O 的合成阳极进行检测并发现:阳极板中氧 1 367 ppm 和砷 29 164 ppm 的阳极中用 EPMA 进行分析发现有 Cu_3As 析出,说明在有氧条件下,即便 As 含量不高,也能与 Cu 形成 Cu_3As 金属间化合物^[3]。由此说明,O 含量一定程度上影响着 As、Sb 在阳极铜中存在形态,工业化生产的阳极铜中 As、Sb 的含量一般低于大量形成金属间化合物的含量,因此在于铜基体中,As、Sb 这两种杂质大部分以 α 固溶体形式存。

Fumin Noguchi^[4-5]研究了 Bi、Sb 在阳极铜中的存在形态,得出以下结论:Bi 在铜中溶解度极小,几乎不形成固溶体,易以单质金属形态存在于铜晶界

和晶隙上;阳极铜中 Sb 含量小于 4.7% 时,将以 α 固溶体形式存在于阳极铜中。Tadahise^[6]认为 Pb 在铜中溶解度也不大,在铜晶界上以单质金属形式存在。所以 Pb、Bi 这两种元素在铜阳极中以单质金属存在的可能性较大。

除此之外,As、Sb、Bi、Pb 等杂质的氧化物还伴随浇铸过程中 Cu_2O 析出而形成 Cu-Bi-As、Cu-Pb-As-Bi、Cu-Pb-As-Sb-Bi 等复杂氧化物存在于铜基体的晶界处^[7]。同时,阳极板中杂质成分复杂,在浇铸过程中不同的冷却梯度将决定阳极板中杂质的析出相,从而影响杂质在阳极溶解过程中的电化学行为。

采用 FactSage 热力学计算软件的 FScopp-铜合金数据库模块对含砷 0.20%、锑 0.10%、铋 0.03%、铅 0.07% 和铜 99.60% 的铜阳极进行非平衡凝固过程计算,计算结果表明:当冷却步长为 50 °C 时,在 558.47 ~ 271.01 °C 温度范围内出现 Cu_3As 析出相;当冷却步长为 5 °C 时,在 550.10 ~ 181.84 °C 温度范围内出现 Cu_3As 析出相。此外,根据非平衡凝固过程的热力学计算结果,不同冷却制度下铜合金凝固时所得到的析出相具有不同的杂质组成和物相,这将显著影响各杂质的实际电极电位,造成杂质在阳极溶解过程中的电化学行为差异。

Ashour Owais 等^[8]对阳极铜进行了热处理,研究发现,经淬火处理的阳极板比未经处理的阳极板具有更佳的阳极溶解速度,发生阳极钝化的时间也更晚。经淬火处理后的阳极板进行电解精炼时电能单耗为 0.329 kW·h/kg,未经热处理的阳极板电能单耗为 0.491 kW·h/kg。

阳极中杂质析出相不同对后续电解精炼过程和

金属电化学行为均产生影响,但现有研究对此课题还未深入探讨。

3 阳极钝化机理

在铜电解精炼过程中,阳极钝化是由于阳极板界面上形成不溶性的氧化薄膜,阻止阳极铜继续发生电化学溶解的现象,通常表现为槽电压急剧升高,阳极板发生析氧反应,阳极板溶解不匀、穿孔,残极表面亮净、很少或无阳极泥附着,阳极泥色红含铜高,有时阳极板还会出现断角现象^[9]。同时,发生阳极钝化时,电解液中 Cu^{2+} 扩散受阻,阴极附近 Cu^{2+} 浓度下降,产生 Cu^{2+} 贫化,杂质与铜共沉淀于阴极,析出的铜结构不致密,酥而脆,化学品位下降,严重影响阴极铜质量^[10]。从阳极钝化的成相膜理论可知,阳极钝化的形成是由杂质、硫酸铜和氧化铜共同作用造成的,形成的不溶性钝化膜主要有三类:第一类由于电解过程浓差极化引起的硫酸铜结晶吸附于阳极板面上,致使阳极钝化;第二类是电化学过程阳极杂质形成的主要成分为不溶性盐类、较铜正电性的金属和不溶性氧化物的薄膜,阻止了电解液与阳极接触,使阳极发生钝化;第三类是电解过程中沉降性能不好的阳极泥吸附在阳极板面上,造成钝化现象^[11]。

目前,学术界对于铜电解阳极钝化的形成机理众说纷纭,主要有以下几种观点。

3.1 砷是影响阳极钝化的重要因素

部分学者认为,阳极板或电解液中砷含量升高是造成阳极钝化的主要原因。

Fumio Noguchi 等^[2]研究认为,在溶解氧浓度较低(0.000 17%)或不含溶解氧的电解液中,并且阳极板含砷很高(2.9%)时,造成钝化的主要原因是阳极板表面上形成了 Cu_3As 粘附层。易克俊^[12]研究认为,阳极板含砷过高易造成“钝化”,砷离子浓度高会使电解液出现铜离子贫化,同时导致其他杂质浓度增大。陈维东^[7]研究认为,当阳极中含氧量升高时,杂质 As 使阳极钝化的趋势增大。

一部分学者的研究结果却显示,高砷阳极板会有抑制钝化的作用。Hiskey 等^[16]用双层钝化模型来解释第五主族和氧对铜阳极的影响,认为悬浮杂质因有阻碍扩散的作用,会在阳极和电解液之间生成离子浓度和电解质中离子浓度完全不同的牢固边界层,pH 值升高,有利于氧化亚铜的形成,促进阳极

钝化,而砷是唯一抑制钝化的杂质,因为氧化砷的溶解会产生酸,从而抑制氧化亚铜的生成。梅津良元等^[13]研究了阳极中杂质电位对阳极钝化的影响规律,认为当阳极泥中的砷以 $\beta\text{-Cu}_3\text{As}$ 、锑以 Sb_2O_3 的形态存在时,阳极电位会上升,而 Bi 元素对阳极电位表象不明显。

V Baltazar 等^[14]对铜电解过程中的 As、Bi、Sb 等行为进行研究,得出如下结论:电解液中 $\text{As/Sb} > 2$ 时,阳极不发生钝化的电流密度范围为 $210 \sim 370 \text{ A/m}^2$;电解液 $\text{As/Sb} < 2$ 时,电流密度大于 370 A/m^2 时,阳极会发生钝化。这是因为阳极板溶解进入电解液的亚砷酸根离子较少,在 Cu^+ 的催化作用下, Sb^{3+} 氧化成 Sb^{5+} ,在电解液|阳极界面氧化的 Sb 形成一层胶状薄膜粘附于阳极表面上,阻止 Cu^{2+} 的扩散,从而产生钝化。

Moats & Hiskey 指出,CP 实验中增加工业铜阳极中砷的量,能有效抑制钝化。含砷高的铜阳极,随着银含量的升高,钝化趋势下降;升高铜阳极中砷含量($>0.12\%$),砷与添加剂会有协同作用,将延长钝化时间^[15-16]。

3.2 CuSO_4 盐膜引起钝化

铜电解槽内电解液温度较低且循环不均匀时, CuSO_4 溶液易达到饱和析出硫酸铜晶体薄膜层;当槽内电流分布不均时,易在局部电极表面上急剧生成 Cu^{2+} ,产生浓差极化,从而加速硫酸铜结晶生成。硫酸铜盐膜的形成使阳极扩散层内 Cu^{2+} 和 H_2SO_4 的浓度升高,电解液黏度增大,使得 Cu^{2+} 向外层电解液扩散变难^[17]。为确保扩散层的电中性,电解过程的 H^+ 向槽内溶液扩散,从而使扩散层内局部区域 PH 值升高,增加了铜氧化物生成几率,而生成的 Cu_2O 和 CuO 又溶解于硫酸中,在阳极表面上生成硫酸铜盐膜。使 Cu_2O 、 NiO 、 CuCl 等共同沉积在阳极上,加之硫酸铜盐膜粘附有阳极泥,增加了硫酸铜盐膜的厚度和致密性,进一步阻止阳极表面 Cu^{2+} 的外扩散,引起非导电性的硫酸铜晶体在阳极表面上析出倾向增大。当有连续而致密的硫酸铜盐膜形成时,就发生钝化。

3.3 氧化亚铜引起钝化

黄太祥等^[19]认为阳极板浇铸过程发生二次吸氧,生成氧化亚铜。在电解初期,氧化亚铜与稀硫酸反应析出铜粉,铜粉像海绵一样粘附在阳极板表面,与阳极板内的氧化亚铜相互作用,使阳极电位升高,

造成阳极钝化。

3.4 氧化亚铜和硫酸铜晶体共同引起钝化

当 Cu^{2+} 的浓度超过 CuSO_4 的饱和浓度时,局部阳极表面就会有硫酸铜晶体析出。这使得阳极的活性溶解区域减少,造成部分钝化,导致非钝化区电流密度增大、电极电位正移。当电极电位超过 Cu_2O 的生成电位时,就发生反应生成 Cu_2O 。反应生成的 Cu_2O 膜很薄,是一种紧密、有黏性且连续的薄膜,这种膜能直接引起电极电位的突然升高。因此,这种钝化可认为是 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 Cu_2O 共同作用的结果^[19]。Garneau 等采用 X 射线光谱和扫描电子显微镜对恒电势和循环伏安法多圈扫描下阳极形成的氧化膜层进行分析,认为钝化膜很可能是五水硫酸铜,同时,也检测出氧化亚铜的存在^[15]。

3.5 阳极中杂质含量是造成阳极钝化的关键

在正常的工业电解精炼操作条件下,纯铜不会发生钝化。因此,发生钝化的原因主要是阳极和电解液中含有杂质。除 As 外, Sb、Bi、Ni、Pb、Ag、Se、Te、氧等其他杂质也是造成阳极钝化的原因^[20]。Abe 等^[21] 研究认为,当 Ni、O 或者银的含量在阳极板中占比高时,更容易发生钝化现象。Michael Moats 等^[22] 用 CP 法对 44 块工业铜阳极进行了研究,指出 Se、Te、Ag、Pb、Ni 会加速钝化发生,阳极的钝化会随着氧含量的升高而加重。董博等^[24] 研究认为, Ni、Bi 和 Ag 离子在电解过程会生成相应硫酸盐,这些沉淀物吸附在阳极表面造成阳极与电解液隔绝,产生阳极钝化现象。Noguchi 等^[24] 研究发现随着电解液中锑、砷、铋和溶解氧量的增加,钝化时间会减少。

氧含量高容易使 NiO、镍云母的比率增大,阳极泥率增加,影响铜的直收率和镍的回收率,同时会在阳极表面形成不宜脱落的化合物薄膜,引起阳极电位升高,槽电压增大,严重时造成阳极钝化。因此,含氧量高,使生成 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的速率加快^[25]。Abe 等^[21] 研究得出增加阳极板中镍含量会使钝化加剧。郭辉德等^[26]、黄文来等^[27] 认为,阳极板中镍的存在形态和阳极中氧含量有关,当含氧量高时,镍主要以 NiO 形态存在,当铜液中含 As、Sb 时,易生成难溶的镍云母,形成薄膜附着在阳极表面,造成阳极钝化。G. Jarjoura 等^[28-29] 采用循环伏安法测定了镍含量为 0~10% 的铜阳极的行为,发现多孔 Cu_2

O/ CuO 层与 $\text{NiSO}_4 \cdot \text{mH}_2\text{O}$ 一起在 CuO 表面形成。

4 阳极钝化的影响因素及控制措施

1) 铜离子浓度影响。电解液中 Cu^{2+} 与 Cu^+ 平衡关系为 $2\text{Cu}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$, 55℃ 时,平衡常数 $K = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+]^2 = 7.3 \times 10^4$ 。由此可见, $[\text{Cu}^{2+}]$ 变大,则会因电解槽内电解液循环不充分导致平衡常数发生改变,而造成歧化反应;另外, $[\text{Cu}^+]$ 增加,还会使生成的铜粉增多,并覆盖于阳极表面引起钝化加剧^[30]。

2) 硫酸浓度影响。硫酸铜溶解度随 H_2SO_4 浓度增加而降低,电解液中 H_2SO_4 浓度越高,阳极附近就越易达到 Cu^{2+} 饱和浓度,当阳极板附近 Cu^{2+} 饱和浓度与电解液本身的 Cu^{2+} 浓度差 ΔC 变小时,即便电流密度较小也会引起钝化现象。最大 Cu^{2+} 浓度随 H_2SO_4 浓度增加而下降,随温度升高而上升,随电流密度升高而降低,因此,适当降低 H_2SO_4 浓度有助于抑制阳极钝化。

3) 电解液循环速度影响。浓差极化钝化产生的主要原因是 Cu^{2+} 扩散缓慢。在电解过程中,电解液纵向和横向的硫酸铜的浓度差随电流密度的增加而增大,因此增加电解液的流量是提高 Cu^{2+} 扩散速度、降低极化值,从而降低浓差极化的关键措施之一。

4) 添加剂 Cl^- 影响。氯离子具有去极化作用,在铜电解过程中,对 Pb、Bi 等杂质过高引起的阳极钝化产生活化作用,可有效抑制钝化的发生; Cl^- 与阳极溶解的 Ag^+ 生成难溶的 AgCl , 促进银沉淀进入阳极泥; Cl^- 与 Cu^+ 形成 CuCl 胶体,对漂浮阳极泥具有共沉淀作用,可减少阴极污染,但由于 CuCl 溶解度很小,包裹在阳极表面,使阳极的活性表面积减小,从而导致钝化发生。因此电解过程在保证 Ag 回收的情况下,要根据阳极所含杂质的特点,选择合适的盐酸添加量。

5) 电解液温度影响。临界钝化电流密度、临界极限溶解电流密度或钝化持续电流密度的数值随着电解液温度升高而增大,尤其是当温度从 68℃ 升高到 71℃ 时,临界钝化电流密度和钝化持续电流密度上升的幅度都较大。电解过程中,随着 Cu^{2+} 浓度和硫酸含量的降低,以及温度的升高,阳极钝化的趋势将减弱^[31]。

6) 阳极板浇铸制度影响。浇铸过程中的冷却

梯度对于杂质在阳极板中的析出相分布有重要影响。一方面,不同冷却温度梯度下获得的阳极铜中杂质析出相将有所不同,从而影响杂质的电化学反应行为,如当温度梯度控制不当时,砷将形成 Cu_3As 相,促使阳极钝化的发生。另一方面,冷却梯度不同,将影响阳极板上铜晶粒的形核和长大过程,造成铜晶粒和晶界特征分布有所差异,从而影响铜的阳极氧化溶解行为,因此控制合适的阳极板浇铸制度,将有利于调控铜和杂质在阳极中的析出相及成分分布,从而有利于阳极泥的物相调控^[32]。

5 漂浮阳极泥形成机理及控制措施

传统研究认为,铜电解过程中所产生的阳极泥主要是由阳极铜中的较铜正电性的金属、不溶于电解液的氧化物以及一些先进入电解液又发生水解的金属杂质的不溶性盐类组成,通常含有 Ag 、 Au 、 Te 、 As 、 Sb 、 Ni 、 Bi 、 S 、 Cu 、 Pb 、 Se 、 Sn 、 Fe 、 SiO_2 、 Al_2O_3 等,可能还有铂族金属和稀有元素^[33-34]。这些不溶或难溶化合物沉淀附着在阳极上引起阳极钝化,或沉积到电解槽底部形成阳极泥,或者漂浮在电解液中形成漂浮阳极泥。

5.1 漂浮阳极泥成分及形成机理

李雪娇等开展了铜阳极泥的工艺矿物学研究,结果表明 As 、 Sb 、 Bi 等是漂浮阳极泥中含量较高的杂质元素,而 Cu 、 Pb 、 Ag 是正常阳极泥含量较高的杂质元素^[35]。

杂质在铜阳极中的含量和赋存形态不仅影响着阳极钝化的发生,且对阳极泥的物相组成和阴极铜沉积形貌也存在着较大影响。一般认为, As 、 Pb 、 Bi 、 Sb 等杂质在电解过程中也会部分溶解进入电解液,其溶出形式与该杂质在阳极板中赋存状态、电解液性质以及阳极铜氧含量等因素有关^[36]。杨洪光等则认为,砷与铜的电势电位相近,铜电解过程中砷与铜会一起溶解,甚至优先溶解,以 As^{3+} 形式进入电解液,分别以 AsO_3^{3-} 和 AsO_4^{3-} 等形式存在^[37]。曹应科^[38]认为砷可能与锑在电解液中形成 BiAsO_4 、 SbAsO_4 等多种不同价态的化合物,而产生所谓的漂浮阳极泥。由此形成的漂浮阳极泥不仅溶解度小而且比重较轻,在电解液中处于悬浮状态,极易附着于阴极铜上,影响铜的电沉积成核过程,降低阴极铜质量。阳极板中的 Sb 、 As 以 α 固溶体形式存在时,则以 Sb^{3+} 、 As^{3+} 离子的形式溶解进入电解液,然后水

解反应生成 SbO_3^- 和 AsO_3^- 。铋也是以 Bi^{3+} 离子形式溶解进入电解液,随即发生水解产生 BiO_3^- ,金属状态的铅以 Pb^{2+} 离子溶出,在电解过程中迅速生成 PbSO_4 。T. T. Chen 等^[39]研究得出,如果阳极板中 Sb 、 Bi 、 As 以复杂氧化物形态存在,一般不溶解进入电解液,络合形成阳极泥沉降于槽底。而暴露在电解液以复杂氧化物中形式存在的 Pb 也会溶解形成 PbSO_4 滞留于原 Pb 晶粒存在的部位。Do-Hyung Kim^[40]研究发现,当电解液中含砷高时, As 与铜离子会在阴极上共析出 Cu_3As 。砷浓度越高,电解液密度增大、阳极泥越难沉降,更容易发生漂浮阳极泥,从而影响阴极铜质量。而且,电解液电阻、槽电压随着电解液 As 浓度越大而增大,恶化阴极铜优质品率、电耗、残极率等指标^[12]。也有学者认为,当有 As^{3+} 、 As^{5+} 、 Sb^3 、 Sb^{5+} 共同存在时,砷、锑结合才会形成溶解度很小的化合物 SbAsO_4 和 AsSbO_4 。不同价态的砷、锑、铋形成的 SbAsO_4 、 BiAsO_4 等化合物,其溶度积估算为 $S_{\text{SbAsO}_4} = 1.8 \text{ g/L}$ 、 $S_{\text{BiAsO}_4} = 0.8 \text{ g/L}$,由于 SbAsO_4 、 BiAsO_4 溶解度很小,只有阳极板中 As 、 Bi 、 Sb 以固溶体或金属形式存在时,电解过程才会溶解而造成溶液中 As 、 Bi 、 Sb 的增加。当 As 、 Bi 、 Sb 以三价离子溶出后,以不同价数的络阴离子的形式存在于电解液中,而如果杂质能生成溶解度小的不同价态复合的化合物,则可能从溶液中沉淀出来。鲁道荣^[41]研究认为,溶解进入电解液的杂质砷、锑、铋、镍、铁、锌离子,虽不改变铜沉积反应机理,但使极限电流密度降低,铜沉积反应的交换电流密度减小,伏安峰电流密度减弱,峰电势负移,对阴极铜沉积反应起明显的极化作用。

5.2 漂浮阳极泥的控制措施

虽然杂质对电解过程有诸多负面影响,然而也有研究表明,砷离子的存在对于电解液有自净化作用。郑明臻^[42]认为,阳极板中有适当含量的砷不仅可以降低铋和锑的影响,还能提高阴极铜的质量。普遍研究都认为,当阳极板中 $\text{As}/(\text{Sb} + \text{Bi})$ 的摩尔比 > 2 时,砷对电解有正向作用,可以降低漂浮阳极泥和阳极钝化发生的几率,并且对电解液中 Bi 和 Sb 的浓度控制也有益。而砷含量较高的阳极板 ($> 300 \times 10^{-6} \%$) 产生的阳极泥薄而多孔,层或膜呈粒状且看起来裂纹较多^[43]。此种形态阳极泥容易从阳极板表面冲洗脱落。增加阳极板中砷含量可降低阳极泥的粘附力。砷含量较低的阳极板电解过程产

生的阳极泥表面致密、光滑,此种阳极泥粘附力较强,不易脱落。这说明不同的砷含量会显著影响铜阳极泥的物相组成。郑雅杰等^[45]研究发现,利用 SO_2 还原电解液中的砷,还原率达到92%时,As、Cu、Bi、Sb脱除率分别达到83.9%、87.1%、84.7%、21%;砷、锑的价态对于铜电解液脱除杂质Sb、Bi有重要影响,当五价As被还原为三价As时,将有利于As、Sb、Bi的共沉淀反应。肖发新等^[46]研究铜电解液脱除砷、锑、铋杂质时形成的沉淀渣化学成分主要为砷、锑、铋和氧,主要特征官能团为As-O-As、As-O-Sb、Sb-O-Bi、Sb-O-Sb、Bi-O-Bi;XRD和电子衍射检测结果表明,沉淀渣由 AsSbO_4 、 BiSbO_4 和 Bi_3SbO_7 组成。

本课题组结合XRF和电子探针技术对云铜生产过程中产生的漂浮阳极泥和铜阳极板上新鲜阳极泥的物相进行跟踪分析,发现由于阳极过电位的存在,包括Ag、Te等正电性元素在内的杂质均会溶解,然后在阳极界面发生交互效应形成二次沉淀。当阳极泥中砷主要以五价形态、铅主要以四价形态存在时,银将与碲和硒形成核壳结构,包裹在砷、锑、铋、铅复合氧化物的外面,形成银碲金属间化合物包裹的大颗粒阳极泥,促进阳极泥的快速沉降。同时由于银碲金属间化合物电极电位较正,不易溶于电解液中,可避免阳极泥颗粒内部As、Sb、Pb等杂质的再次溶解,降低电解液中杂质的含量。这之前所认为Ag、Te等正电性杂质在电解过程中不会在阳极溶解而直接进入阳极泥的观点有所不同。根据铜阳极泥的系统分析研究,认为As、Sb、Bi、Pb、O等多元杂质的界面协同作用对于溶解后的Ag、Te等正电性杂质离子的二次沉淀具有重要作用,调控阳极界面上杂质的电化学行为及多元杂质的交互作用,可实现阳极泥物相调控,生成大粒径分布、易沉降的核壳结构阳极泥,抑制漂浮阳极泥的发生。

生产实践表明,阳极钝化和漂浮阳极泥的产生是相互伴生的,因此,控制漂浮阳极泥的产生其实就是控制阳极钝化的发生,阳极板浇铸段可以通过控制还原过程中阳极铜中的氧、控制铜水浇铸过程中的二次吸氧、合理控制出铜温度以及做好溜槽保温(用盖板)等措施来降低阳极铜中含氧量,也可通过控制冷却水温度、优化浇铸过程中温度梯度等措施实现阳极板物相调控。在电解精炼段通过控制优化铜离子浓度、硫酸浓度、电解液循环速度、添加剂

Cl^- 、电解液温度等工艺因素提高漂浮阳极泥的沉降。

6 结 语

阳极钝化和漂浮阳极泥控制一直是铜电解生产亟待解决的难题,由于铜电解过程杂质种类多、成分复杂,阳极钝化和漂浮阳极泥的发生随阳极铜成分、浇铸制度、电解工艺参数而具有不同的机理。对于整个电解精炼过程而言,阳极泥物相调控是关键,阳极泥控制好,阴极铜质量就好。杂质在铜阳极中的含量及其析出相不仅影响着阳极钝化的发生,且对阳极泥的物相组成和阴极铜沉积形貌也存在着较大影响。控制阳极板成分、浇铸冷却制度并采取适当的热处理工艺,可以调控阳极铜杂质含量及其析出相,同时优化电解温度、电解液成分、添加剂及电解液循环方法,将有望改善多元杂质在阳极界面的电化学反应及物相调控,促进生成大粒径分布、易沉降的核壳结构阳极泥,抑制漂浮阳极泥和阳极钝化的发生。

[参考文献]

- [1] Chen T T, Dutrisal J E. The mineralogy of copper electrefining [J]. J. O. M, 1990, 106: 39-43.
- [2] NOGUCHI Fumio, NAKAMURA Takashi, UEDA Yasuaki, et al. Behavior of impurities in anode during copper electrefining: effect of arsenic and oxygen [J]. Journal of Mining and Metallurgical, 1987, 104(1197): 805-811.
- [3] 野口文男. 阳极中的杂质在电解精炼中的行为-阳极中的Sb、As、O的影响[J]. 日本矿业会志, 1988: 11.
- [4] NOGUCHI Fumio, NAKAMURA Takashi, UEDA Yasuaki, et al. Behavior of impurities in anode during copper electrefining: effect of bismuth and oxygen [J]. Metallurgical Review of MIJ, 1990, 17(2): 93-106.
- [5] NOGUCHI Fumio, NAKAMURA Takashi, UEDA Yasuaki, et al. Behavior of impurities in anode during copper electrefining: effect of antimony arsenic and oxygen [J]. Journal of Mining and Metallurgical, 1988, 104(1209): 902-908.
- [6] Tadahise. Effect of impurities on the copper anode potential I: effect of sulfur, lead and oxygen [J]. Journal of Mining and Metallurgical, 1959, 175(858): 1113-1121.
- [7] 陈维东. 铜电解精炼中阳极杂质的行为[J]. 有色冶炼, 1993, 22(4): 54-60.
- [8] OWAIS Ashour, GEPREEL Mohamed Abdel Hady, AHMED Essam. Effect of thermal treatment of copper anodes on electrefining process [J]. Hydrometallurgy, 2015, 152: 55-60.
- [9] 李卫龙, 李桂琼, 刘长荣. 铜电解过程阳极钝化的处理[J]. 江苏冶金, 1989(1): 48-50.

- [10] 黄文来,朱锦明. 铜电解精炼过程中的阳极钝化[J]. 安徽冶金, 2002(4): 51-52.
- [11] 蒋传辉. 铜电解精炼的阳极钝化及克服措施[J]. 江西冶金, 1996(4): 19-22, 25.
- [12] 易克俊. 砷在铜冶炼过程的分布及其控制[J]. 湖南有色金属, 2001(S1): 1-2, 16.
- [13] 梅津良元等. Effect of impurities on the copper anode potential-effect of arsenic antimony bismuth and tin[J]. 日本矿业会志, 1961, 77: 882
- [14] 郑金旺. 铜电解精炼时砷、锑、铋的分配行为及其应用研究[D]. 长沙:中南大学,2005.
- [15] 郑军涛,申殿邦. 电解铜过程中阳极钝化的研究[J]. 世界有色金属, 2011(1): 44-48.
- [16] Michael S Moats, HISKEY J Brent. The role of electrolyte additives on passivation behaviour during copper electrorefining[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2000, 39(3): 297-306.
- [17] 秦毅红,唐安平. 铜阳极钝化机理及其影响因素[J]. 湖南有色金属, 2001(1): 21-24.
- [18] 黄太祥,华宏全. 铜阳极板中的氧对电解生产的影响[J]. 中国有色冶金, 2007, 36(5): 49-51.
- [19] Jin S, Djellab H, Ghali E. Effect of some amino acid chelating agents on the passivation of copper anodes in copper sulfate/sulfuric acid electrolyte[J]. Hydrometallurgy, 1990, 24(1): 53-65.
- [20] MARKOVIĆ R, FRIEDRICH B, STAJIĆ-TROŠIĆ J, et al. Behaviour of non-standard composition copper bearing anodes from the copper refining process [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 182(1-3): 55-63.
- [21] ABE S, BURROWS B W, ETTEL V A. Anode passivation in copper refining[J]. The Canadian Journal of Metallurgy and Materials Science, 1980, 19(3): 289-296.
- [22] MOATS Michael, HISKEY J Brent. The effect of anode composition on passivation of commercial copper electrorefining anodes [C]//TMS Fall Extraction and Processing Division; Sohn International Symposium, 2006, 6: 507-518.
- [23] 董博,刘宇锋,柯新安,等. 浅谈铜电解精炼中阳极钝化[C]//第三届中国铜工业科学技术发展大会, 2017: 76-78.
- [24] 冯长生. 铜电解精炼中阳极钝化的矿物学研究[J]. 有色冶炼, 1994, 23(5): 43-53.
- [25] NOGUCHI F, NAKAMURA T, UEDA Y. Behavior of anode impurities in copper electrorefining: effect of bismuth and oxygen in anode[J]. Metall. Rev. MMIJ, 1990, 7(2): 93-107.
- [26] 郭辉德,苗安业,赵银英. 降低铜阳极板镍含量的对策探讨[J]. 冶金丛刊, 2015(1): 15-17.
- [27] 黄文来,朱锦明. 铜电解精炼过程中的阳极钝化[J]. 安徽冶金, 2002(4): 51-52.
- [28] JARJOURA G, KIPOUROS G J. Electrochemical studies on the effect of nickel on coppersulphate solutin[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2006, 45(3): 283-294.
- [29] Jarjoura G, Kipouros G J. Effect of nickel on copper anode passivation in a copper sulfate solution by electrochemical impedance spectroscopy[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2006, 36(6): 691-701.
- [30] 蒋传辉. 铜电解精炼的阳极钝化及克服措施[J]. 江西冶金, 1996(4): 19-22, 25.
- [31] 周邦娜. 关于铜电解精炼的阳极钝化过程[J]. 上海金属·有色分册, 1981(3): 4-15.
- [32] 黄文来,朱锦明. 铜电解精炼过程中的阳极钝化[J]. 安徽冶金, 2002(4): 51-52.
- [33] 王吉坤,张博亚. 铜阳极泥现代综合利用技术[M]. 北京:冶金工业出版社, 2008: 11-12.
- [34] 洪波. 漂浮阳极泥富集金银及回收锑铋工艺研究[D]. 长沙:中南大学,2010.
- [35] 李雪娇,杨洪英,佟琳琳,等. 铜阳极泥的工艺矿物学[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2013(34): 560-563.
- [36] 郑金旺. 铜电解精炼时砷、锑、铋的分配行为及其应用研究[D]. 长沙:中南大学, 2005.
- [37] 杨洪光. 低砷高锑阳极的铜电解生产[J]. 广州化工, 2012, 40(10): 156-157.
- [38] 曹应科. 高砷锑粗铜电解沉积物的表面质量控制[J]. 湖南有色金属, 2005(4): 14-16, 54.
- [39] CHEN T T, DUTRIZAC J E. A mineralogical study of the department and reaction of sliver during copper electrorefining [J]. Metallurgical Transactions B, 1989, 20B: 345-361.
- [40] KIM Do-Hyung, KIM Yong-Hwan, CHUNG Won-Sub. The effect of arsenic on copper electrodeposition in copper-sulfate solutions in copper-electrorefining [J]. J. Kor. Inst. Surf. Eng, 2009, 42(3): 103-108.
- [41] 鲁道荣,李学良,林建新. 砷铋对阴极铜沉积过程的影响[J]. 应用化学, 1998(2): 59-62.
- [42] 郑明臻. 砷在铜电解精炼过程中的行为及益处[J]. 中国有色冶金, 2016, 45(3): 1-5.
- [43] 郑金旺. 铜电解精炼时砷、锑、铋的分配行为及其应用研究[D]. 长沙:中南大学, 2005.
- [44] ZHOU Wen-ke, PENG Ying-lin, ZHENG Ya-jie, et al. Reduction and deposition of arsenic in copper electrolyte [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(12): 2772-2777.
- [45] 郑雅杰,周文科,彭映林,等. 砷铋价态对铜电解液中砷铋脱除率的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2012, 43(3): 821-826.
- [46] XIAO Fa-xin, CAO Dao, MAO Jian-wei, et al. Role of Sb(V) in removal of As, Sb and Bi impurities from copper electrolyte [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(1): 271-278.

Research progress of copper electrolysis anode passivation and floating anode slime control technology

KONG De-song, LUO Jin-song, WANG You-wei, LIN Yan, SUN Yi-jia, ZENG Wen-bin

Abstract: Anode passivation and floating anode slime are the main factors that affect the production of copper electrolytic refining, which will cause Weakening productivity, Increased power consumption, and the decrease in the quality of cathode copper. The main reason is that anode copper and electrolyte contain impurities. The formation mechanism of anodic passivation in the present literature includes: arsenic content can promote or inhibit anodic passivation; CuSO_4 salt film formed on the surface of anode copper causes passivation; copper oxide and zinc powder together cause passivation; impurities Bi, Ni, Pb, Ag, Se, Te and O accelerate anodic passivation. As, Sb and Bi are the impurity elements with high content in floating anode mud, while Cu, Pb and Ag are the impurity elements with high content in normal anode slime. In this paper, the research results in this field are analyzed and summarized. The formation mechanism and control technology of anode passivation and floating anode slime in copper electrolysis are comprehensively introduced. The technical points of stabilizing copper electrolysis production and improving the quality of cathode copper are put forward.

Key words: copper electrolysis; copper anode slime; anode passivation; floating anode slime; formation mechanism; control technique

2021 年中国锌锭和锌合金进口量或下降

2020 年,中国精炼锌进口量为 54.13 万 t,锌合金进口量为 7.54 万 t,合计进口量为 61.67 万 t,较 2019 年进口量 69.20 万 t 下降了 7.53 万 t。2020 年,精炼锌和锌合金进口量减少,部分因为年内锌进口盈利窗口打开机会较少或短暂,以及疫情阶段性限制了进口的运输。

从 2021 年中国锌锭进口长单的签约情况来看,首先,哈萨克斯坦为“一带一路”沿线国家,有明确的国家政策支持,因此,2021 年长单签约量基本维持在 2020 年的水平,预计为 15 万 t 左右。其次,澳大利亚 2021 年锌锭进口长单签约量估计为 10 万 t 左右。再者,2021 年韩国锌长单签约量较低。不过,韩国锌将以零单进口的方式流入,有保持 2020 年高进口量(15 万 t)的可能。

因此,2021 年以进口长单形式,加上以零单固定形式进口的锌锭量有望维持在 40 万 t 以上的水平。

此外,2021 年中国精炼锌和锌合金的其他进口量,将由盈利性零单的进口决定。因此,2021 年锌内外供需结构,以及内外比值的表现,将驱动锌零单进口的流入情况。

对于 2021 年锌的内外供需结构,笔者相对看好上半年国内的锌供需结构,但下半年或呈现转弱压力。主要因为上半年海外补库需求维持,出口支撑较强,叠加房地产投资韧性延续,有望对冲国内基建投资的放缓,因此上半年国内消费态势温和向好。但下半年海外补库需求或边际收敛,加上紧缩信用趋势下,财政对房地产和基建的投资约束进一步增强;同时,锌矿供应有望于年中左右扭转偏紧格局,从而推升下半年锌冶炼供应的不断释放。

因此,2021 年中国锌锭和锌合金进口量估计为 52 万 ~ 55 万 t,较 2020 年的 61.61 万 t,下降量约为 6 万 ~ 10 万 t。

2021 年中国冶炼锌产量预计将保守增加 30 万 t 左右,总产量 660 万 t 以上,在 2021 年精炼锌和锌合金进口量或继续下降的预估下,进口量占中国的供应比例已下滑至 10% 以下,进口对国内供应的冲击将放缓。与此同时,2021 年国内冶炼产出增量较为明显,进口收缩量有限的情况下,预计 2021 年下半年国内锌的供应压力或可能有所增加。

(资料来源:中国有色金属学报)