

精细化管控下提升电解阴极铜质量

陈世民^{1,2}

(1. 紫金铜业有限公司; 2. 福建省铜绿色生产及伴生资源综合利用重点实验室)

摘要:铜是一种与人类关系十分密切的有色金属,广泛应用于电气、轻工、机械制造、建筑、国防等领域。对阳极板物理规格及成分、阴极板质量、电解液成分、电解液循环系统体积、有机添加剂添加量、电解液温度、装槽质量及槽面短路处理等影响阴极铜质量的因素进行了系统分析。经过多年精细化管理和优化控制工艺,不断提升阴极铜质量,阴极铜一次合格率从 2017 年 88.16 % 上升至 2020 年 95.51 %,经过修整后的阴极铜最终一次合格率达 99.88 %,阴极铜质量得到大幅提升,达到高纯阴极铜标准,显著提升了“紫铜牌”阴极铜品牌形象。

关键词:铜电解;阴极铜;合格率;精细化管理;质量

中图分类号:TF831

文献标志码:A

文章编号:1001-1277(2024)07-0046-05

doi:10.11792/hj20240710

引 言

随着现代工业的高速发展,中国铜冶炼产能不断提高,市场对于阴极铜的品质要求越来越高。紫金铜业有限公司年产 30 万 t 阴极铜,其采用的阳极板物理规格及成分与白银有色集团股份有限公司铜冶炼厂^[1]和金川集团股份有限公司第二冶炼厂^[2]一致。周楠^[3]总结了抑制阴极铜长粒子的具体生产措施,使阴极铜质量进一步提高,并且提到不锈钢阴极板垂直度差会对短路产生重大影响;彭楚峰等^[4]针对高镍铜阳极电解的特点,分析了电解液温度对阴极铜质量的影响,提出了改善阴极铜质量的建议;胡轮等^[5]通过理论分析和实践摸索,开发了一套铜电解液循环系统动态体积控制技术,该技术能准确反映铜电解液循环系统瞬时总体积,在 2013 年江西铜业股份有限公司贵溪冶炼厂电解液循环系统年修时成功应用。另外,邹贤^[6]结合铜电解精炼生产实践,对添加剂的生产和管理进行了分析研究,提出了添加剂精细化管理措施;林欣^[7]通过检查装槽质量,调整阴、阳极板对齐平行,对垂直度较差的阳极板耳部垫铜丝以保证各板间距均匀;周楠^[8]阐述了电解过程带来的负面影响,并结合生产实践和理论分

析,对电极间短路原因进行追踪,确定电极间短路原因,采取了一系列措施来降低电极间短路率,减少阴极铜粒子的生成,从而保证了阴极铜的电流效率和质量;乐安胜^[9]通过理论估算和生产实践,得出了提高电解液温度对添加剂添加量和阴极铜质量等方面的积极影响,建议将电解液温度提升到 65 ℃~67 ℃。本文通过对这些影响因素进行系统分析,且经过长期的探索实践和精细化管理,严格控制各项工艺指标,使得阴极铜质量逐年提升,进而显著提高了“紫铜牌”阴极铜在市场上的竞争力。

1 化学成分分析

阳极板含铜 98.9 %~99.3 %,其余为其他有价金属和杂质。电位比铜大的金、银、铂等惰性金属在电解过程中不溶解,随阳极泥沉入槽底。电位与铜相近或比铜小的 As、Sb、Bi、Ni、Fe 等金属在阳极以离子形式溶解在电解液中。若阳极板杂质含量超标,随着杂质在电解液中不断积累,超过了系统和净液工序除杂能力,便会附着在阴极铜上,形成新的晶核,影响阴极铜质量。2017—2018 年阴极铜化学成分分析结果见表 1。由表 1 可知:该公司阴极铜中 As 杂质元素超标。

表 1 2017—2018 年阴极铜化学成分分析结果

Table 1 Analysis results of chemical composition for cathode copper during 2017-2018

指标	Cu	As	Sb	Bi	Pb	Fe	Ni	O
w(内控标准)/%	≥98.9	<0.25	<0.04	<0.05	<0.20	<0.04	<0.20	<0.10
w(2018 年)/%	99.03	0.342	0.04	0.04	0.05	0.06	0.11	0.09
w(2017 年)/%	99.14	0.345	0.05	0.04	0.04	0.07	0.04	0.10

2 影响阴极铜质量的主要因素

2.1 阳极板物理规格及成分

阳极板质量对电解精炼产出的阴极铜质量影响显著。阳极板的质量主要体现在以下 2 方面：一方面，物理规格需符合使用要求；另一方面，阳极板成分要符合内控标准。紫金铜业有限公司使用的阳极板不合格原因分析结果见表 2 所示。

表 2 阳极板不合格原因分析结果
Table 2 Analysis results of the reasons
for the unqualified anode plate

阳极板不合格类型	占比/%
表面不平整、凸瘤	20.79
底边飞边、毛刺	72.72
垂直度差、弯曲变形	5.08
耳厚、板身厚	1.41

由表 2 可知：阳极板存在垂直度差、弯曲变形，表面不平整、凸瘤，底部飞边、毛刺等问题。这些问题极易造成阴、阳极板间距不均匀，从而使电流密度分布不均，局部电流过大，导致阴极铜局部长粒子。

2.2 阴极板质量

阴极板（永久不锈钢）的悬垂度和表面光洁度是

表 3 电解液化学成分分析结果
Table 3 Analysis results of chemical composition for electrolyte

成分	CuSO ₄	H ₂ SO ₄	As	Sb	Bi	Ni	Cl
$\rho/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	45~52	170~180	11~16	0.3~0.7	0.2~0.4	10~13	0.04~0.07

2.4 电解液循环系统体积

电解液循环系统体积是否稳定，直接关系到电解液中 Cu²⁺、H₂SO₄、As 等含量，以及有机添加剂添加量等。稳定的电解液循环供应才能确保电解过程中连续不断地产出高纯阴极铜。该电解厂有东、西 2 个电解液循环系统，每个系统有 480 个电解槽，各系统电解液体积约为 4 200 m³。在 2017—2018 年，电解过程中未兼顾 2 个系统体积平衡，每日东、西系统至净液的倒液和返液量相差较大，加之单系统蒸发量约为 150 m³，需要补充生产用水维持系统体积，造成系统体积波动较大，单日电解液循环系统体积波动最高可达 7.50%，导致电解液中各成分浓度变化较大，生产系统稳定性降低，阴极表面极易析出大面积铜粒子，难以保证阴极铜质量。

2.5 有机添加剂添加量

电解液中有有机添加剂主要是骨胶和硫脲。其通过化学反应在阴极表面形成有机膜，从而减缓铜离子放电速率，改善阴极极化，使阴极铜结晶致密、光滑，

影响阴极铜质量的重要因素。阴极板在剥片机组挠曲工位长期受到松板结构的挤压产生弯曲作用，使得悬垂度降低，导致装入电解槽后的阴极板电流分布不均，靠近阳极板的部分局部电流过大，引起电极间短路，造成烧板。阴极板长期在电解液中浸泡并反复使用，表面易结垢，附着不导电物质（如有机胶、砷锑铋化合物、硫酸钡、硫酸钙等），使板面导电性能下降，出现底部吸附不饱满、孔洞等问题。

2.3 电解液化学成分

电解液化学成分（见表 3）主要是 CuSO₄ 和 H₂SO₄ 的水溶液，并含有 As、Sb、Bi、Ni、Cl 等杂质。杂质含量过高会对铜析出产生不利影响。当 As、Sb、Bi 等杂质含量较高时，Bi 容易与 As、Sb 类酸根离子结合生成 BiAsO₄、BiSbO₄ 类不溶絮状物，并吸附其他不溶于电解液的杂质，形成“漂浮阳极泥”，其密度与电解液接近，会黏附在阴极表面或夹杂在铜晶粒之间，降低阴极铜质量，同时极易在循环管道内结垢，影响循环流量，引起槽组温度降低和铜离子贫化，降低电解液中铜离子扩散速度，加剧浓差极化。另外，电解液中镍离子含量过高时，会和氧气结合生成不溶物 NiO，吸附在阳极表面引起阳极钝化，NiO 大量脱落并沉降于电解液中，以机械夹杂形式黏附在阴极铜表面，导致阴极铜质量恶化及产生长粒子或短路现象。

呈玫瑰红色。骨胶胶量不足会导致阴极铜表面长粒子，这种状态下铜粒子以尖头棱角形为主要特征，并且较均匀地分布在整个板面；胶量过大时，阴极铜表面长出呈圆头状的铜粒子。硫脲添加量过少，比较容易在阴极表面形成疏松结晶；硫脲添加量过多，则会导致阴极表面出现粗条纹状结晶，且严重情况下还会出现粗结晶粒子。

2.6 电解液温度

控制电解液温度对阴极铜质量、能耗及环境影响较大。较高的电解液温度降低了电解液黏率和槽电压，提高了离子的迁移速率和电导率，从而降低电耗，有利于提高阴极铜质量。同时，较高的电解液温度有利于防止浓差极化现象的产生，促进结晶生长。另外，较高的电解液温度可以降低电阻，使阴极凸极突出部位电流下降，从而降低不规则物形成几率，使阴极铜结晶问题得以改善。但是，电解液温度不宜过高，温度过高会导致热量损失增加，使现场环境更加

恶劣,加速有机添加剂的分解,影响阴极铜结晶质量。

2.7 装槽质量

因电解专用吊车定位和极板质量问题,阴阳极板无法精准间隔排列到电解槽中,需要人工进行照缸,调整极板对齐和极间距。若阴阳极板未对齐,将使阴极铜一端长“肥边”和“花边”,另一端吸附不饱满,出现孔洞。极间距调整不当,局部电流密度过高,引起阴极铜表面“结瘤”或出现各种异形结晶粒子,尤其阴极边缘情况更为严重,呈现“边缘效应”。

2.8 槽面短路处理

当电解过程中发生短路时,需要安排人员对短路极板进行处理。目前,多数冶炼厂检测短路是利用极板电流检测仪进行,人工在槽面进行巡回检测,在极板上做好标记。然后,使用铲刀紧贴阴极板,插入电解液中自下而上将铜板上的粒子铲除。该处理方式存在 2 个弊端:一是短路处理效果较差,多数粒子无法除净,会在 1~2 h 再次发生短路;二是在用铲刀处理短路过程中,如果操作不当,铲刀极易将附着在阳极板表面的不溶物或电解槽底部的阳极泥搅动。当电解液杂质多、密度大、黏度高时,阳极泥很难沉降,

并且会吸附在粗糙的铜粒子表面,形成大面积密集型粒子^[10-12]。

3 生产控制措施

3.1 加强阳极板质量管理

为了提高阳极板的质量,本研究采取了一系列措施。首先,在进入阳极板整形机组前,加强对阳极板的挑拣力度,将表面不平整、凸瘤,垂直度差、弯曲变形等明显不合格的阳极板提前剔除。其次,对阳极板整形机组进行改造,增加称量系统、测耳厚和板厚系统,实现了对阳极板的自动检测。针对阳极板存在的“飞边”“毛刺”问题,在阳极板整形机组称量提板位置安装防抖高清摄像头,操作人员可以清晰观察到阳极板的各项参数,通过人工判断和远程在线监测,极大地提高了阳极板外观质量和物理规格。同时,紫金铜业有限公司加强铜精矿杂质含量配比,在闪速炉和转炉两大工序提升了杂质脱除能力,有效控制了阳极铜杂质成分,2019—2020 年阴极铜化学成分分析结果见表 4。由表 4 可知:阴极铜含砷由 2019 年 0.340 % 下降至 2020 年 0.289 %。

表 4 2019—2020 年阴极铜化学成分分析结果

Table 4 Analysis results of chemical composition for cathode copper during 2019 - 2020

指标	Cu	As	Sb	Bi	Pb	Fe	Ni	O
w(内控标准)/%	≥98.9	<0.25	<0.04	<0.05	<0.20	<0.04	<0.20	<0.10
w(2020 年)/%	99.19	0.289	0.03	0.04	0.05	0.07	0.10	0.09
w(2019 年)/%	99.19	0.340	0.03	0.04	0.04	0.08	0.11	0.09

3.2 提升阴极板质量

阴极板剥片机组人员挑拣出弯曲变形、底部吸附不饱满且带孔洞的不锈钢阴极板,对其进行标记和修复。修复工作可采用人工和机器相结合的方式。修复完成后,将阴极板悬挂在专用工具上测量并记录悬垂度,确保其与导电端头导电平面悬垂度≤3 mm。对于表面光洁度不理想阴极板,可以用角磨机进行人工打磨抛光,以确保板面光滑、无划痕等,从而保证板面的光洁度。目前,阴极板的修复量在 150~200 块/d,这一举措有效提升了装槽极板质量。

3.3 提升电解液净化除杂能力

为了使电解液中杂质含量在适宜范围内,除了加强阴阳极板质量管理,还需要提升电解液净化除杂能力,将原有净液诱导法脱砷改造成并联循环连续电积法脱砷^[13]。该方法能够精准控制电解液中铜砷比为(1.7~3.0):1,使其形成β-Cu₃As 和 Cu₂As,从而使脱砷效率提升至 7.56 %。同时,利用长沙赛恩斯环保公司的气液强化反应装置,使脱铜终液(含砷

6 g/L)与 H₂S 反应,生成易去除的 As₂S₃ 沉淀,滤液重新返回电解,进一步脱除电解液中砷,降低了电解液杂质含量。针对高镍电解液,进行技术改造,更换蒸发式中低温螺杆冷冻机组,并增加二次预冷步骤,利用低温硫酸镍滤液进行脱铜终液的预冷^[14],该措施缩短了硫酸镍冻结结晶时间,硫酸镍产能增加 2 倍,有效提升了电解液中镍离子脱除能力。

3.4 平衡电解液循环系统体积

为了维持电解液循环系统的平衡,需要严格控制其体积。在正常生产过程中,每日需要平衡东、西系统与净液间的倒返液量,使其差值控制在 1 m³ 内。根据东、西系统蒸发量,洗槽冲水量及机组动态换水量等参数,适当补加生产用水,以减少电解液稀释,进而保证电解液稳定,避免破坏系统平衡。

3.5 精准加入添加剂

目前,添加剂添加量和配比仍然通过人工判断新通电阴极铜生产情况和沉积物状况来调节。为了快速应对阴极铜质量变化,在加入添加剂后,每隔 2 h

拍照记录新通电阴极铜表面结晶情况。一旦发现阴极铜板面出现粗糙、不光滑、长粒子的情况,根据粒子类型和其他工艺指标,及时调整添加剂添加量和配比,以快速扭转阴极铜质量恶化情况。

3.6 提高电解液温度监测能力

高温能够降低电解液黏度及减少浓差极化,故将电解液温度由 61℃~64℃ 升高到 65℃~67℃。优化前,主要依靠人工利用水银温度计或接触式测温仪抽检各电解槽中电解液温度,无法对各电解槽温度实施在线跟踪和监测。优化后,采用分布式光纤自动测温系统,能够直观显示电解液进液和出液温度^[12],实现了电解槽温度在线监测。当电解液温度偏离控制值时,系统会报警提醒,槽面管理人员会立即对该电解槽温度进行调整。

3.7 建立装槽质量追踪体系

由于装槽质量对阴极铜的影响较大,建立了装槽质量追踪体系。当阴极板下槽后,装槽人员照缸调整单槽阴阳极板的极间距,需要在第一块阴极板上挂上责任人字母代号和槽序号的“U”形责任牌(见图 1),易于追踪装槽责任人。将每槽的新装槽短路率、阴极铜一次合格率、残极率与装槽责任人挂钩,依据装槽指标进行经济责任制考核,推动装槽人员提升装槽技术水平和责任心。



图 1 阴极板上挂“U”形责任牌

Fig. 1 U-shaped accountability sign hanging on the cathode plate

3.8 优化短路测量和处理方式

采用基于红外图像的铜电解短路检测方法^[15-17],通过红外图像特征提取来检测铜电解烧板问题。该系统在实际运用中识别率能够达到 95% 以上,满足短路检测要求。针对短路处理中的弊端,自主研发了单块阴极铜提板机(见图 2),最大能够提升 250 kg 重物。短路处理人员利用该提板机将发生短路的阴极铜提起,在电解槽上用电镐将铜表面的粒子去除,重新放回电解槽中继续通电,该方式极大程度减少了短路和阳极泥搅动的概率。2017—2020 年槽面短路率逐年下降,2020 年短路率下降至 4.03‰(见

图 3)。



图 2 提板机提升阴极铜

Fig. 2 Hoist machine lifting cathode copper

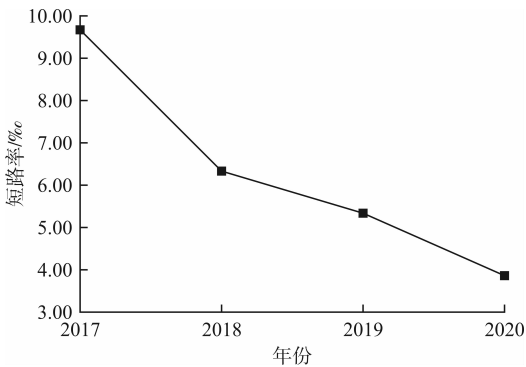


图 3 2017—2020 年槽面短路率统计结果

Fig. 3 Statistical results of short-circuit rates on the tank surface during 2017 - 2020

4 生产实践效果

经过上述生产措施的实践,2017—2020 年阴极铜一次合格率(见图 4)从 88.16% 上升至 95.51%,最终合格率高达 99.98%,每年可减少阴极铜返炉和修整费用约 1 764 万元,大大降低了阴极铜生产成本。

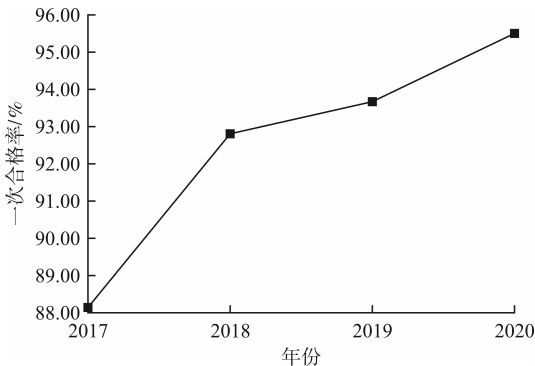


图 4 2017—2020 年阴极铜一次合格率统计结果

Fig. 4 Statistical results of first-pass rate of cathode copper during 2017 - 2020

5 结 语

通过对阳极板物理规格及成分、阴极板质量、电解液成分、电解液循环系统体积、有机添加剂添加量、电解液温度、装槽质量及槽面短路处理等影响阴极铜质量的因素进行了系统分析,并通过多年的技术改造和工艺精细化管控生产实践,使得电解生产系统的稳定性大幅提升,阴极铜表面长粒子现象减少,电解电流效率提高,阴极铜合格率逐年提升。一次合格率从 88.16 % 上升至 95.51 %,最终一次合格率达到 99.98 %,每年可减少阴极铜返炉和修整费用约 1 764 万元,对其他铜冶炼厂提升阴极铜质量具有重要的借鉴意义。

[参 考 文 献]

[1] 冯治兵. 高纯阴极铜生产研究[J]. 甘肃冶金, 2010, 32(5): 43 - 46.
[2] 向天龙. 高纯阴极铜的生产实践[J]. 有色金属(冶炼部分), 2003(1): 38 - 40.
[3] 周楠. 阴极铜粒子的几项防治措施在生产中的应用[J]. 铜业工程, 2016(3): 76 - 79.

[4] 彭楚峰, 何蔼平, 李坚, 等. 电解液对阴极铜表面质量的影响[J]. 有色金属设计, 2002(3): 8 - 11.
[5] 胡轮, 郭学益. 铜电解液循环总体积控制关键技术及其应用[J]. 铜业工程, 2015(5): 38 - 42, 45.
[6] 邹贤. 铜电精炼添加剂生产实践与精细化管理探索[J]. 铜业工程, 2020(3): 59 - 62.
[7] 林欣. 提升阴极铜外观质量的生产实践[J]. 铜业工程, 2018(4): 71 - 76.
[8] 周楠. 铜电解液间短路的分析与控制[J]. 铜业工程, 2018(2): 63 - 67.
[9] 乐安胜. 铜电解提高电解液温度的生产实践[J]. 中国有色冶金, 2017, 46(1): 11 - 15.
[10] 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.
[11] 樊蕾, 梁可, 张春生, 等. 某高铜难处理硫化金精矿火法冶炼与湿法冶炼工艺对比[J]. 黄金, 2016, 37(1): 65 - 67.
[12] 王家好, 孔涛. 铜冶炼电尘灰中铜回收工艺的工业应用[J]. 黄金, 2015, 36(2): 78 - 80.
[13] 华宏全. 并联循环连续电积脱砷法在云铜的应用[J]. 有色金属(冶炼部分), 2010(5): 18 - 20, 45.
[14] 韦会勇. 铜电解净液冷冻法除镍工艺优化改造[J]. 铜业工程, 2018(5): 57 - 59.
[15] 林福坤. 分布式光纤在铜电解测温中的应用实践[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(2): 36 - 40.
[16] 王一丁, 马晓蕾, 贺文强. 基于红外图像的铜电解短路检测[J]. 北方工业大学学报, 2016, 28(3): 1 - 7.
[17] 彭天宇. 基于分层增强红外图像的铜电解极板短路检测方法[D]. 长沙: 中南大学, 2023.

Quality improvement of electrolytic cathode copper through refined management

Chen Shimin^{1,2}

(1. Zijin Copper Co., Ltd.;

2. Fujian Key Laboratory for Green Production of Copper and Comprehensive Utilization of Associated Resources)

Abstract: Copper is a non-ferrous metal closely related to human activities, widely used in electrical engineering, light industry, machinery manufacturing, construction, and defense sectors. This study systematically analyzes the factors affecting cathode copper quality, including anode plate physical specifications and composition, cathode plate quality, electrolyte composition, electrolyte circulation system volume, organic additive dosage, electrolyte temperature, cell loading quality, and short circuit handling at the cell surface. Through years of refined management and optimized control processes, the quality of cathode copper has been continuously improved. The first-pass rate of cathode copper increased from 88.16 % in 2017 to 95.51 % in 2020, and the final yield of reworked cathode copper reached 99.88 %, significantly enhancing the quality of cathode copper to meet high-purity standards and substantially boosting the brand image of "Zijin Copper".

Keywords: copper electrolysis; cathode copper; pass rate; refined management; quality

(上接第 38 页)

Research on pyrometallurgical copper smelting technology based on SO₃ concentration control

Shen Yanmin, Liu Wenye, Guo Chunli

(Hangzhou Safe Production Science and Technology Co., Ltd.)

Abstract: To address the issues of significant SO₃ generation during pyrometallurgical copper smelting, which causes severe equipment corrosion and affects the quality of the final product, a method utilizing sphalerite and galena for SO₃ concentration control in pyrometallurgical copper smelting is proposed. Based on a thorough analysis of the temperature and components affecting SO₃ formation, this method primarily involves spraying and blowing sphalerite and galena into the boiler flue to reduce oxygen concentration, thereby controlling SO₃ levels in the flue gas. Experimental results indicate that, compared to the original SO₃ concentration of 0.5 %, the addition of sphalerite and galena reduced the overall SO₃ concentration to below 0.01 % in the tests. The copper grade ranged between 99.9 % and 100 %, whereas copper grades obtained without any oxygen-consuming agents ranged from 99.4 % to 99.6 %. Therefore, this method has significant positive implications for controlling the quality of pyrometallurgical copper smelting products.

Keywords: copper smelting; sphalerite; galena; pyrometallurgical copper smelting; SO₃; concentration control