

冶炼工艺

低砷铜阳极电解阳极钝化机理及控制技术

张旭泳¹, 李露¹, 谌思磊¹, 胡意文¹, 侯娟奇², 杨鹏¹

(1. 江西铜业技术研究院有限公司, 江西 南昌 330096; 2. 江西铜业贵溪冶炼厂, 江西 鹰潭 335000)

[摘要] 目前砷是已知唯一能抑制铜阳极钝化的杂质元素,在铜的电解精炼中,铜阳极含有一定量的砷有助于获得高质量的阴极铜。低砷阳极电解时易发生阳极钝化,阳极钝化会造成电耗增加、阴极铜质量和生产能力降低。基于此,本文从砷对铜阳极的微观组织结构的影响来分析低砷阳极钝化机理,讨论电解液中铜离子和硫酸浓度、温度及添加剂对电解过程的影响,并提出了抑制阳极钝化关键技术。在电解液温度为65℃、铜离子和硫酸浓度分别降至40 g/L、165 g/L工艺条件下,在原有添加剂基础上添加甘油,电流密度提升至280 A/m²,低砷阳极未发生阳极钝化,大幅提升了铜电解的生产效率。

[关键词] 铜阳极;低砷;阳极钝化;形成机理;控制技术;电流密度;铜离子浓度;硫酸浓度

[中图分类号] TF811; TF803.2+7 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2022)06-0012-06

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.06.002

低砷阳极在电解过程中普遍存在阳极钝化,易导致阴极铜长粒子、槽压升高、恶化电流效率、电能单耗、残极率等技术经济指标,造成严重经济损失。采用低砷阳极进行电解生产标准阴极铜时,国内普遍采用低电流密度(<230 A/m²)进行电解,或采用正常阳极板与低砷阳极板混合电解,且电流密度不高于255 A/m²。国外较多采用周期反向电解技术,但是电耗和固定资产投资较高。

引起阳极钝化的因素很多,外部因素包括电解液温度过低、电解液中铜离子浓度过高、电流密度过高等;内部因素主要是铜阳极中某些杂质含量不符合电解成分控制标准。

目前砷是已知唯一能抑制阳极钝化的杂质元素。Cheng等^[1]在chronoamperometry试验中增加工

业铜阳极中砷的量,可抑制阳极钝化;降低铜阳极中砷含量(<400 ppm),同时增加氧气的含量,可以减少钝化时间^[2]。本文从低砷阳极板的微观组织结构方面入手,研究阳极钝化机理并探讨抑制阳极钝化技术。

1 试验部分

1.1 试验系统和试剂

铜电解工业小试系统主要包括电解模块和过滤模块两大部分,其中电解模块包括整流器、电解槽、循环槽、高位槽、循环泵、添加剂添加系统、换热器和温控系统;过滤模块包括过滤器和上清液槽。具体工艺参数见表1。

试验采用2种阳极:低砷阳极和常规阳极。其中,低砷阳极来自赞比亚,常规阳极由贵溪冶炼厂生产。低砷阳极和常规阳极的成分见表2。

阴极为316L不锈钢。

电解液来自贵溪冶炼厂,基本成分为:Cu(42±2)g/L、硫酸(170±5)g/L、As(10±1.5)g/L、Ni(14±2)g/L、Sb(0.3±0.03)g/L。

甘油为分析纯,来自西陇工;氯化铁为实验室自制。

[收稿日期] 2022-06-30

[作者简介] 张旭泳(1984—),男,湖北黄冈人,硕士,主要从事有色金属冶炼方面研究工作。

[通信作者] 杨鹏(1993—),男,江西南昌人,博士,主要从事有色金属冶炼方面研究工作。

[引用格式] 张旭泳,李露,谌思磊,等.低砷铜阳极电解阳极钝化机理及控制技术[J].中国有色冶金,2022,51(6):12-17.

表1 铜电解系统运行参数

Table 1 Operation parameters of copper electrolysis system

参数	规格
电解槽尺寸/(mm × mm × mm)	705 × 1 170 × 1 400
电解槽体积/m ³	1.15
阴极板规格/(mm × mm × mm)	1 010 × 1 020 × 3.25
阳极板规格/(mm × mm × mm)	990 × 952 × 50
同极距/mm	105
电解液体积/m ³	0.96
单槽循环量/(L·min ⁻¹)	2.94 ~ 3.39
单槽净化量/(L·min ⁻¹)	0.018
阴/阳极板数/个	4/5
总板重量/kg	5 × 398 = 1 990

1.2 低砷阳极电解精炼

1) 铜电解。将相同5块铜阳极泡洗5~10 min, 冲洗, 装槽, 安装4块316L不锈钢阴极, 并将电解液加入电解槽至液位口, 并开启循环系统、控温加热系统和添加剂添加系统, 待电解槽中温度升至60℃以上时, 开启整流器通电并设置相应电流密度, 阴极周期为10 d, 阳极周期20 d。

2) 微观组织结构观察。制作1 cm × 1 cm × 1 cm样片, 用环氧树脂灌封。样品经抛光后, 使用SEM观察表面情况, 然后用氯化铁蚀刻, 用光学显微镜进行微观结构观察分析。

2 阳极钝化膜形成机理

阳极钝化是铜阳极在电流作用下, 当电解工艺

表2 阳极化学成分

Table 2 Chemical compositions of anode

10⁻⁶

元素	Cu*	As	Sb	Te	Ni	Pb	Se	Bi	Fe	O
低砷阳极	99.45	15	55	86	1 400	650	260	45	80	2 900
常规阳极	99.33	1 800	520	102	1 520	770	240	80	65	1 600

注: *元素单位为%。

条件发生一定变化时, 阳极表面生成一层致密的化合物薄膜, 薄膜使阳极与溶液隔离, 阻碍金属继续溶解。为研究低砷阳极钝化形成原因, 分别取

低砷阳极及常规阳极进行微观组织结构进行分析。图1是常规阳极、低砷阳极表面缺陷及缺陷放大扫描电镜图。

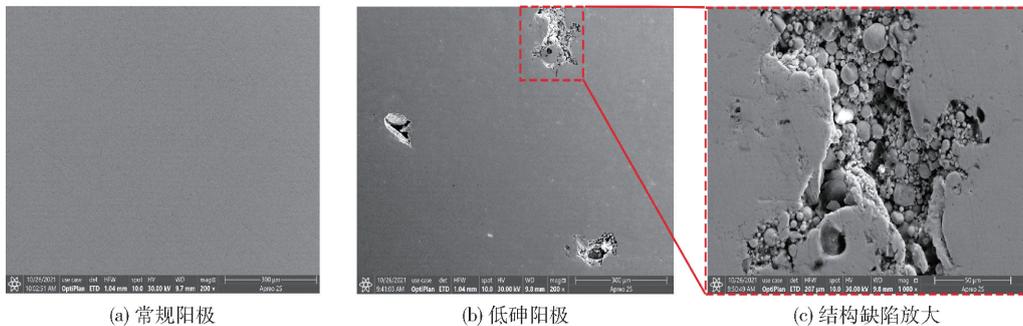


图1 扫描电镜图

Fig. 1 SEM images

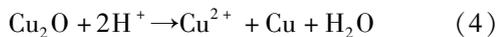
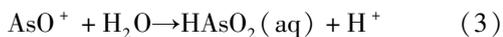
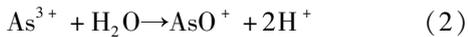
由图1可知, 常规阳极表面完好, 而低砷阳极表面则有结构缺陷, 这些缺陷可能是阳极板浇铸过程中的氧未及时逸出产生的气孔。由于其表面能高和尖端放电, 这些缺陷的存在使得区域溶解速度偏高, 从而导致阳极附近区域CuSO₄浓度上升过快, 超过饱和浓度后结晶析出, 从而导致阳极钝化。同时表面缺陷可能会引起部分铜颗粒易剥

落, 进入电解液, 黏附在阴极并导致阴极长粒子, 影响阴极质量。

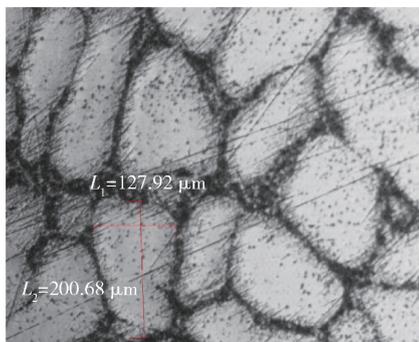
T. Nakamura等^[3]研究发现, 铜液含氧量一般控制在0.4%~0.6%, 以保证砷、锑被充分氧化并去除。而低砷阳极板中砷含量较低, 可能会导致阳极板含氧量相对较高, 并在浇铸时难以完全及时逸出。当阳极中存在一定量的砷时, 砷被氧化时消耗部分

氧气,并在此处偏析富集,避免了气孔的产生。

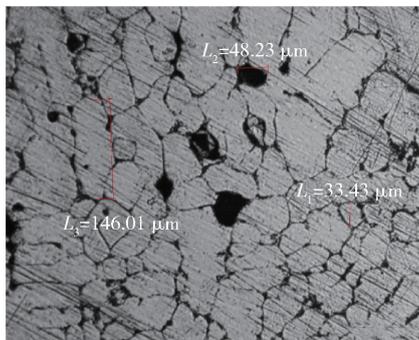
截至目前,砷对阳极钝化影响的机理存在较大的分歧,尚未统一。大多数研究者认为,因阳极板表面阳极泥层对溶液扩散有阻碍作用,所以扩散层内的离子浓度和电解液本体中的离子浓度有差异,阳极板中的氧化物在溶解时会消耗酸,使阳极表面局部区域的 pH 值升高,有利于氧化亚铜的形成;而砷的溶解可产生酸, H^+ 的产生可降低阳极板表面的 pH 值并抑制氧化亚铜的生成,从而抑制阳极钝化的发生。可能发生的反应见式(1)~(4)。



常规阳极和低砷阳极的金相组织如图 2 所示。



(a) 常规阳极



(b) 低砷阳极

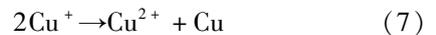
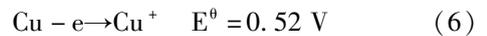
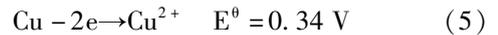
L_1, L_2, L_3 —晶粒直径

图 2 金相组织

Fig. 2 Metallographic Structure

通过图 2 可以看出,常规阳极晶粒尺寸分布均匀且形状较规则,而低砷阳极的晶粒尺寸分布不一且形状极不规则,这可能与砷在铜阳极中的作用有关。由于铸造过程中的快速冷却,砷与体系中的其

他元素形成复杂的不溶性化合物,富集在晶界中,抑制了晶粒的过快生长,使晶粒形状规则,且大小分布均匀,从而使阳极溶解更为均匀,降低了沿晶界选择性溶解的可能性。此外,还观察到常规阳极晶粒的大部分直径范围为 $100 \sim 200 \mu m$,而在低砷阳极的部分区域,晶粒粒径只有 $30 \mu m$ 。晶粒尺寸越大,钝化倾向越低,这是由于晶粒尺寸越小,呈现含杂质的表面更多^[4]。在相同电解条件下,低砷阳极的槽压要高于常规阳极,槽压升高后,会有更多 Cu^+ 生成,并歧化使海绵状铜粉粘附在阳极,从而引起阳极钝化。



3 阳极钝化控制策略探析

在现有电解工艺条件下,由于易发生阳极钝化,低砷阳极电解电流密度一般不超过 $255 A/m^2$,极大影响了生产效率。通过电解精炼试验研究抑制阳极钝化控制技术,以同时提升电流密度和提高生产效率。

根据电极过程动力学理论,阳极最大允许电流密度服从如下规律(式 8)。

$$I_a = Z \cdot F \cdot D \cdot \Delta C / \delta \quad (8)$$

式中: I_a 为阳极最大允许电流密度 (A/m^2); Z 为参加反应的电子数; F 为法拉第常数; D 为扩散系数 (m^2/s); ΔC 为阳极表面 Cu^{2+} 饱和浓度与电解液本体的 Cu^{2+} 浓度差 (mol/L); δ 为扩散层厚度 (m)。

由式(8)可以看到,阳极最大允许电流密度与以下几个因素有关:①阳极附近与溶液本体 Cu^{2+} 浓度差②电解液的温度;③扩散系数;④扩散层厚度。其中,阳极附近与溶液本体 Cu^{2+} 浓度差会受到温度和电解液中的铜酸浓度等因素的影响;扩散系数与电解液黏度、温度有关,提高温度,适当降低电解液 Cu^{2+} 浓度,有利于增加扩散系数;在不改变电解设备的情况下,扩散层厚度相对稳定,相关研究表明扩散层厚度一般为 $0.1 \sim 0.2 mm$ ^[3]。除此之外,添加剂对阳极钝化也有影响。

基于以上分析,本文重点研究电解液中的铜酸浓度、温度、添加剂等因素对抑制阳极钝化的影响。

4 试验结果和讨论

4.1 电解液中铜离子和硫酸浓度的影响

4.1.1 Cu^{2+} 浓度对电解过程的影响

电解液中 Cu^{2+} 浓度一般控制在合理范围内,主

要视电流密度、杂质情况而定。不同范围的 Cu^{2+} 浓度对电解过程的影响如表3所示。

从表3中看出,低砷阳极电解试验过程中,当 Cu^{2+} 浓度(上层溶液浓度)低于 20 g/L 时,与 Cu^{2+} 电极电位相当的 As、Sb、Bi 等杂质会在阴极放电析

表3 铜离子浓度对电解过程影响

Table 3 Effects of copper ion concentration on electrolysis process

铜离子浓度/(g·L ⁻¹)	<20	20~35	36~45	46~60
对电解过程的影响	阴极铜纯度降低	电流密度超过 260 A/m ² , 阴极结晶变差	正常	阴极长粒子,槽压升高,电解液密度升高,阳极钝化

出,使阴极铜纯度降低;当 Cu^{2+} 浓度控制在 20~35 g/L 时,电流密度超过 260 A/m²,阴极结晶变差,这是由于当电流密度达到一定值时,较低的铜离子浓度会造成阴极部分区域贫铜,从而影响阴极质量,这也限制了电流密度的提高;当 Cu^{2+} 浓度控制在 36~45 g/L 时,电解过程正常;当 Cu^{2+} 浓度进一步提高至 46~60 g/L 时,阴极长粒子,这可能是由于 Cu^{2+} 浓度过高, CuSO_4 结晶析出,同时电解液密度较高,阳极泥无法及时沉降,黏附在阴极成为结晶核心的缘故;同时当 Cu^{2+} 浓度超过 46 g/L,电流密度为 280 A/m² 时,阳极钝化现象在下半阳极周期还会出现,

这可能是由于 Cu^{2+} 浓度较高,降低了阳极最大允许电流密度。因此,在低砷阳极铜电解过程中,电解液中 Cu^{2+} 浓度(上层溶液浓度)应控制在 36~45 g/L。

4.1.2 H_2SO_4 浓度对铜离子饱和浓度的影响

电解液中的硫酸含量一般控制在 150~220 g/L,并有采用高酸电解液进行电解的趋势。因为 H_2SO_4 浓度越高,电解液的导电性越好。但由于 H_2SO_4 浓度增大,铜离子饱和浓度会降低,严重时会导致 CuSO_4 结晶析出,电解液中的 H_2SO_4 含量需控制在一定范围内。测试了 25 °C 时铜离子饱和浓度与 H_2SO_4 含量关系,见表4。

表4 25 °C 时铜离子饱和浓度与硫酸浓度关系

Table 4 Relationship between copper ion saturated concentration and sulfuric acid concentration at 25 °C

H_2SO_4 浓度	0	20	40	60	100	150	180
Cu^{2+} 饱和浓度	89.54	83.93	78.73	74.82	67.33	58.51	52.22

从表4中看出, H_2SO_4 浓度越高,阳极区附近 Cu^{2+} 饱和浓度值越小,阳极最大允许电流密度越小。因此,适当降低电解液中 H_2SO_4 浓度,提高阳极区附近 Cu^{2+} 饱和浓度值,可以有效提高阳极最大允许电流密度,使电解过程在较大电流密度下进行且不产生阳极钝化。

4.1.3 电解槽不同深度铜离子及 H_2SO_4 浓度分布规律

在电解槽同一位置不同深度[上层、中层(距液面 65 cm 处)、下层(距液面 130 cm 处)]分别取电解液 100 mL,使用 XRF 测试其成分,结果见表5。

从表5可发现,从电解液表层、中层到下层铜离

表5 电解槽不同深度铜离子及硫酸浓度分布

Table 5 Concentration distribution of copper ion and sulfuric acid at different depths of electrolytic cell

检测位置	Cu^{2+}	H_2SO_4	As	Sb	Bi	Pb	Fe	Ni	Sn
上层	45.10	166.80	12.15	0.31	0.19	0.026	0.36	13.21	0.005
中层(距液面 65 cm 处)	46.10	163.73	12.15	0.30	0.19	0.025	0.36	13.20	0.005
下层(距液面 130 cm 处)	48.67	159.65	12.59	0.30	0.19	0.027	0.39	13.00	0.005

子浓度呈上升趋势,而 H₂SO₄ 浓度呈下降趋势。这是由于重力作用,造成了在垂直方向上铜沉降酸上升。由于电解槽底部铜离子浓度较高,可能会引起局部阳极钝化。因此,在低砷阳极铜电解中,将正常阳极电解参数 Cu²⁺ 45 g/L、H₂SO₄ 175 g/L 分别下调到 Cu²⁺ 40 g/L、H₂SO₄ 160 g/L(浓度均为上层溶液浓度)。

4.2 电解液温度的影响

目前,电解液的温度一般控制在 58 ~ 65 ℃,过高过低均会对电解过程带来不利的影响,尤其是温度对铜离子的饱和浓度有着直接关系。测定了不同温度下在电解液中铜离子饱和浓度,结果见表 6。

表 6 不同温度下在电解液中铜离子饱和浓度

Table 6 Saturated concentration of copper ions in electrolyte under different temperatures g/L

温度/℃	30	40	50	55	60	65	70
Cu ²⁺ 饱和浓度	45.73	62.67	78.49	88.50	98.76	105.19	115.94

根据表 6,经拟合得到电解液温度-Cu²⁺ 饱和浓度之间的关系曲线,如图 3 所示。

砷阳极的表面形貌如图 4 所示。

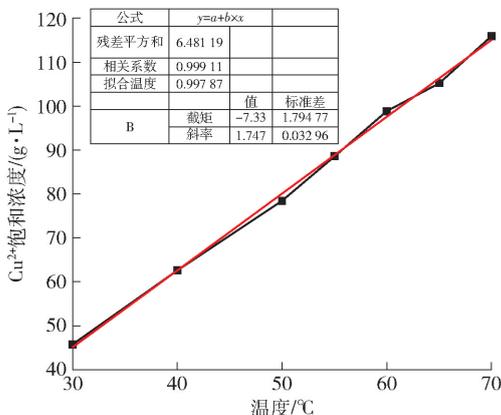


图 3 温度和 Cu²⁺ 饱和浓度之间的关系

Fig. 3 Relationship of temperature and Cu²⁺ saturated concentration

Cu²⁺ 饱和浓度(y)与电解液温度(x)关系满足式(9)。

$$y = 1.747x - 7.33 \quad (9)$$

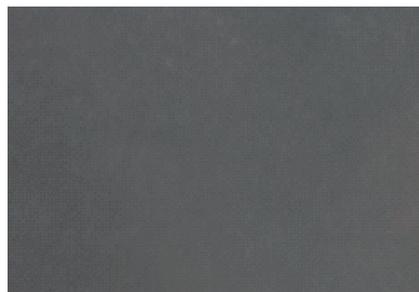
由式(9)得出,Cu²⁺ 饱和浓度与温度呈线性相关,温度每升高 1 ℃,Cu²⁺ 饱和浓度增加约 1.75 g/L。为避免发生阳极钝化,应适当提高电解液温度。在低砷阳极铜电解中,将正常阳极铜电解温度 62 ~ 63 ℃ 提升到 65 ℃。

4.3 添加剂的影响

在原有添加剂的基础上,通过补充添加一种合适的添加剂,既对原添加剂无不利影响,同时可代替砷的部分作用来抑制阳极钝化。在温度 65 ℃,电流密度 280 A/m² 条件下,分别降低铜酸浓度至 40 g/L、160 g/L 进行电解,钝化低砷阳极和改善后低



(a) 钝化低砷阳极

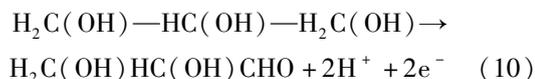


(b) 改善后低砷阳极

图 4 在温度 65 ℃,电流密度 280 A/m² 条件下低砷阳极的形貌

Fig. 4 Morphologies of low arsenic anode after passivation and improvement under the temperature of 65 ℃ and current density of 280 A/m²

试验发现,通过添加一定量的甘油,阳极钝化现象得到了缓解,整个阳极周期几乎不发生阳极钝化。这可能是甘油在电解过程中被氧化产生了 H⁺ 的原因^[5],H⁺ 可以溶解吸附在阳极上的 Cu₂O,从而降低钝化倾向。甘油作用机理见反应式(10)。



5 结论

通过对低砷铜阳极的微观结构以及电解工艺的研究,可以得出如下结论。

1) 低砷阳极存在表面缺陷,因表面能高和尖端放电,导致这部分区域溶解速度偏高,继而引起阳极附近区域 CuSO_4 浓度上升过快,当其超过饱和浓度后结晶析出,从而形成阳极钝化层。同时,表面缺陷易引起部分铜颗粒剥落,进入电解液,黏附在阴极并导致阴极长粒子。

2) 砷可能与其他元素形成复杂的不溶性化合物并在晶界中富集,抑制了晶粒的过快生长,使晶粒形状规则,且大小分布均匀,使得阳极溶解时更为均匀,降低了沿晶界选择性溶解的可能性。此外,由于超低砷阳极晶粒尺寸分布不均匀,部分区域晶粒只有 $30\ \mu\text{m}$ 左右。由于晶粒尺寸小,呈现含杂质的表面更多,因此钝化倾向更高。

3) 当电流密度控制在 $280\ \text{A}/\text{m}^2$ 时,低砷阳极铜电解适宜的条件为:电解液温度 $65\ ^\circ\text{C}$,分别降低铜酸浓度至 $40\ \text{g}/\text{L}$, $165\ \text{g}/\text{L}$,同时在原有添加剂

基础上添加甘油作为抑制阳极钝化的添加剂,在此电解条件下,整个阳极周期几乎不发生阳极钝化现象。

[参考文献]

- [1] XUAN C and HISKEY J B. Fundamental studies of copper anode passivation during electrorefining: part II. surface morphology [J]. Metallurgical & Materials Transactions B, 1996, 27(4): 610-616.
- [2] FUMIO N, TAKASHI N, YASUAKI U, et al. Behavior of impurities in anode during copper electrorefining: effect of arsenic and oxygen [J]. Journal of Mining and Metallurgical, 1987, 104(1197): 805-811.
- [3] 朱祖泽, 贺家齐. 现代铜冶金学[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
ZHU Zuze, HE Jiaqi. Modern copper metallurgy [M]. Beijing: Science Press, 2003.
- [4] WENZL C, FILZWIESER A, ANTREKOWITSCH H. Review of anode casting-Part II: Physical anode quality[J]. World of Metallurgy, 2007, 60(2): 83-88.
- [5] GOMES J F, PAULA F, GASPAROTTO L, et al. The influence of the Pt crystalline surface orientation on the glycerol electro-oxidation in acidic media [J]. Electrochimica Acta, 2012, 76: 88-93.

Study on formation mechanism and control technology of anode passivation in low-arsenic copper anode electrolysis

ZHANG Xu-yong¹, LI Lu¹, CHEN Si-lei¹, HU Yi-wen¹, HOU Juan-qi², YANG Peng¹

(1. Jiangxi Copper Technology Institute Co., Ltd., Nanchang 330096, China;

(2. Guixi Smelter of Jiangxi Copper, Yingtan 335000, China)

Abstract: Currently, arsenic is the only impurity known to inhibit copper anode passivation. In copper electrorefining, copper anodes must contain a certain amount of arsenic to obtain high quality cathode copper. Anode passivation is prone to occur in low-arsenic anode electrolysis, which can cause such problems as increased power consumption, worsen cathode copper quality and reduced production capacity. Based on this, the paper analyzes the formation mechanism of low-arsenic anode passivation with respect to the impact the arsenic on the microstructure of copper anode, discusses the impact of copper and acid concentration, temperature and additive in the electrolyte on the electrolytic process and proposes key technology of inhibiting anode passivation. Under the process conditions that the electrolyte temperature is $65\ ^\circ\text{C}$, copper and acid concentration is lowered to $40\ \text{g}/\text{L}$ and $165\ \text{g}/\text{L}$ respectively, glycerine is added based on the original additive, the current density rises to $280\ \text{A}/\text{m}^2$ and there is no anode passivation of low-arsenic anode, which significantly improves the production efficiency of copper electrolysis.

Key words: copper anode; low arsenic; anode passivation; formation mechanism; control technology; current density; copper ion concentration; sulfuric acid concentration