

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2023.03.005

铜电解系统铜、酸、杂质平衡工艺优化改造实践

林鸿汉

(紫金铜业有限公司,福建省铜绿色生产及伴生资源综合利用重点实验室,福建 上杭 364204)

摘要:在系统分析的基础上,通过增设电积槽脱铜、增加净化除杂能力、净化终液泵至阳极泥酸浸处理后的一系列技术改造,最终实现了电解系统铜、杂质和酸的平衡,保证阴极铜品质,提高了铜直收率,降低了生产成本,同时减少了脱铜终液废水处理成本、阳极泥酸浸过程中硫酸消耗,实现了效益最大化,对同行业具有重要的借鉴意义。

关键词:铜电解;酸;杂质;平衡;优化改造

中图分类号:TF811

文献标志码:B

文章编号:1007-7545(2023)03-0035-04

Practice of Optimization and Transformation of Copper, Acid and Impurity Balance Process in Copper Electrolytic System

LIN Hong-han

(Key Laboratory of Copper Green Production and Comprehensive Utilization of Associated Resources in Fujian Province, Zijin Copper Co., Ltd., Shanghang 364204, Fujian, China)

Abstract: On the basis of system analysis, through a series of technical modifications such as adding electrodeposition tank to remove copper, increasing purification and impurity removal capacity, and pumping the purification final solution to the anode sludge after acid leaching treatment, the balance of copper, impurities and acid in the electrolytic system was finally realized. The quality of cathode copper was guaranteed. The direct copper yield was improved. The production cost was reduced. At the same time, the cost of wastewater treatment in the final solution of copper removal and sulfuric acid consumption in the process of acid leaching of anode mud were reduced, and the benefit was maximized, which has important reference significance to the same industry.

Key words: copper electrolysis; acid; impurities; balance; optimization transformation

目前国内外铜精矿市场高杂矿种占比增大,As、Sb、Bi、Ni 元素在火法冶炼过程中难以完全除去,造成阳极板含杂质升高,阳极板上的杂质随电解过程不断溶出进入电解液,进而使电解液中杂质含量升高。某公司采用仓式配料—铜精矿蒸汽干燥—闪速熔炼—PS 转炉吹炼—回转式阳极炉精炼—永久不锈钢阴极电解精炼生产阴极铜,另外,40 万 t/a

扩改工程的建成将极大地提升铜电解系统生产能力,但是仍然存在铜电解液铜、酸、杂质平衡和净化除杂难题。电解液中杂质含量过高,随着电解的进行会因为机械黏附、共同电解等出现在阴极铜板上,降低电解铜质量,同时杂质离子增多会消耗电解液中硫酸,降低电解液中硫酸浓度,增大槽电压和电耗。为确保电解液杂质成分稳定,目前主要采用诱

收稿日期:2022-10-17

基金项目:福建省自然科学基金资助项目(2019J06028)

作者简介:林鸿汉(1971-),男,高级工程师

导法脱杂技术净化电解液,该技术需要将脱杂前的电解液通过一次脱铜电积方式先进行脱铜处理,将电解液的铜离子降低至 25 g/L 左右再进行脱杂,以提高后续除杂时的电流效率^[1]。为避免电解铜的质量受到电解液中杂质的影响,确保生产出的阴极铜符合国家标准^[2-3],须经常开路电解液进行净化除杂,所以净液脱杂能力亟需实现提升。

铜电解精炼过程中,阳极的电流效率通常高于阴极的电流效率,导致阳极板铜溶解速度高于阴极铜的析出速度,进而电解液中铜离子浓度升高,为保证电解过程铜离子平衡及阴极铜质量,需要不断开路电解液进行脱铜处理^[4]。某公司前期采用生产硫酸铜来降低电解液中铜离子浓度,硫酸铜采用折价方式外售,该工艺会导致电解液系统中的铜大量损失,造成折价损失。针对以上缺点改用电积脱铜处理电解液,维持电解液中铜离子平衡,同时回收多余的铜,间接提升企业经济效益。

电解液中的硫酸含量一般波动于 170~190 g/L,

并有采用高酸电解液进行电解的趋势。因为酸度愈大,电解液的导电性愈好,但是电解液中的硫酸含量也不可能无限地提高,因为硫酸浓度增大,会导致硫酸铜的溶解度降低,严重时电解过程中便有硫酸铜晶体从溶液中析出。先采用脱杂终液泵入阳极泥酸浸工序,开路部分硫酸,实现电解液中酸平衡^[5-6]。本文就某公司铜电解系统铜、酸、杂质平衡工艺优化改造实践进行阐述,以期为同行业从业人员提供借鉴。

1 提升净液脱杂能力实现杂质平衡

高杂质含量的电解液对阴极铜质量危害大且难处理,综合近年来的研究成果,表 1 为影响铜电解过程的杂质种类^[7]的分类。从表 1 可知,第四类杂质电位与铜接近,是铜电解过程最有害的杂质,在电流作用下,它们既能与铜一起(甚至优先)在阳极发生电化学溶解,又可以在阴极上与 Cu^{2+} 一起析出,或以其它形式进入阴极,对阴极铜的外观质量和化学成分产生影响。

表 1 铜电解过程杂质种类

Table 1 Kinds of impurities in copper electrolysis process

杂质种类	特性	主要杂质	主要存在形式
第一类	比铜电性正	Au、Ag 和铂族金属	几乎全部以沉淀形式进入阳极泥(如 AgCl 等),
第二类	比铜电性负	Zn、Fe、Ni、Pb、Sn	大部分以硫酸盐沉淀等形式进入阳极泥,或以离子形式进入电解液
第三类	不溶解	O、S、Se 等的化合物	直接进入阳极泥
第四类	与铜电位接近	As、Sb、Bi	漂浮阳极泥或进入电解液

针对上述 As、Sb、Bi 等杂质元素,主要开设净液工序,对电解液进行净化和调整,维持电解液中铜、酸、杂质离子在合理的范围内,保证电解过程的正常运行。净液对电解液成分实施总量控制,本次净液脱杂能力提升过程中,主要是扩建净液脱杂槽和优化粗硫酸镍生产工艺,下面分别进行介绍。

1.1 扩建净液脱杂槽

在净液原有系统基础上,增加 2 组(每组 10 个)净液脱杂槽(即二次脱铜槽)及增加一套整流系统;每个净液脱杂槽装 29 块阴极、30 块阳极,同时配套 1 台 12 脉波整流变压器、1 台整流柜、2 套(组)高频开关直流电源配套脱杂系统稳定运行。另外电解车间匹配新增一次脱铜系统(电积槽 1 组,20 个/组)即可满足扩建改造后的生产要求,改造后每天的净液处理量增加到 373 m³,As、Sb、Bi 等杂质的溶出率提升 40% 以上。改造后净液主要技术指标见表 2。

表 2 改造后的净液工序主要技术指标

Table 2 Main technical indexes of the clean liquid process after transformation

序号	项目	指标
1	每天净液量/m ³	373
2	杂质的溶出率/%	As 80
		Sb 25
		Bi 25
		Ni 80
3	杂质的脱除率/%	As 90
		Sb 85
		Bi 85
		Ni 60
4	脱铜电流密度/(A·m ⁻²)	260
5	每槽阴极片数/块	23
6	每槽阳极片数/块	24
7	极距/mm	130
8	槽利用率/%	90

1.2 硫酸镍生产工艺改为蒸发浓缩与冷冻结晶联合工艺

硫酸镍生产由原来的冷冻结晶工艺改为蒸发浓

缩与冷冻结晶联合工艺,电解液精蒸发浓缩后降低冷冻结晶母液处理量,选择较小功率冷冻机组及减少冷冻结晶罐数量即可满足镍脱除要求。调整后主要工艺参数如下。

蒸发系统能力:处理原液经过蒸发浓缩后,结晶母液密度达到 $(1.55\pm0.05)\text{ t/m}^3$,且蒸发温度控制在 $70\sim90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

冷冻机组能力:满足同时冷冻 70 m^3 溶液,20个小时内将冷冻结晶槽内预冷后的蒸发后液从 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷却到 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下进行结晶。

设备附件及防腐:设备及配套的气动阀、止回阀、减压阀、自动排液阀、液位计,流量计、压力变送器等全部要采用知名厂家产品,且配套的管道、阀门、钢结构平台、设备基础要具备足够防腐蚀能力。

蒸发浓缩与冷冻结晶联合工艺改造后,母液处理量增大到 $140\text{ m}^3/\text{h}$,游离水含量降低至 5% 以下,同时镍脱除率由原来的 55% 提升至 $70\%\sim75\%$ 。

参数控制指标为:蒸发温度 $70\sim90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、预冷终点温度 $\leq 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、冷却结晶温度 $\leq -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、处理量 $\geq 140\text{ m}^3/\text{d}$ 、镍脱除率 $\geq 70\%$ 、硫酸镍产品游离水含量 $\leq 5\%$ 。

2 增设电积脱铜槽实现铜平衡

在40万t/a扩改过程中,电解车间原有电解槽总数960槽,分为64组,每组15槽,本次扩产改造新增340槽,分为17组,每组20槽,扩产后达到1300槽,共81组。由于电解系统的扩改,为保证电解液中铜及杂质离子浓度平衡,导致电解液开路处理量增加,目前电解液开路量增加到 $400\text{ m}^3/\text{d}$ 。为此净液工序采用电积脱铜法优先回收电解液中多余的铜,保证电解液中的铜离子溶度满足电解工序要求,同时降低净液脱杂母液量。电积脱铜具体方案主要有与电解净化液混合后大流量循环生产电积铜、直接与脱杂始液混合进入净液系统、一次脱铜终液产出电积铜,详见表3。

表3 电积脱铜方案
Table 3 Electrodeposition copper-removal scheme

方案序号	方案内容	方案效果
1	与电解净化液混合后大流量循环生产电积铜	硫酸酸度高,大部分杂质元素不能脱除,阴极铜表面颜色易发黑、发暗,系统盐酸添加剂需大幅度调整
2	直接与脱杂始液混合,进入净液系统处理	不能产出合格电积铜,能耗高,镍浓度偏低,不利于后续粗硫酸镍生产工艺的硫酸镍产量、质量
3	一次脱铜终液产出电积铜,杂质可以脱除	盐酸添加剂微量调整,不影响阴极铜产品质量,但需控制杂质总量

从方案论证效果看,方案1和方案2不能产出品质及外观合格的阴极铜,本次改造采用方案3可产出合格电积铜,确保电解液中铜离子平衡,且不影响阴极铜品质。

40万t/a扩改一次脱铜电解槽主要技术参数:处理废电解液量 $410.05\text{ m}^3/\text{d}$;一次脱铜电解槽内尺寸 $5\,840\text{ mm}\times1\,170\text{ mm}\times1\,400/1\,600\text{ mm}$;电流密度 210 A/m^2 ;同极中心距 100 mm ;脱铜电流效率 90% ;槽作业率 90% ;电解槽极板数:阴极54块/槽、阳极55块/槽;阴极尺寸 $1\,010\text{ mm}\times1\,029\text{ mm}$;阴极周期7天。

铜及杂质的电化当量分别为:Cu 1.185、As 0.932、Sb 1.514、Bi 2.598 g/(A·h)。

净液工序新增1组(20槽)电积槽对一次脱铜终液电积处理,因为在铜电解过程中,阳极板中铜溶解速度高于阴极上析出的铜单质,导致电解液中的铜离子浓度持续升高,为了保持铜电解系统的铜平衡,需不断开路电解液进行脱铜处理,开路一次电解液需要每次脱铜电积槽6.9个,因一次脱铜电积槽

布置在电解车间内,同时场地富余以后续工艺调整等综合考虑,故选择一次脱铜槽每组槽数同生产电解槽一样为20个/组。再调整好各步骤的工艺参数,使得净液处理电解液时所产结晶硫酸铜可直接返溶送电解系统,减少外卖硫酸铜的折价损失,间接提升企业经济效益。

3 运用脱杂终液进行阳极泥浸出实现酸平衡

铜电积过程中,理论上生产1t铜,可产出1.5t硫酸,电积脱铜工艺年生产阴极铜约1000t,产生硫酸约1500t/a。阳极泥液固比按照1:1,预浸 H_2SO_4 100~110g/L,加压浸出 H_2SO_4 350~450g/L,两步合计所需硫酸量为450~560g/L,按照该公司年处理5000t阳极泥测算,预浸及加压浸出工序所需硫酸约2500t/a,电积产生的硫酸可全部用于阳极泥硫酸浸出,一方面减少了阳极泥处理的硫酸耗量,另一方面维持电解液中的酸度基本平衡。

生产实际操作过程中,以净化终液的形式返回

阳极泥的加压浸出,原因是净化终液中铜及杂质等含量较低、硫酸含量高的特性,满足阳极泥浸出铜过程中对酸度的需求,同时又避免铜离子含量过高造成浸出槽、管道的硫酸铜结晶析出,进而堵塞管道。

4 结论

1)为保证电解液中铜离子浓度维持在45~50 g/L,新增电积脱铜槽,按计划开路部分电解液,生产电积铜产品,形成实现电解系统的铜平衡。

2)通过增加净液脱杂槽和蒸发浓缩与冷冻结晶联合工艺,有效脱除电解液中砷、锑、铋、镍等杂质含量,实现了电解系统的杂质平衡,提升阴极铜质量。

3)将脱杂终液回用至阳极泥酸浸,一方面减少了阳极泥硫酸的耗量,另一方面也维持电解液中的酸度平衡。

4)通过整体改造,最终实现铜电解系统铜、酸、杂质三平衡工艺,在此基础上逐步改善阴极铜质量,提高金属铜的直收率,减少中间物料的堆积,减少铜损失,提高企业经济效益。

参考文献

- [1] 罗劲松. 赤峰云铜铜电解净液工序的工艺设计[D]. 昆明:昆明理工大学,2007.
LUO J S. Process design of copper electrolytic purification process of Chifeng Yunnan Copper [D]. Kunming: Kunming University of Technology,2007.
- [2] 朱祖泽,贺家齐. 现代铜冶金学[M]. 北京:科学出版社,2003.
- ZHU Z Z, HE J Q. Modern copper metallurgy[M]. Beijing: Science Press,2003.
- [3] 占康乐,李俊标,邹贤. 铜电解净液工艺优化[J]. 世界有色金属,2021(3):5-7.
ZHAN K L, LI J B, ZOU X. Optimization of copper electrolytic purification process[J]. World Nonferrous Metals,2021(3):5-7.
- [4] 王冲. 云铜铜电解生产铜离子平衡的工艺选择及经济评价[J]. 中国有色冶金,2012,41(6):18-21.
WANG C. Process selection and economic evaluation of copper ion balance in Yunnan Copper Electrolysis[J]. China Nonferrous Metallurgy,2012,41(6):18-21.
- [5] 曹修运. 湿法炼锌中酸平衡的分析与对策[J]. 有色冶炼,1998(9):16-20.
CAO X Y. Analysis and countermeasures of acid balance in zinc hydrometallurgy[J]. Nonferrous Smelting, 1998(9): 16-20.
- [6] 彭造伟,陈昭云,孔俊杰,等. 锌氧压浸出工艺中酸平衡对湿法冶炼工艺的影响[J]. 云南冶金,2020,49(4):53-58.
PENG Z W, CHEN Z Y, KONG J J, et al. Effect of acid balance in zinc oxygen pressure leaching process on hydrometallurgical process[J]. Yunnan Metallurgy, 2020,49(4):53-58.
- [7] 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.
ZHENG J W. Distribution behavior of arsenic, antimony and bismuth in copper electrolytic refining and its application[D]. Changsha: Central South University, 2005.