

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.04.006

平行流铜电解新技术的应用与发展

梁源^{1,2}, 黄凤珍^{1,2}

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

摘要: 平行流铜电解精炼新技术自2011年首次720槽大规模工业化应用以来, 已发展10年有余, 电流密度从330 A/m²一跃提升至420 A/m²以上, 经济技术指标先进。通过对新技术的研发机理阐述、生产实践应用案例介绍、技术经济指标对比分析、未来发展前景期望等方面进行论述, 得出平行流铜电解新技术在提高电解过程的时空产率上有绝对优势, 为今后极高电流密度下实现化学和物理质量方面铜沉积技术研发奠定基础。

关键词: 平行流技术; 研发机理; 生产实践; 前景期望

中图分类号: TF811 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-7545(2022)04-0041-08

Application and Development of New Technology of Parallel Flow Copper Electrolysis

LIANG Yuan^{1,2}, HUANG Feng-zhen^{1,2}

(1. Zijin Copper Co., Ltd., Longyan 362604, Fujian, China
2. Fujian Key Laboratory for Green Production of Copper and Comprehensive Utilization of Associated Resources, Longyan 362604, Fujian, China)

Abstract: Parallel flow copper electrolysis refining new technology has been developed for more than 10 years, since the first 720 slots in 2011 large-scale industrial application, current density jumps from 330 A/m² to 420 A/m² above, and the new technology has advanced economic and technical indicators. Based on mechanism of development of new technology application, production practice case introduction, technical and economic index comparison and analysis, future prospects for development were mainly discussed. The new technology of parallel flow copper electrolysis has absolute advantages in improving the space-time yield of electrolysis process, which lays a foundation for the research and development of copper deposition technology to achieve chemical and physical quality under extremely high current density in the future.

Key words: parallel flow technique; research and development mechanism; production practice; future expectation

铜冶炼企业都在朝着高效、节能、环保、高质方向发展, 寻求最先进、最经济的技术代替传统工艺, 用性价比最高、最先进技术实现新旧动能转换和企业转型升级。铜电解精炼自1869年首次工业化以

来, 探索的脚步从未停止, 不锈钢阴极工艺逐步代替传统阳极片工艺, 实现了跨越式发展, 铜电解精炼工艺进入了2.0时代, 配套装备也实现了现代化, 但无论装备如何精良, 都无法逾越高电流密度下浓差极

收稿日期: 2021-10-30

作者简介: 梁源(1984-), 男, 工程师

化和阳极钝化两座大山,电铜表面“长粒子”问题严重影响铜沉积化学和物理质量。前人也尝试颠覆现有工艺以寻求重大突破,但无论采取何种办法,电流密度都很难突破 330 A/m² 大关^[1],距离最佳理论电流密度 1 000 A/m²^[2] 遥遥无期。平行流铜电解新技术^[3] 的问世,使电铜产能同等设备条件下提高了 50%,综合能耗降低了 30%,铜电解精炼技术又一次实现了跨越式发展,从此,铜电解精炼工艺进入了 3.0 时代。

1 平行流电解铜新技术的研发机理

1.1 极限电流密度与扩散边界层厚度之间的关系

在电解精炼金属沉积的过程中,必须始终从溶液内部向阴极补充相应的阳离子,该质量转移是通过扩散、对流和迁移来实现的^[4]。吴继烈^[2] 从理论

上分析了铜电解的理论极限电流密度 $i_{\text{极限}}$ 与扩散层厚度 δ_N 之间呈反比关系,通常情况下,扩散常数 D 和溶液浓度 c_0 都只能在非常窄的范围内影响 $i_{\text{极限}}$,对提高 $i_{\text{极限}}$ 的影响不大,只能通过减少扩散层厚度 δ_N 才能显著提高 $i_{\text{极限}}$ 。

1.2 自然对流

在原电池或电解池中,在没有电流的情况下,电解液浓度是恒定的且与位置无关。当接通电流时,电极表面的浓度 c_0 开始下降,溶液中各部分之间出现浓度差及温度差(电能转化为热能及溶液深度不同散热不同引起),引起自然对流。

铜电解过程中,由于阳极板中的铜溶解,阳极板正前方的铜离子浓度比电解液中的平均浓度高(图 1a),铜沉积在阴极板上,与溶液的平均浓度相比,阴极板前方的铜浓度较低(图 1b)。

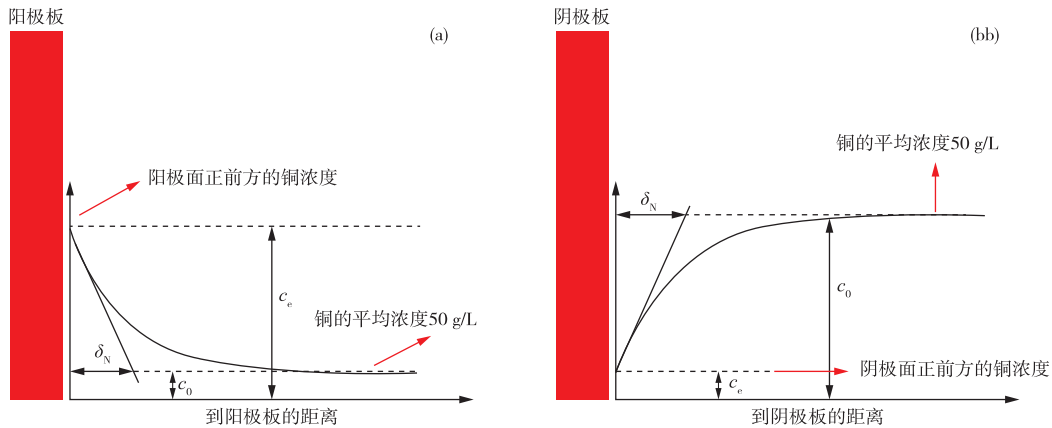


图 1 阳极板前面(a)和阴极板前面(b)的铜浓度

Fig. 1 Copper concentration in front of anode plate (a) and cathode plate (b)

电解液中各位置的密度可通过式(1)^[5] 进行计算。该密度与铜和酸的浓度有直接关系。

$$\rho = (841 + 1.95c_{\text{Cu}^{2+}} + 0.48c_{\text{H}_2\text{SO}_4})e^{\frac{53}{T}} \quad (1)$$

式中, ρ 为电解液密度(kg/m³); T 为绝对温度(K); $c_{\text{Cu}^{2+}}$ 和 $c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 分别为 Cu^{2+} 与 H_2SO_4 的浓度(g/L)。

阴、阳极之间的浓度差大小取决于电流密度,电流密度越大,阳极溶解越快,正前方的铜及其它杂质元素离子浓度越高;阴极电沉积结晶越快,阴极正前方的铜及其它杂质元素离子浓度越低。由于阴、阳

极前面的电解质层和电解液的平均密度之间存在密度差,因此阴极附近的电解液向上运动,而阳极前面的电解质层受溶解铜的影响,其密度较高,因此阳极附近区域的电解液向下流动,如图 2 所示。

1.3 强制对流

在电极表面附近液体的流动受到电极表面的阻滞作用,这种阻滞作用可以理解为摩擦阻力,在流体力学中称为动力黏滞。电极表面上切向液流速度的分布如图 3 所示,在距离电极表面 $x > \delta_N$ 处,液流流速为 u_0 ,电极表面的阻滞作用消失。

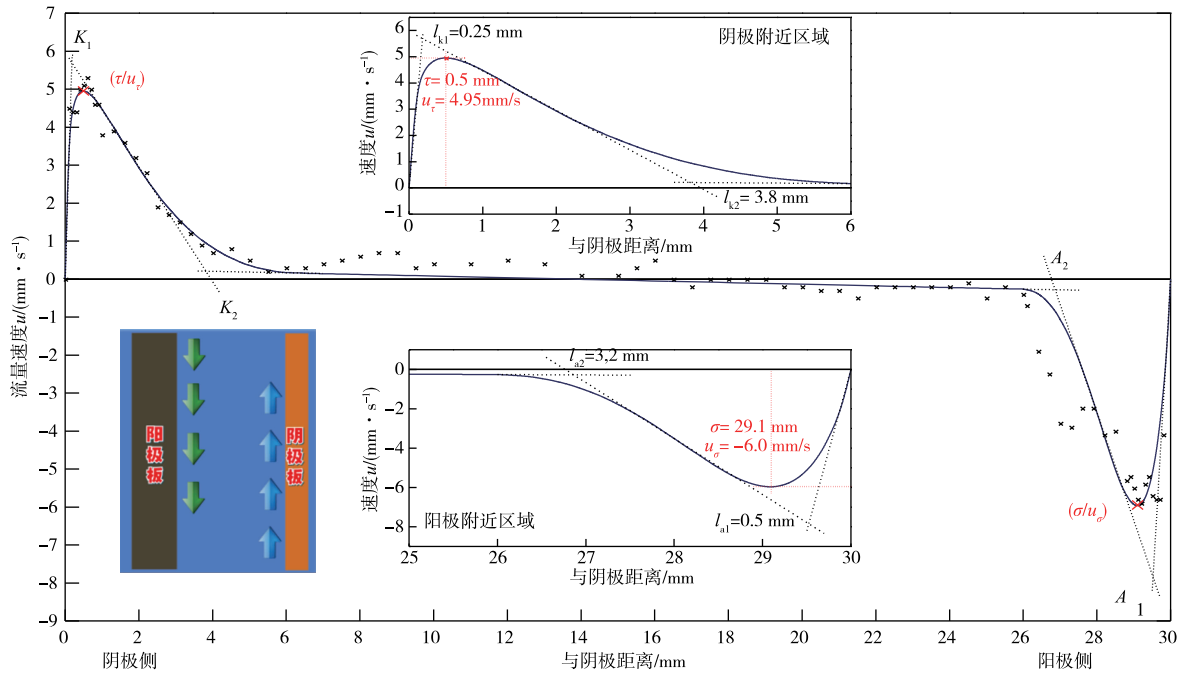


图2 电解过程两极之间电解液的流动形态—自然对流与流速^[6]

Fig. 2 Flow pattern of electrolyte between two poles of electrolysis process; Natural convection and flow rate^[6]

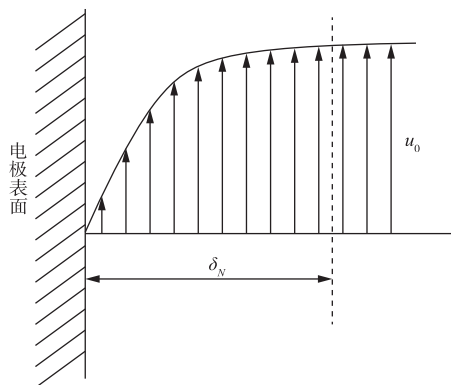


图3 电极表面上切向液流速度分布示意图

Fig. 3 Tangential flow velocity distribution on electrode surface

通过流体力学理论,可以推导出下列近似关系式^[4]:

$$\delta_N \approx \sqrt{\frac{\nu y}{u_0}} \quad (2)$$

式中, ν 为动力黏滞系数(cm^2/s),又称为动力黏度系数; y 为电极表面上某点距冲击点 y_0 的距离(m); u_0 为液流的切向初速度(m/s)。

由式(2)可以看出,随着 y 的增加,即距离冲击

点越远,则 δ_N 越大,为使 δ_N 减小,就需要增大 u_0 。

传统电解过程中,采用了电解液从电解槽的一端上进下出或下进上出方式强制对流,让 u_0 变大。李明周等^[7]对铜电解槽内电解液流场的数值模拟显示(图4),电解液有效循环流量仅占总循环量的15.41%左右,电解液循环利用率较低,而且槽内各处位置液流速度极不均匀,对电极表面冲击极为有限。

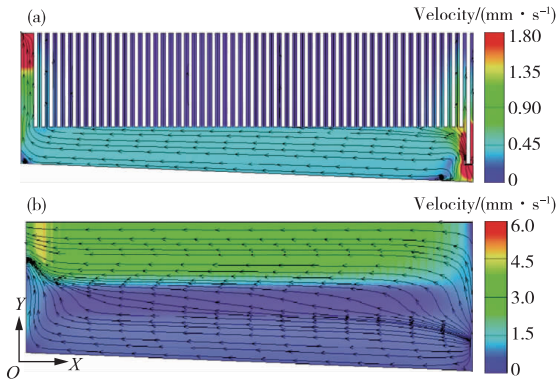


图 4 传统电解 Z 特征截面上电解液流动状况
 Fig. 4 Electrolyte flow on Z-characteristic section of conventional electrolysis

1.4 平行流电解新技术机理

基于前文所阐述的极限电流密度与扩散边界层厚度之间的关系、自然对流、强制对流,平行流技术正是使用此自然对流特性,通过改变电解液的液流方式与速度,新的电解液靠近阴极板流入每对电极之间的槽内,如图 5 所示。新的电解液在阴极板前面直接通过自然对流使得添加剂(骨胶、硫脲、阿维同和氯离子)均匀散布在阴极板上。电解液的高速平行流动也减少了边界层扩散厚度,进而使得电解过程可以在高电流密度下运行。

进入每对电极之间电解液强制流动方式可以有以下“上进下出或下进上出”两类 6 种:

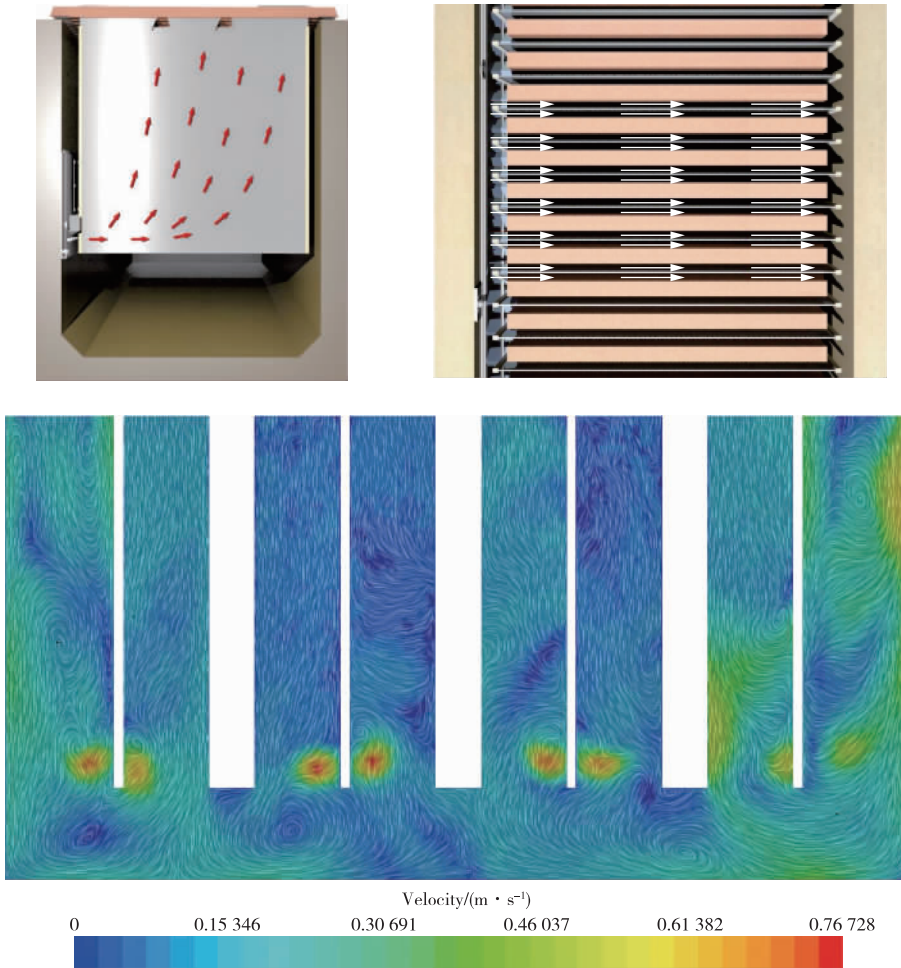


图 5 平行流电解液流动方式
 Fig. 5 Flow mode of parallel flow electrolyte

一是“上进下出”类:1)靠近阳极从上而下流动;2)靠近阴极从上而下流动;3)阴、阳极间正中从上而下流动;二是“下进上出”类:4)靠近阳极从下而上流动;5)靠近阴极从下而上流动;6)阴、阳极间正中从

下而上流动。

其中,方式 1)电解液贴近阳极表面,虽与阳极泥沉降方式一致,但大流量或稍有不慎,会激起电解液浑浊,出现大量漂浮阳极泥;方式 3)和 6)虽

然电解液流动距离阳极有一定距离,但还是靠近阳极,大流量很容易搅乱附着在阳极表面的阳极泥,引起电解液浑浊,出现大量漂浮阳极泥;方式2)电解液流动方向与自然对流液流层方向相反,有可能引起涡流现象,从而引起阴极表面生长凸瘤;方式4)电解液方向与阳极泥沉降方向相反,会引起大量漂浮阳极泥,阴极表面产生大量阳极泥

粒子,既不利于阳极泥的沉降,还会影响产品质量。经过分析对比,认为电解液靠近阴极表面从下而上流动,电解槽两端溢流,30%左右量的电解液靠近阳极从上而下流动,带动阳极泥沉降,阴阳极之间形成强制对流与自然对流相吻合的“内循环”运动模型是电解液的最佳流动方式,如图6所示。

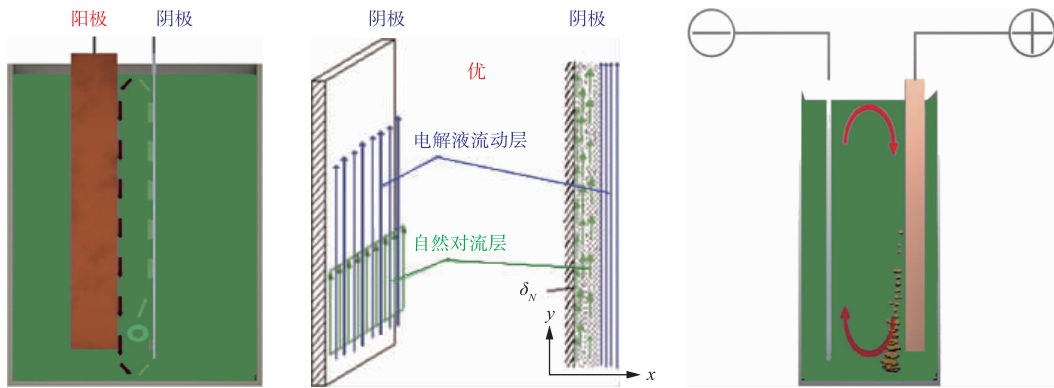


图6 最佳流动模型

Fig. 6 Optimal flow model

平行流新技术的优点:1)电极表面扩散层厚度 δ_N 有效减小;2)电解槽内添加剂分布、铜浓度、电解液温度分布更均匀;3)时空产率更高;4)长期成本节约上更优。

平行流工艺彻底改变了铜电解行业沿用多年的电解液进液方式和循环方式,从根源上解决了传统电解工艺始终无法破解的高电流密度条件下浓差极化这一关键性技术难题。实现电流密度和电解产能大幅提高。

2 工业生产应用情况

2.1 生产实践应用

近10年间,平行流铜电解技术的研究与应用迅速崛起,大规模生产应用的有平行流铜电解技术^[3]、底部交错式平行流^[8]、双向平行流技术^[9]3种,如图7所示,本质区别为电解液在极间进液方式和流量不同。表1为不同类型平行流技术在国内铜电解工艺中的应用对比。

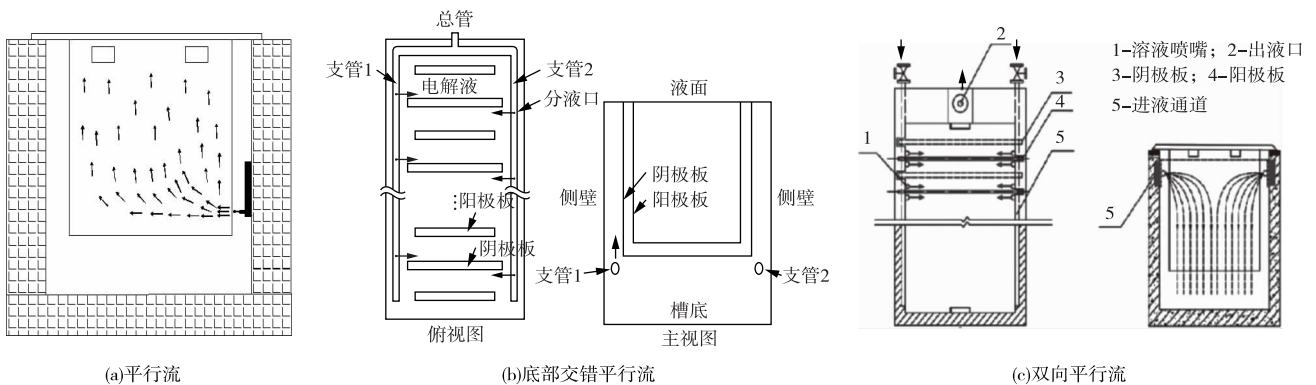


图7 不同进液方式的平行流

Fig. 7 Parallel flow with different inlet methods

表 1 不同类型平行流技术在国内铜电解工艺中的应用对比
Table 1 Application comparison of different types of parallel flow technology in domestic copper electrolysis

名称	传统工艺	平行流技术	底部交错式平行流	双向平行流
大规模应用投产时间	1978年	2011年6月	2016年5月	2018年11月
代表企业		祥光铜业	五矿铜业(湖南)	东南铜业
电流密度/(A·m ⁻²)	280~330	380~450	300	350~400
电解槽数/个	720~1 440	720	360(一期)	1 088
年产能/万 t	20~40	30	10	40
阳极周期/d	19/20	15/16	20	16
阴极批次/个	2	3	2	2
电解液温度/℃	62~66	66~68	62~65	65~68
单槽电解液流量/(L·min ⁻¹)	25~35	90~100	40	60~70
电解液含铜/(g·L ⁻¹)	42~46	48~52	45~48	46~50
电解液含氯/(mg·L ⁻¹)	40~45	50~55	40~45	50~60
电解液含酸/(g·L ⁻¹)	175~185	162~170	160~170	160~170
吨铜硫脲消耗量/g	40~55	70~80	40~50	40~60
吨铜骨胶消耗量/g	40~55	70~80	40~50	40~60
槽电压/V	0.29~0.4	0.35~0.48	0.30~0.36	0.35~0.45
短路数/‰	3.5~6.5	≤2	≤1.5	≤2

电解槽内添加剂分布、铜浓度、电解液温度分布更均匀^[3],传统工艺与平行流技术电解液温度与含铜浓度对比结果^[3]见表 2。从表 2 可以看出,与传统底管供液方式相比,平行流技术供液方式电解液含铜分布、槽内纵向电解液温度更加均匀。平行流

技术由于电流密度高,电流密度超过 340 A/m²^[4],电解槽热支出大于热收入,电解液实现了自热平衡,不需要使用换热器加热,依据环境温度和电流大小还需要进行降温处理。关于电解液的降温措施,主要通过板式换热器进行热交换^[10]。

表 2 传统工艺与平行流技术电解液温度与含铜浓度对比^[3]
Table 2 Comparison of temperature of electrolyte and copper content in electrolyte between conventional process and parallel flow technology^[3]

纵向深度/mm	电解槽内温度/℃						出液口含铜/(g·L ⁻¹)	
	平行流技术			传统工艺			平行流技术喷嘴出液口	传统工艺底管喷嘴出液口
100	66.5	66.8	67.0	63.5	63.7	63.4	50.87	47.84
110	66.4	66.5	66.7	63.9	64.0	63.5		
120	66.2	66.3	66.3	64.3	64.4	63.9	50.81	47.41
130	65.9	66.1	66.0	64.8	64.7	64.2		
140	65.7	65.9	65.8	65.1	65.3	65.1	50.74	47.31
150	65.6	65.8	65.4	65.4	65.6	65.4		
160	65.4	65.7	65.4	65.4	65.8	65.7	50.65	47.24
170	65.3	65.3	65.3	65.8	66.2	66.1		
180	65.1	65.1	65.2	66.3	66.1	66.5	50.64	47.01
200							50.58	46.88
△ _{max} 差值	-1.4	-1.7	-1.8	2.8	2.4	3.1	0.29	0.96

通过采用光纤电流传感器对电解槽中阴极电流进行测量,电解过程中电解槽阴极电流会发生变化,平行流技术下阴极极间电流密度分散性远小于一般传统工艺,到阴极后期,偏差稳定性优势更加明显,

如图 8 所示。

图 8 表明,平行流技术电解槽内电流分布更加均匀,电流分散性小,使得电流效率和残极率指标远远优于传统工艺,分别提高 2.89%和下降了 3.57%。

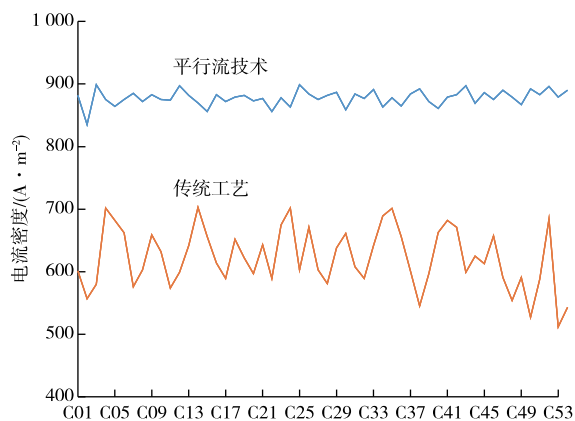


图8 平行流技术与传统工艺电解槽内
阴极极间电流分布曲线

Fig. 8 Current distribution between cathode
electrodes in parallel current technology and
conventional process electrolytic cell

2.2 投资及运行成本

平行流技术通过近10年的发展,工艺技术已非常成熟,生产稳定,产品质量优异,高效节能环保,实现了同等设备条件下电解产能提高50%以上的生产效率,综合能耗比国家标准《铜冶炼企业单位产品能源消耗限额》GB 21248—2014先进值降低25%,基建投资减少30%,技术和主要技经指标处于国际领先水平。作者根据近10年对该技术的实际经验和生产实践数据,对比计算分析了年产40万t阴极铜传统PC工艺与平行流工艺电解主要技术经济指标、基建投资、运行成本(差异部分),结果见表3。表3表明,从40万t阴极铜产能电解车间投资、运行、技术经济指标以及综合能耗、土地占用等方面比较,高电密平行流技术无论从基建,还是正常运营,较传统PC工艺有较大优势。

表3 400 kt阴极铜不同工艺投资运行成本分析

Table 3 Operating cost analysis of investment in different processes of 400 kt cathode copper

名称	常规PC工艺	平行流技术	备注
产能/万t	40.0	40.0	
电流密度/(A·m ⁻²)	300~320	380~420	
电流效率/%	98.0~99.0	99.0~99.4	
残极率/%	12.5~13.5	12.5~13.5	
槽时利用率/%	95.0~96.0	93.0~95.5	
槽电压/V	0.3~0.36	0.40~0.48	
吨铜直流电耗/kWh	280~310	350~390	
吨铜交流电耗/kWh	380~410	460~500	
阴极铜含银/(g·t ⁻¹)	9~12	5~7	阳极铜含银 700~800
厂房建筑投资/万元	26 000.00	20 500.00	
电解槽投资/万元	3 600.00	2 700.00	树脂电解槽
不锈钢阴极投资/万元	13 440.00	9 720.00	国产阴极板
电解质溶液/万元	2 800.00	2 100.00	铜价 6.5 万元/t, 硫酸 500 元/t
知识产权许可费/万元	/	900.00	每槽计价 1 万元
供电系统增值/万元	/	800.00	整流器系统
合计/万元	45 840.00	36 720.00	
电耗年成本/万元	8 000.00	9 800.00	电价 0.5 元/kWh
蒸汽耗年成本/万元	500.00	0.00	蒸汽计价 50 元/t(自产)
阴极包边条消耗年成本/万元	120.96	87.48	
槽存资金占压利息/万元	4 500.00	3 400.00	
基建投资节省利息/万元	/	-450.00	差异部分
人力成本/万元	/	-200.00	人均 10 万元/a
阴极铜含银/万元	/	-700.00	银计价 5 元/g
合计/万元	13 120.96	11 937.48	

3 未来发展前景期望

随着冶金设备智能化,操作控制自动化水平进一步提升,冶金生产与技术管理,技术改造与技术开发,冶金产品分析检测与工艺试验等,传统冶炼工艺未来必将实现智能冶金、数字冶金、绿色冶金。提高

电解精炼过程的时空产率已成必然趋势,未来高电流密度电解精炼技术将在下述方面具有广阔的发展前景:

1) 实现极限电流密度运行。在目前铜电解工艺技术条件下,铜电解的理论极限电流密度 $i_{\text{极限}}$ 计算值^[2]为 1 000 A/m²。随着冶金技术与装备智能化、

数字化发展水平的提高,控制与监测能力提升,电解质在极板间的运动实现内循环,阳极泥和电解液实现有效分离,电解质和电极之间的相对速度实现最佳匹配,槽型的进一步优化和改进,以及电解质溶液体系的改变,未来铜电解精炼有望实现 1 000 A/m² 甚至更高的电流密度下运行。

2)可逆电解的推广实践。由麦克斯韦方程和洛伦兹力定律可知,电解过程中电解槽内产生电磁场,且随着电流强度的增大,磁场强度也随之增大,磁场与带电物体(电荷或电流)之间的又会相互作用,电解槽通电状态下,槽内整个电解质是一个带电体,在电流作用下,离子发生对流和扩散。因此,电解过程可以充分利用磁场作用,在每个阴阳极之间增加逆阳极和逆阴极,形成闭合回路,实现“二次”电解的目的,从而提高电流效率,降低电能消耗,降低生产成本。据实验室研究结论(专利申请号 CN202110395817.3),电效已突破 180%,高电流生产,电耗将大幅下降。

3)粉末电解。粗铜粉末代替现今常规的阳极,在火法冶炼后,粗铜制粉或制粒。这些颗粒不断输送装入特制不溶阳极内腔,在直流电作用下溶解进入它们自己的电解质溶液中,Cu²⁺在阴极上不断结晶析出,电解不再产生有残极产出,配套的阳极整形加工机组和残极机组不再配备,电解实现连续生产。

4 结论

经过各冶炼厂近 10 年的生产实践及优化完善,平行流铜电解技术大规模实践运行已十分成熟和可靠,具有低投资、低成本、高效益等诸多优点,新技术对提高电解过程的时空产率上有绝对优势,未来发展前景广阔。

参考文献

- [1] WENZL C H, FILZWIESER I, FILZWIESER A, et al. Newest developments using the METTOP-BRX-Technology[C]//Proceedings of Copper 2010, 2010: 1713-1722.
- [2] 吴继烈, FILZWIESER A. 高电流密度铜电解技术的理论及实践[J]. 有色金属(冶炼部分), 2014(2): 13-17.
WU J L, FILZWIESER A. Theory and plant practice of high electric current density for copper electrolysis[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2014(2): 13-17.
- [3] 周松林. 高强度铜电解精炼新工艺与生产实践[J]. 有色金属(冶炼部分), 2013(2): 1-4.
ZHOU S L. New process and production practice of high strength copper electrolytic refining[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2013(2): 1-4.
- [4] 李荻. 电化学原理[M]. 北京:北京航空航天大学出版社, 2008: 152-167.
LI D. Electrochemical principle [M]. Beijing: Beijing University of Aeronautics and Astronautics Press, 2008: 152-167.
- [5] 李坚, 王达健, 朱祖泽. 铜电解液物理化学性质之一: 电解液的密度[J]. 有色矿冶, 2003, 19(3): 32-36.
LI J, WANG D J, ZHU Z Z. One of the physicochemical property of copper electrolyte: The density of electrolyte [J]. Non-ferrous Mining and Metallurgy, 2003, 19(3): 32-36.
- [6] NEWMAN J S. Electrochemical systems[M]. Prentice Hall, Englewood Cliffs, N Y, 1973.
- [7] 李明周, 黄金堤, 童长仁, 等. 铜电解槽内电解液流场的数值模拟[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(8): 2259-2265.
LI M Z, HUANG J D, TONG C R, et al. Numerical simulation of electrolyte flow in copper electrolytic cell[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(8): 2259-2265.
- [8] 邓文涛, 付伟岸, 袁剑平. 双向平行流技术在铜电解工艺中的应用与优势[J]. 有色金属设计与研究, 2019, 40(6): 22-25.
DENG W T, FU W A, YUAN J P. Application and advantages of bi-directional parallel flow technology in copper electrolysis process [J]. Nonferrous Metals Design and Research, 2019, 40(6): 22-25.
- [9] 王晁纯, 马海博. 平行流铜电解精炼工艺与生产实践[J]. 中国有色冶金, 2017, 46(4): 7-11.
WANG H C, MA H B. Parallel flow copper electrolytic refining process and production practice [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2017, 46(4): 7-11.
- [10] 朱祖泽, 贺家齐. 现代铜冶金学[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 491-581.
ZHU Z Z, HE J Q. Modern copper metallurgy [J]. Beijing: Science Press, 2003: 491-581.
- [11] 王亚民, 杨家庭, 梁源, 等. 一种电解液温度调节系统: ZL201420519558. 6[P]. 2015-02-04.
WANG Y M, YANG J J, LIANG Y, et al. An electrolyte temperature regulating system: ZL201420519558. 6 [P]. 2015-02-04.