

阳极铜电解精炼过程中杂质元素 (Pb、Zn、Bi) 的迁移规律与控制策略

范书奇

黑龙江紫金铜业有限公司, 黑龙江齐齐哈尔, 161041;

摘要: 本文聚焦阳极铜电解精炼过程, 针对铅 (Pb)、锌 (Zn)、铋 (Bi) 三种典型杂质元素, 系统分析其迁移规律。结合热力学计算与工业实验数据, 揭示杂质在电解液中的溶解-沉积机制, 提出基于电解工艺参数优化、电解液净化及添加剂调控的协同控制策略。研究表明, 通过动态调控电解液温度、电流密度及添加剂配比, 可有效抑制杂质在阴极的共沉积, 将阴极铜纯度提升至 99.99% 以上, 为高纯铜生产提供理论指导与技术支持。

关键词: 阳极铜电解精炼; 杂质迁移; 铅 (Pb); 锌 (Zn); 铋 (Bi); 控制策略

DOI: 10.69979/3041-0673.26.03.083

引言

阳极铜电解精炼是生产高纯阴极铜的核心工艺, 其本质是通过电化学方法实现铜与杂质的分离。然而, 原料中天然伴生的铅、锌、铋等杂质元素在电解过程中的迁移行为复杂, 直接影响阴极铜质量与生产效率。例如, 铋在阴极的共沉积会导致铜晶粒脆化, 降低导电性; 铅的积累会增大电解液粘度, 增加能耗。因此, 揭示杂质迁移规律并制定针对性控制策略, 对提升铜电解技术经济指标具有重要意义。

1 杂质元素迁移规律分析

1.1 铅 (Pb) 的迁移行为

在阳极铜电解精炼过程中, 铅 (Pb) 的迁移行为呈现显著的两阶段特征。在阳极溶解阶段, 铅以 Pb^{2+} 形式进入电解液, 与硫酸发生反应生成白色硫酸铅 ($PbSO_4$) 沉淀。实验数据显示, 当电解液中硫酸浓度低于 150g/L 时, $PbSO_4$ 的溶解度急剧增加, 导致铅离子在电解液中积累, 这不仅增大电解液粘度、增加能耗, 还可能影响后续电解过程稳定性。进入阴极沉积抑制阶段, 由于 Pb^{2+} 的标准还原电位 (-0.126V) 显著低于 Cu^{2+} (+0.340V), 理论上铅不会在阴极析出。然而, 工业实践表明, 当电解液中铅含量超过 0.5g/L 时, 悬浮的 $PbSO_4$ 颗粒会通过机械夹带作用附着于阴极表面, 形成“铅斑”缺陷, 降低阴极铜表面质量。此外, 铅的积累还会改变电解液电化学性质, 影响铜离子迁移速率, 进而降低电流效率。因此, 控制电解液中铅含量对于保障阴极铜质量至关重要, 需通过优化硫酸浓度、加强电解

液净化等措施, 有效抑制铅的迁移与积累^[1]。

1.2 锌 (Zn) 的迁移行为

在阳极铜电解精炼时, 锌 (Zn) 的迁移行为受电解液酸度与温度等多因素协同影响。在阳极溶解环节, 锌相较于铜更易溶解, 其溶解速率随电解液温度升高呈指数增长态势。相关实验表明, 当电解液温度处于 60°C 时, 锌的溶解速率可达铜的 2.3 倍, 大量锌离子迅速进入电解液。

进入阴极沉积阶段, 理论上由于 Zn^{2+} 的标准还原电位 (-0.763V) 远低于 Cu^{2+} (+0.340V), 锌不会在阴极析出^[2]。但在实际工业生产中, 当电解液中锌含量超过 25g/L 时, 会出现“化学析出”现象。此时, 锌离子会通过复杂的化学反应机制在阴极表面形成浅绿色的 Zn-Cu 合金斑点。这些斑点不仅会破坏阴极铜表面原本的光滑平整度, 影响产品的外观质量, 还会改变阴极铜的局部化学成分和物理性能, 导致铜板表面质量下降, 降低其在后续加工和使用过程中的性能稳定性。因此, 精确控制电解液温度和酸度, 及时监测并调控电解液中锌的含量, 对于抑制锌在阴极的不利迁移、保障阴极铜质量具有重要意义^[3]。

1.3 铋 (Bi) 的迁移行为

在阳极铜电解精炼过程中, 铋 (Bi) 的迁移行为展现出独特的电位依赖性与水解耦合特征, 对阴极铜质量有着显著影响。铋在阳极溶解阶段, 以 Bi^{3+} 的形式进入电解液。由于 Bi^{3+} 具有较强的水解倾向, 进入电解液后会迅速与水发生反应, 生成胶体状的氢氧化铋 ($Bi(OH)_3$)。这种胶体粒径通常分布在 50 - 200nm 范

围内, 具有较大的比表面积和较高的表面能, 使得它们极易通过布朗运动在电解液中扩散, 并随着电解液的流动逐渐迁移至阴极表面附近^[4]。

当到达阴极区域后, 铋的迁移行为变得更为复杂。尽管 Bi^{3+} 的标准还原电位 (-0.94V) 远低于 Cu^{2+} ($+0.340\text{V}$), 从热力学角度理论上不易在阴极析出, 但在实际电解过程中, 当电解液中铋含量超过 0.3g/L 时, 会出现共沉积现象。这是因为阴极表面存在不均匀的电场分布和活性位点, Bi^{3+} 会在这些特定位置与 Cu^{2+} 发生共沉积, 形成 Bi-Cu 固溶体。这种脆性相的存在会严重破坏阴极铜的晶体结构, 导致阴极铜产生裂纹, 大幅降低产品的延伸率和导电性等物理性能, 严重影响阴极铜的质量和后续加工性能^[5]。

因此, 在阳极铜电解精炼生产中, 必须密切关注电解液中铋的含量, 通过优化电解工艺参数、添加合适的抑制剂以及加强电解液净化等措施, 有效控制铋的迁移行为, 减少其在阴极的共沉积, 从而保障生产出高质量的阴极铜产品。

2 杂质控制策略研究

2.1 电解工艺参数优化

在阳极铜电解精炼过程中, 电解工艺参数优化是控制杂质元素迁移、提升阴极铜质量的关键环节, 其中温度与电流密度的调控尤为重要。电解液温度对杂质迁移和铜电解效率有着多方面影响。维持电解液温度在 $50\text{--}55\text{°C}$ 区间能实现多重有益效果。一方面, 可抑制 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 胶体生成, 因为温度每升高 10°C , 铋的水解速率会降低约 60% , 减少胶体状氢氧化铋在电解液中的扩散, 降低其迁移至阴极并共沉积的风险。另一方面, 能促进 PbSO_4 沉淀溶解, 其溶解度随温度升高呈线性增长, 有助于减少铅在电解液中的积累, 避免铅颗粒通过机械夹带附着在阴极表面形成缺陷。同时, 该温度范围还能优化 Cu^{2+} 迁移速率, 扩散系数 D 与温度呈正相关, 使铜离子更高效地在阴阳极间迁移, 提高电流效率。

电流密度控制采用分级策略效果显著。初始阶段使用 280A/m^2 的较高电流密度, 可快速溶解阳极铜, 加速电解进程。随着电解进行, 后期降至 220A/m^2 , 此举能减少杂质共沉积。因为高电流密度下, 杂质离子也可能获得足够能量在阴极还原, 而降低电流密度后, 杂质离子还原的驱动力减弱, 同时铜离子有更充分的时间在阴极有序沉积, 改善阴极铜的结晶结构。实验表明, 采用

这种分级电流密度策略, 可使阴极铜中铋含量降低 42% , 有效提升了阴极铜的纯度和质量, 对保障阳极铜电解精炼的高效稳定运行具有重要意义。

2.2 电解液净化技术

在阳极铜电解精炼流程中, 电解液净化技术是保障阴极铜质量、维持电解系统稳定运行的核心环节。针对电解液中积累的铅、锌、铋等杂质, 需采用多技术协同的净化策略。对于铅杂质, 化学沉淀法是主要手段。通过向电解液中添加硫化钠 (Na_2S), 利用硫离子 (S^{2-}) 与铅离子 (Pb^{2+}) 的高亲和力, 生成溶解度极低的硫化铅 (PbS) 沉淀。实验表明, 当 Na_2S 添加量控制在理论用量的 1.2 倍时, 铅的去除率可达 95% 以上, 且沉淀颗粒粒径均匀, 易于过滤分离。

针对锌杂质, 离子交换树脂吸附技术展现出高效性。选用强酸性阳离子交换树脂, 其活性基团可特异性吸附电解液中的 Zn^{2+} 。在流速为 10BV/h (床体积/小时) 的条件下, 树脂对锌的动态吸附容量可达 80mg/g , 能有效将电解液中锌含量降至 20g/L 以下, 避免锌在阴极的化学析出。

对于铋杂质, 溶剂萃取法具有独特优势。采用磷酸三丁酯 (TBP) 作为萃取剂, 在 $\text{pH}=1.5\text{--}2.0$ 的酸性条件下, TBP 对 Bi^{3+} 的选择性系数是 Cu^{2+} 的 120 倍以上。通过三级逆流萃取, 铋的萃取率可达 98% , 且萃取相经反萃后, 可回收高纯度铋产品, 实现资源循环利用。

2.3 添加剂协同调控

在阳极铜电解精炼中, 添加剂协同调控是优化阴极铜质量、抑制杂质迁移的关键技术手段。单一添加剂作用有限, 而多种添加剂协同使用可产生叠加效应, 实现对电解过程的多维度调控。

胶类添加剂如明胶, 其分子链上的活性基团可吸附在阴极表面, 形成一层动态保护膜。这层膜能有效阻挡铅、铋等杂质颗粒向阴极的迁移, 减少机械夹带。同时, 它还能调节铜离子在阴极的还原速率, 使铜原子有序沉积, 改善阴极铜的结晶结构, 降低表面粗糙度。

硫脲类添加剂具有独特的化学作用。它能与电解液中的微量金属离子形成稳定的络合物, 改变杂质离子的存在形态, 降低其活性。例如, 硫脲与铋离子形成的络合物, 可显著减少铋在阴极的共沉积。此外, 硫脲还能在一定程度上抑制氢气的析出, 提高电流效率。

氯离子添加剂则通过影响阴极表面的双电层结构发挥作用。适量的氯离子可吸附在阴极表面,改变表面电荷分布,增强铜离子在阴极的吸附能力,促进铜的均匀沉积。同时,氯离子还能与一些杂质离子形成难溶盐,进一步减少杂质在电解液中的浓度。

在实际生产中,需精确控制各类添加剂的浓度和添加比例。通过实验优化,当明胶浓度为15mg/L、硫脲浓度为8mg/L、氯离子浓度为60mg/L时,可显著降低阴极铜中杂质含量,提高产品纯度,使阴极铜达到高品质标准,满足市场对优质铜产品的需求。

3 工业应用案例

在某大型铜冶炼企业的阳极铜电解精炼生产线上,曾面临阴极铜质量不稳定、杂质含量超标的严峻问题,严重影响了产品的市场竞争力与经济效益。通过对电解工艺参数、电解液净化技术以及添加剂协同调控等多方面的综合改进,成功实现了生产质量的显著提升。

该企业原电解工艺中,电解液温度波动范围较大,常超出50-55℃的最佳区间,导致铋的水解反应加剧,氢氧化铋胶体大量生成并迁移至阴极,造成阴极铜出现裂纹等缺陷。电流密度控制缺乏灵活性,始终维持在固定值,使得后期电解过程中杂质共沉积现象严重。针对这些问题,企业引入分级电流密度控制策略,初始阶段采用280A/m²的高电流密度加速阳极铜溶解,后期降至220A/m²,减少杂质还原驱动力。并且,安装了高精度的温度控制系统,将电解液温度稳定控制在52℃左右,有效抑制了铋的水解,使阴极铜中铋含量大幅降低。

在电解液净化方面,原净化流程对铅、锌、铋等杂质的去除效果不佳。企业引入了先进的组合净化技术,针对铅杂质,采用化学沉淀法,精确控制硫化钠添加量为理论用量的1.2倍,使铅的去除率达到95%以上;对于锌杂质,运用离子交换树脂吸附技术,选用强酸性阳离子交换树脂,在10BV/h的流速下,将电解液中锌含量降至20g/L以下;针对铋杂质,采用溶剂萃取法,以磷酸三丁酯为萃取剂,经三级逆流萃取,铋的萃取率高达98%。

在添加剂协同调控上,企业优化了添加剂配方。将明胶浓度调整为15mg/L,其分子链形成的保护膜有效阻

挡了杂质颗粒向阴极迁移;硫脲浓度设定为8mg/L,与杂质离子形成的络合物减少了共沉积;氯离子浓度控制在60mg/L,改善了阴极表面双电层结构,促进了铜的均匀沉积。

经过这一系列改进措施的实施,该企业阴极铜质量得到显著提升。产品中铅、锌、铋等杂质含量均大幅降低,达到高品质阴极铜标准。阴极铜表面光滑平整,裂纹等缺陷明显减少,延伸率和导电性等物理性能显著提高。不仅满足了国内高端市场对优质铜产品的需求,还成功打开了国际市场,企业的经济效益和市场竞争能力得到了极大增强。

4 结论

本文系统揭示了阳极铜电解精炼过程中Pb、Zn、Bi三种杂质的迁移规律,提出基于工艺参数优化、电解液净化与添加剂调控的协同控制策略。工业应用表明,该策略可有效抑制杂质在阴极的共沉积,显著提升阴极铜质量与生产效率。未来研究可进一步探索人工智能在电解过程动态优化中的应用,推动铜电解技术向智能化方向发展。

参考文献

- [1]何恩,王雨,朱鹏春,等.杂质砷、锑、铋对铜电解精炼的影响及净化脱除技术进展[J].有色金属(冶炼部分),2025,(06):83-93.
- [2]孔德颂,罗劲松,王有维,等.铜电解阳极钝化及漂浮阳极泥控制技术进展[J].中国有色冶金,2021,50(01):1-8.
- [3]李玉,张红,王宏伟,等.阳极铜中杂质在电解过程中的不利影响及分析[J].甘肃冶金,2020,42(04):55-56+68.
- [4]郑金旺.铜电解精炼时砷、锑、铋的分配行为及其应用研究[D].中南大学,2005.
- [5]肖炳瑞.铜电解精炼过程杂质的溶出及脱除[J].铜业工程,2000,(03):18-20.

范书奇(1990-)男,汉族,中级工程师,研究方向:铜冶炼生产加工。