

硝酸体系电解精炼制备高纯铜试验研究

杨文明¹, 王雨^{2,3}, 罗劲松^{1,2}, 邓戈^{1,2},
林艳^{2,3,4}, 曾文斌^{1,2}, 沐亚玲¹

(1. 云南铜业股份有限公司西南铜业分公司, 云南 昆明 650102;

2. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093;

3. 云南省中老能矿分析与技术创新国际联合研发中心, 云南 昆明 650093;

4. 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093)

摘要:以 4N 阴极铜为原料, 研究了用硝酸体系电解精炼制备高纯铜新工艺, 探讨了电解液成分对阴极铜中 S、Cl、典型正电性杂质及负电性杂质质量分数的影响规律, 分析了 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 原料纯度、电解液组分 (Cu^{2+} 、 HNO_3 和 Cl^- 质量浓度) 和电解周期对阴极铜纯度、杂质质量分数、电流效率和直流电耗的影响规律。结果表明: 在 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 纯度 99% 下配制电解液, 控制电解液中 Cu^{2+} 质量浓度 50 g/L、 HNO_3 质量浓度 31.5 g/L、 Cl^- 质量浓度 0.1 g/L、电解周期 72~120 h 最佳工艺条件下可制得纯度达 6N5、主控杂质元素均达到 GB/T 26017—2020 标准中 HPCu-6N 要求的高纯阴极铜。

关键词: 电解精炼; 高纯铜; 硝酸体系; 电解液; 制备

中图分类号: TF804.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2617(2024)03-0293-09

DOI: 10.13355/j.cnki.sfyj.2024.03.011

高纯铜因具有优异的热/电导率、可加工性和耐腐蚀性, 成为了新一代信息技术和半导体产业的关键原材料, 并被广泛用于键合丝^[1]、高端音频线^[2] 及溅射靶材等高新技术领域^[3]。由于制备技术存在较高门槛, 当前我国仅有数家头部企业具备规模化生产能力, 市场对外依存度较高^[4]。因此, 研发低成本、短流程高纯铜制备技术, 是确保我国关键原材料供应链安全和助力双碳目标的重点任务^[5]。

高纯铜制备技术主要有区域熔炼法^[6-7]、真空感应熔炼法^[8]、真空电子束(冷床)熔炼法^[9] 等物理提纯法, 以及离子交换法^[10]、电化学法^[11] 等化学提纯法。区域熔炼法^[12] 可用于制备单晶高纯金属, 但对平衡分配系数接近 1 的杂质脱除存在下限; 真空感应熔炼和真空电子束(冷床)熔炼法^[13] 能较好脱除饱和蒸气压高于铜的杂质, 但难以避免主金属烧损和

坩埚污染问题; 离子交换法是实现溶液纯化的优选技术, 但亟待开发选择性强、寿命长、再生性能优良的新型树脂; 电化学法是目前制备高纯金属普适性好、成本最低、应用最广的首选技术, 可分为电解精炼和电解沉积两大类, 现行电化学法制备高纯铜主要采用电解精炼技术, 且主要有硫酸体系^[14]、硝酸体系^[15] 和混酸体系^[16]。硫酸体系成本较低, 但高温高酸电解易导致溶液杂质偏高、阴极沉积层偏软易吸附包埋杂质等问题; 硝酸体系在常温低酸条件下即可稳定电解, 且兼具强氧化性, 可促进电解液杂质交互自净化作用, 更适用于 6N 及以上高纯铜制备; 混酸电解体系兼具 2 种酸体系的除杂特点和不足, 相较于硝酸体系并无明显优势。针对现行工艺不足, 试验研究了硝酸体系电解精炼制备高纯铜, 分析了制备电解液原料纯度、电解液配方、电解周期等工艺

收稿日期: 2024-02-01

基金项目: 云南省自然科学基金面上项目(202001AT070089); 校企联合项目(XNTY-生产-11-2021-0130); 云南省建设面向南亚东南亚科技创新中心专项(202303AP140019)。

第一作者简介: 杨文明(1990—), 男, 苗族, 本科, 工程师, 主要研究方向为铜电解。

通信作者简介: 林艳(1979—), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为金属电沉积绿色节能技术、大宗固废资源化回收利用。

E-mail: yue_810416@126.com。

条件对高纯铜产品纯度和经济技术指标的影响规律,以期为电解法稳定制备 6N 高纯铜提供新的技术路径^[17]。

1 试验部分

1.1 试验原料

4N 阴极铜:来自云南某铜冶炼企业,经线切

割预制成具有一定规格的阳极板,经打磨、酸洗、水洗和烘干处理后,采用辉光放电质谱法(GDMS)对阳极板进行成分分析,结果见表 1。纯度为 99.994 914%。

以硝酸-硝酸铜体系作为电解液,配制电解液所用试剂为 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 HNO_3 (分析纯)、 HCl (分析纯)等,采用超纯水进行配制。

表 1 4N 铜原料成分

10^{-6}

Ag	Al	As	Au	B	Be	Bi	Ca	Cd	Cl	Co	Cr	Fe
6	0.007 5	5	<0.001 0	0.000 5	<0.001 0	2	0.003 2	<0.001 0	1.753 7	0.000 3	0.000 6	10
Ga	Ge	Hg	K	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Nb	Ni	P	Pb
<0.001 0	<0.001 0	<0.001 0	0.002 4	<0.001 0	0.000 2	0.000 1	0.000 4	0.005 4	0.000 7	0.033 4	0.001 8	5
S	Sb	Se	Si	Sn	Te	Th	Ti	U	V	Zn	Zr	
15	4	2	0.026 9	0.002 4	0.001 3	<0.001 0	<0.001 0	<0.001 0	<0.001 0	0.005 1	<0.001 0	

1.2 技术原理

4N 阴极铜原料经前端硫酸体系的电解精炼除杂后仍存在一定含量的杂质,其中常见的有 Ag、As、Au、Bi、Cl、Fe、Ni、O、Pb、S、Sb、Se、Si、Sn、Te 和 Zn 等,均为国标《高纯铜》(GB/T 26017—2020)^[18]严格要求的主控杂质。根据杂质与主金属铜的标准电极电位对比,可将上述杂质分为 3 类:1)非金属杂质 S 和 Cl,国标对 S 和 Cl 含量有单独要求,但不纳入高纯铜纯度的计算;2)较铜析出电位显负电性的元素,如 Bi、As、Ge、Sb、Pb、Sn、Mo、Ni、Co、Cd、Fe、P、Ga、Cr、Zn、Si、B、Nb、V、Mn、Zr、Ti、U、Al、Th、Be、Mg、Na、Ca、K、Li;3)较铜析出电位显正电性的元素,如 Au、Hg、Ag、Se、Te。根据传统电化学理论,在阳极溶解过程中,较铜显负电性的元素将溶解进入电解液;而较铜显正电性的元素,将以阳极泥的形式从阳极上脱离并在滤袋中被收集,根据沉淀所对应的化合物在电解液中的溶度积,极少数可能以游离的离子形态进入电解液。在阴极还原过程中,通常较铜析出电位显负电性的元素不会在阴极析出,但可能会在阴极沉积过程中被新沉积的铜包覆;而较铜析出电位显正电性的元素,其离子会在阴极析出,也可能以化合物或配合物形式在阴极被包覆。除 S、Cl 外,国标《高纯铜》(GB/T 26017—2020)中主金属 Cu 及主控杂质元素的标准电极电位^[18]和各杂质离子与铜共沉积的理论浓度见表 2。

根据表 2 各元素的电极电位和共沉积浓度限

度,可初步判断各杂质在电解精炼过程的电化学行为及走向。Ag、Au、Hg、Se、Te 标准电极电位显著高于 Cu,溶液中如存在极微量浓度的杂质离子极有可能在阴极上与铜共沉积,因此,须严格控制这些杂质在电解液中的浓度。

1.3 试验步骤

采用 245 mm×85 mm×110 mm 亚克力板制成方形电解槽,容量为 2.3 L,加入配制好的电解液 2.0 L。以 4N 阴极铜为原料,经线切割预制成 60 mm×70 mm 的阳极板,用砂纸打磨并经酸洗、超声水洗后吹干待用。采用 75 mm×72 mm 的 316 L 不锈钢板作为阴极,用砂纸打磨至两面平整光洁,然后经超声洗涤和 10% 硫酸酸洗,用聚氯乙烯软质透明胶布包边绝缘,阴极板的有效面积为 45 mm×55 mm。将处理后的阳极板和阴极板外接 UTP1306S 型直流稳压电源的正极和负极,并通以直流电进行电解。

在电解过程中,电解槽置于 DZKW-S-8 型水浴锅中保证电解过程恒温;采用 BT300-02/YZ1515 型蠕动泵控制电解液的循环流速为 80 mL/min,循环方式采用下进上出式;根据电解液的实际蒸发量通过分液漏斗和流量刻度计补加超纯水以保证电解液体积稳定在 2.0 L。电解反应结束后,从阴极板上剥离阴极铜,用超纯水冲洗并烘干,使用分析天平称量阴极沉积层质量并记录;将残阳极去除套袋,用超纯水冲洗并烘干,用天平称残阳极质量并记录。

表 2 主金属及杂质的标准电极电位及浓度限度(25 °C, a_{Me} 为 1)

元素(Me)	电极反应	标准电极电位/V	与铜共沉积的理论浓度/(mol · L ⁻¹)
Au	$Au^+ + e^- \rightleftharpoons Au$	1.830	1.060×10^{-11}
Ag	$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	0.799	3.878×10^{-4}
Hg	$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg$	0.796	4.081×10^{-4}
Se	$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Se + 3H_2O$	0.740	1.175×10^{-12}
Te	$H_2TeO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Te + 3H_2O$	0.589	3.215×10^{-8}
Cu	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	0.340	0.625 ($E=0.334$ V)
Bi	$Bi^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Bi$	0.317	2.370
As	$HAsO_2 + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons As + 2H_2O$	0.240	1.181×10^2
Ge	$Ge^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ge$	0.247	1.890
Sb	$SbO^+ + 2H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Sb + H_2O$	0.204	7.343×10^2
H	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0.000	2.820×10^2
Pb	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	-0.126	5.613×10^6
Sn	$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$	-0.136	7.869×10^6
Mo	$Mo^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Mo$	-0.200	5.919×10^{11}
Ni	$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$	-0.257	4.690×10^8
Co	$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co$	-0.277	9.218×10^8
Cd	$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd$	-0.403	6.506×10^{10}
Fe	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	-0.440	2.271×10^{11}
P	$H_2PO_3 + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons P + 3H_2O$	-0.502	2.691×10^{18}
Ga	$Ga^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ga$	-0.529	1.060×10^{19}
Cr	$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr$	-0.740	4.751×10^{23}
Zn	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0.763	1.245×10^{16}
Si	$SiO + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Si + H_2O$	-0.808	5.696×10^{16}
B	$H_3BO_3 + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons B + 3H_2O$	-0.890	9.629×10^{26}
Nb	$Nb^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Nb$	-1.100	4.103×10^{31}
V	$V^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons V$	-1.130	3.020×10^{21}
Mn	$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn$	-1.170	1.166×10^{22}
Zr	$Zr^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Zr$	-1.550	2.287×10^{55}
Ti	$Ti^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ti$	-1.630	6.547×10^{28}
U	$U^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons U$	-1.660	9.089×10^{43}
Al	$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	-1.670	1.510×10^{44}
Th	$Th^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Th$	-1.830	3.862×10^{63}
Be	$Be^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Be$	-1.990	1.253×10^{34}
Mg	$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	-2.360	3.363×10^{39}
Na	$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$	-2.714	2.292×10^{22}
Ga	$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca$	-2.840	3.709×10^{46}
K	$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$	-2.925	8.095×10^{23}
Li	$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	-3.045	6.145×10^{24}

1.4 分析与测定

1.4.1 阴极铜样品的制备及分析

将剥离下来的阴极铜冲压出直径 35 ~ 45 mm 的圆形样品,将冲压好的样品用 2 000 目

金相砂纸打磨,后置于 $V(\text{硝酸})/V(\text{超纯水}) = 1/1$ 的硝酸溶液中浸泡 1 ~ 2 min,再用超纯水充分洗涤,清除全部外来污染物及表面残酸后干燥(避免氧化),并采用铝塑袋真空密封包装。根据

有色金属行业标准《高纯铜化学分析方法痕量杂质元素含量的测定》(YS/T 922—2013)规定,采用GDMS(赛默飞世尔,LH-S-046,Element GD)对高纯铜样品中杂质元素进行测定。

1.4.2 阴极铜杂质含量及纯度的计算

较铜正电性杂质质量分数 m_+ 计算公式见式(1)。

$$m_+ = \sum m_i \quad (1)$$

式中: m_i —较铜显正电性杂质质量分数, 10^{-6} , $i = \text{Au, Ag, Hg, Se, Te}$ 。

S、Cl 杂质总质量分数 $m(\text{S+Cl})$ 计算公式见式(2)。

$$m(\text{S+Cl}) = m(\text{S}) + m(\text{Cl}) \quad (2)$$

式中: $m(\text{S})$ —S 杂质质量分数, 10^{-6} ; $m(\text{Cl})$ —Cl 杂质质量分数, 10^{-6} 。

较铜负电性杂质总质量分数 m_- 计算公式见式(3)。

$$m_- = \sum m_j \quad (3)$$

式中: m_j —较铜显负电性杂质质量分数, 10^{-6} , $j = \text{Bi, As, Ge, Sb, Pb, Sn, Mo, Ni, Co, Cd, Fe, P, Ga, Cr, Zn, Si, B, Nb, V, Mn, Zr, Ti, U, Al, Th, Be, Mg, Na, Ca, K, Li}$ 。

高纯铜纯度 $P(\text{Cu})$ 计算公式见式(4)。

$$P(\text{Cu}) = \frac{1 - (m_+ + m_-)}{10^6} \times 100\% \quad (4)$$

式中: m_+ —较铜显正电性杂质总质量分数, 10^{-6} ; m_- —较铜显负电性杂质总质量分数, 10^{-6} ; 10^6 —

单位换算系数。

1.4.3 电解经济技术指标的评价

根据法拉第定律,阴极电流效率 η 计算公式见式(5)。

$$\eta = \frac{m}{1.1855It} \times 100\% \quad (5)$$

式中: m —实际沉积的阴极铜质量, g; I —电流强度, A; t —电解持续时间, h; 1.1855— Cu^{2+} 电化学当量, $\text{g}/(\text{A} \cdot \text{h})$ 。

电能消耗是每生产 1 t 阴极铜所消耗的直流电耗,计算公式见式(6)。

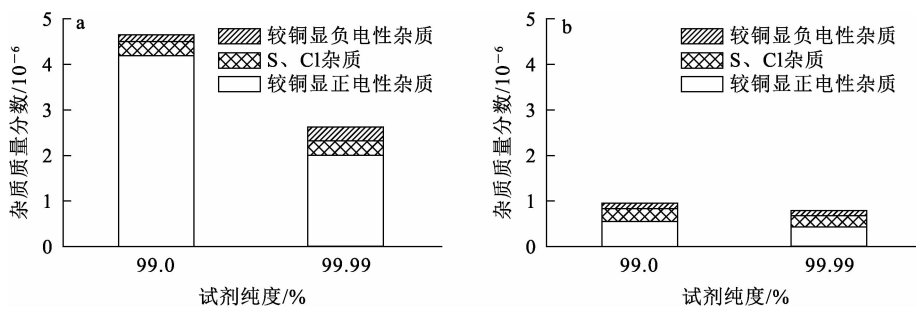
$$W = \frac{1000V}{1.1855\eta} = \frac{843.53V}{\eta} \quad (6)$$

式中: W —直流电耗, $\text{kW} \cdot \text{h}/\text{t}$; V —槽电压, V; η —阴极电流效率, %; 1000—单位换算系数。

2 试验结果与讨论

2.1 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 纯度对高纯铜电解精炼的影响

电解液成分为 Cu^{2+} 质量浓度 50 g/L、 HNO_3 浓质量度 6.301 g/L、 Cl^- 质量浓度 0.1 g/L,电解精炼采用恒电流电解,在电流密度 100 A/m^2 、电解温度 25 $^\circ\text{C}$ 、异极距 60 mm 条件下,考察试剂 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 纯度分别对阴极铜电解 0 h 生长面和电解 72 h 生长面的杂质质量分数的影响,试验结果如图 1 所示。



a—电解 0 h; b—电解 72 h。

图 1 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 纯度对主控杂质质量分数的影响

由图 1 看出:阴极铜产品中较铜正电性杂质质量分数受 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 纯度影响最大;随 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 纯度由 99% 升至 99.99%, 0 h 阴极铜生长面的铜纯度有较大提

升。这是因为电解初始阶段,阴极铜生长面的单质铜主要来自于硝酸-硝酸铜电解液体系中的 Cu^{2+} 还原,而 Cu^{2+} 由试剂 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 提供,因此, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 纯度对电解 0 h 阴极

铜生长面的铜纯度影响较大。但随电解精炼过程持续进行,阳极氧化溶解的铜离子逐渐补充进入电解液本体,因此,Cu(NO₃)₂·3H₂O 对阴极铜的质量影响逐渐减弱,电解 72 h 时,Cu(NO₃)₂·3H₂O 纯度对阴极铜生长面纯度已基本无影响。

随阴极铜沉积反应进行,Cu(NO₃)₂·3H₂O 试剂所带入的正电性杂质在一定电解周期内被新生成的铜吸附、置换和覆盖。随电解周期延长,电解液中正电性杂质逐渐脱除,铜生长面杂质含量明显降低,之后阴极杂质来源逐步转变为不断溶解的阳极板。综合考虑,在长周期电解过程中,可通过预电解处理以减少试剂纯度对阴极铜产品纯度的影响,为降低制备成本,建议 Cu(NO₃)₂·3H₂O 试剂纯度选用 99%。

2.2 Cu²⁺ 质量浓度对高纯铜电解精炼的影响

电解液中 HNO₃ 质量浓度 6.301 g/L,Cl⁻ 质量浓度 0.1 g/L,Cu²⁺ 质量浓度控制在 35~55 g/L 范围。电解精炼采用恒电流电解,在电流密度 100 A/m²、电解温度 25 ℃、异极距 60 mm、电解周期 72 h 条件下,Cu²⁺ 质量浓度对阴极铜 72 h 生长面杂质质量分数的影响规律如图 2 所示,对阴极铜纯度、电流效率和直流电耗的影响规律如图 3 所示。

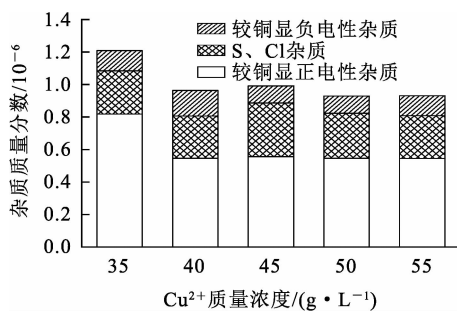


图 2 Cu²⁺ 质量浓度对阴极铜杂质质量分数的影响

由图 2 看出:随 Cu²⁺ 质量浓度由 35 g/L 增至 55 g/L,杂质总质量分数总体呈下降趋势;Cu²⁺ 质量浓度增至 40 g/L 时,杂质总质量分数为 0.96×10⁻⁶,之后进一步增大 Cu²⁺ 质量浓度,杂质总质量分数基本趋于稳定;随 Cu²⁺ 质量浓度增大,S、Cl 杂质和较铜负电性杂质质量分数基本稳定,分别维持在 0.26×10⁻⁶ 和 0.12×10⁻⁶;而较铜正电性杂质质量分数随 Cu²⁺ 质量浓度增大先下降后趋于稳定。

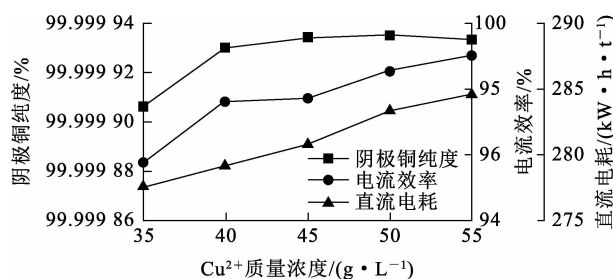


图 3 Cu²⁺ 质量浓度对阴极铜纯度、电流效率和直流电耗的影响

由图 3 看出:随 Cu²⁺ 质量浓度增大,阴极铜产品纯度升高,在 Cu²⁺ 质量浓度增至 40 g/L 后趋于稳定;电流效率随 Cu²⁺ 质量浓度增大而升高;直流电耗在 Cu²⁺ 质量浓度低于 45 g/L 时基本保持稳定,但在 Cu²⁺ 质量浓度高于 45 g/L 后呈升高趋势,这主要是因为 Cu²⁺ 质量浓度过高会导致电解液黏度和电阻增大,从而造成槽电压升高。

在电解精炼过程中,随 Cu²⁺ 质量浓度增大,电解液本体和电极表面 Cu²⁺ 质量浓度梯度增大,这有利于铜离子向阴极表面快速扩散,减少阴极表面铜离子贫化和浓差极化,从而抑制正电性杂质离子在阴极还原析出。由于 S、Cl 杂质和负电性杂质主要通过吸附或包埋影响阴极铜纯度,而正电性杂质可通过电沉积或置换在阴极析出,因此,在阴极还原反应速率一定时,铜离子浓度升高对负电性杂质的电化学反应行为影响较小;而对于正电性杂质,在铜离子浓度极低时即可在阴极上与铜共沉积,该电化学反应行为决定于正电性杂质与铜实际电极电位的差值;在离子电迁移过程中,铜离子浓度增大也会抑制正电性杂质向电极表面的迁移,因此,随体系中铜离子浓度增大,阴极铜中正电性杂质质量分数有一定程度降低。此外,铜离子浓度增大,有利于减少阴极上析氢副反应的发生,使电流效率提高。因此,综合考虑,确定 Cu²⁺ 质量浓度控制在 50 g/L 为宜,此时,阴极铜纯度达 99.999 935%,电流效率为 98.53%,直流电耗为 283.34 kW · h/t。

2.3 HNO₃ 浓度对高纯铜电解精炼的影响

电解液中 Cu²⁺ 质量浓度为 50 g/L,Cl⁻ 质量浓度为 0.1 g/L,HNO₃ 质量浓度控制在 6.3~31.5 g/L 范围。电解精炼采用恒电流电解,在电流密度 100 A/m²、电解温度 25 ℃、异极距 60 mm、电解周期 72 h 条件下,HNO₃ 质量浓度对阴极铜 72 h 生长面杂质质量分数的影响规律如

图4所示,对阴极铜纯度、电流效率和直流电耗的影响规律如图5所示。

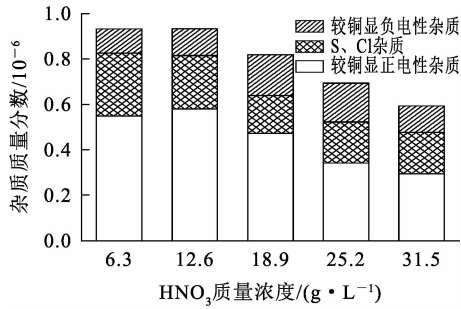


图4 HNO₃质量浓度对阴极铜杂质质量分数的影响

由图4看出:随HNO₃质量浓度由6.3 g/L增至31.5 g/L,杂质总质量分数呈下降趋势;负电性杂质质量分数先升高后降低,在HNO₃质量浓度增至18.9 g/L时,达最高,为0.18×10⁻⁶;而S、Cl杂质质量分数先降低后升高,在HNO₃质量浓度增至18.9 g/L时,达最低,为0.17×10⁻⁶;正电性杂质质量分数呈下降趋势,由0.55×10⁻⁶降至0.29×10⁻⁶。

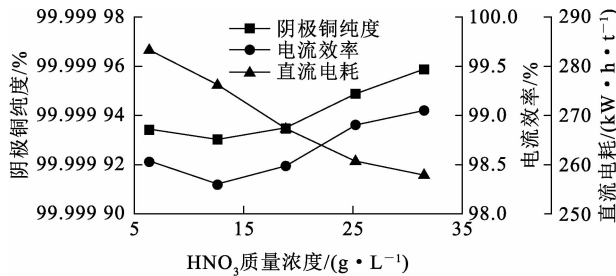


图5 HNO₃质量浓度对阴极铜纯度、电流效率和直流电耗的影响

由图5看出:随HNO₃质量浓度增大,阴极铜纯度和电流效率均呈先降低后上升趋势,而直流电耗则呈下降趋势。这是因为随HNO₃浓度增大,电解液氧化性增强,Cu⁺更易被氧化为Cu²⁺,抑制Cu⁺的生成,由于阴极附近还原生成的Cu⁺与Cl⁻配合易在阴极铜中夹杂,说明HNO₃浓度增大可降低Cl在阴极铜中的包埋^[19];同时,游离的Cl⁻会与Ag⁺反应生成AgCl沉淀,使正电性杂质质量分数降低。随HNO₃浓度增大,电解液中H⁺增多,虽然在阴极上铜还原反应与析氢反应呈竞争关系,但HNO₃浓度增至31.5 g/L时尚未达到析氢反应的优势区间,因此,电流效率暂时

未受酸度影响导致下降。同时,电解液中H⁺增加,使溶液电导率升高,槽电压降低,进而使直流电耗降低。综上所述,HNO₃浓度增大有利于S、Cl杂质和正电性杂质质量分数降低,阴极铜纯度升高,电流效率增大,直流电耗下降。因此,综合考虑,确定HNO₃质量浓度以31.5 g/L为宜,此时,阴极铜纯度达99.999 959%,电流效率为99.05%,直流电耗为258.03 kW·h/t。

2.4 Cl⁻质量浓度对高纯铜电解精炼的影响

电解液中Cu²⁺质量浓度50 g/L,HNO₃质量浓度31.5 g/L,Cl⁻质量浓度控制在0.05~0.25 g/L范围。电解精炼采用恒电流电解,在电流密度100 A/m²、电解温度25℃、异极距60 mm、电解周期72 h条件下,Cl⁻质量浓度对阴极铜72 h生长面杂质质量分数的影响规律如图6所示,对阴极铜纯度、电流效率和直流电耗的影响规律如图7所示。

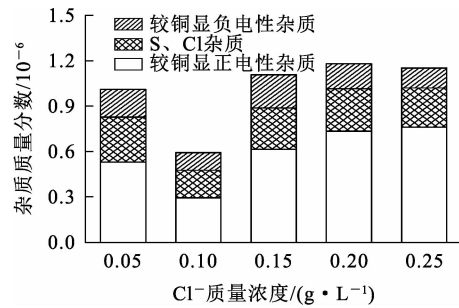


图6 Cl⁻质量浓度对阴极铜杂质质量分数的影响

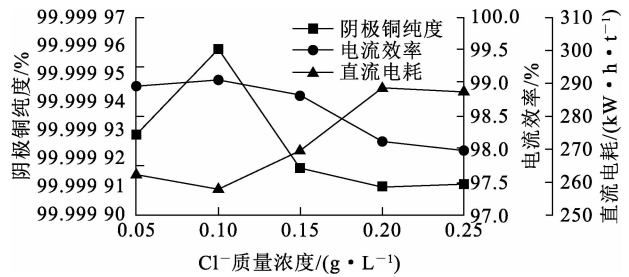


图7 Cl⁻质量浓度对阴极铜纯度、电流效率和直流电耗的影响

由图6看出:阴极铜中负电性杂质质量分数随Cl⁻质量浓度增大呈先降低后升高再降低趋势,在Cl⁻质量浓度增至0.10 g/L时达最低,为0.12×10⁻⁶;阴极铜中S、Cl杂质和正电性杂质质量分数均随Cl⁻质量浓度增大呈先降低后升高再趋于稳定趋势,在Cl⁻质量浓度升至0.10 g/L

时,S、Cl 杂质质量分数和正电性杂质质量分数均降至最低,分别为 0.18×10^{-6} 和 0.292×10^{-6} 。

由图 7 看出:随 Cl^- 质量浓度增大,阴极铜纯度升高,在 Cl^- 质量浓度为 0.10 g/L 时,阴极铜纯度由 99.999 929% 升至 99.999 959%,而后随 Cl^- 质量浓度增大,阴极铜纯度逐渐下降后趋于稳定。电解液中添加一定浓度 Cl^- 后,其与 Ag^+ 生成 AgCl 沉淀;但当 Cl^- 质量浓度较高时,会与 Cu^+ 配合生成 CuCl ,降低电解液中游离 Cl^- ,从而影响脱 Ag 效果;此外, Cl^- 以盐酸形式补充加入,当盐酸浓度较高时会增大对阳极板和阳极泥的腐蚀,导致杂质溶解进入电解液,对阴极铜质量造成影响,同时当阴极铜离子不完全放电时,生成的 CuCl 溶度积小,易析出并包埋进沉积层,造成阴极高纯铜纯度降低、表面形貌恶化。由图 7 还可看出:随 Cl^- 质量浓度由 0.05 g/L 增至 0.25 g/L,电流效率由 99.05% 降至 97.98%;而直流电耗先降低后升高之后趋于稳定,在 Cl^- 质量浓度为 0.10 g/L 时达最低,为 $262.53 \text{ kW} \cdot \text{h/t}$ 。试验中发现, Cl^- 质量浓度增至 0.15 g/L 时,阳极出现灰色粉末,阴极出现白色粉末;随 Cl^- 质量浓度进一步增大,阴阳极工作表面被粉末覆盖的面积及厚度也逐渐增大,导致电流效率降低,槽电压升高,直流电耗上升,阴极沉积层形貌出现明显变化。

分别对不同 Cl^- 质量浓度下所得残阳极表面进行形貌分析,结果如图 8 所示。可以看出:随 Cl^- 质量浓度增大,残阳极表面覆盖的灰色粉末逐渐增加; Cl^- 质量浓度增至 0.15 g/L 时,灰色粉末已完全覆盖残阳极表面;继续增大 Cl^- 质量浓度,覆盖厚度逐渐增加。

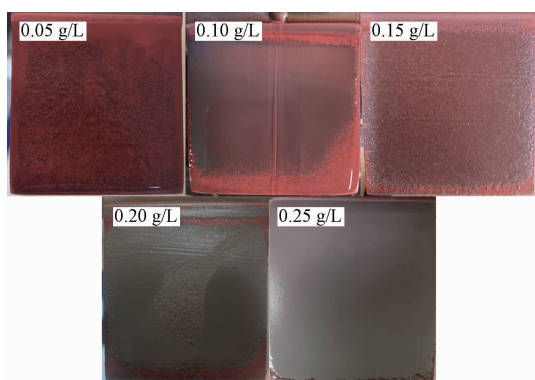


图 8 残阳极表面随 Cl^- 质量氯离子浓度增大的形貌变化

Cl^- 质量浓度为 0.05 和 0.10 g/L 条件下所得残阳极表面粉末极少,因此,仅对 Cl^- 质量浓度分别为 0.15、0.20、0.25 g/L 下所得残阳极表面粉末进行 XRD 物相分析,结果如图 9 所示。可以看出:不同 Cl^- 质量浓度下所得残阳极表面粉末成分完全一致,主要成分均为 CuCl 。

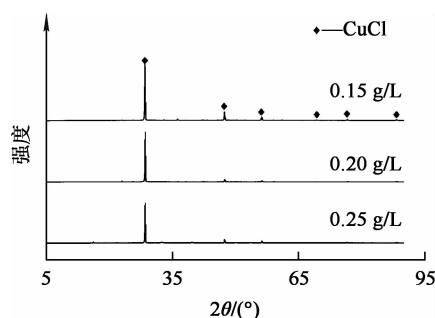


图 9 不同 Cl^- 质量浓度下,残阳极表面粉末的 XRD 分析结果

综上所述,确定电解液中 Cl^- 质量浓度以控制在 0.10 g/L 为宜,此时阴极铜纯度达 99.999 959%,电流效率为 99.05%,直流电耗为 $258.03 \text{ kW} \cdot \text{h/t}$ 。

2.5 电解周期对高纯铜电解精炼的影响

电解液中 Cu^{2+} 质量浓度为 50 g/L, HNO_3 质量浓度为 31.5 g/L, Cl^- 质量浓度为 0.10 g/L。电解精炼采用恒电流电解,在电流密度 100 A/m^2 、电解温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、异极距 60 mm 条件下,电解周期对阴极铜生长面杂质质量分数的影响规律如图 10 所示,对阴极铜纯度、电流效率和直流电耗的影响规律如图 11 所示。

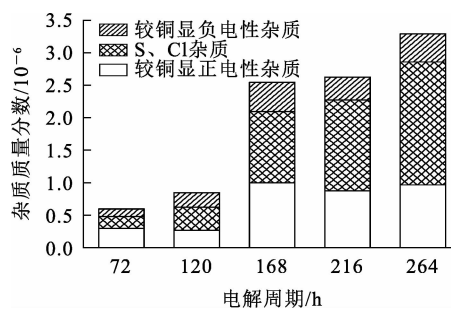


图 10 电解周期对阴极铜杂质质量分数的影响

由图 10 看出,随电解周期延长,杂质总质量分数、负电性杂质质量分数、S、Cl 杂质质量分数均呈上升趋势:电解周期由 72 h 延长至 264 h,杂

质总质量分数由 0.59×10^{-6} 升至 3.27×10^{-6} , 负电性杂质质量分数由 0.12×10^{-6} 升至 0.43×10^{-6} , S、Cl 杂质质量分数由 0.18×10^{-6} 升至 1.88×10^{-6} , 且在杂质总质量分数中占比不断增大; 正电性杂质质量分数则随电解周期延长呈先稳定后升高之后趋于稳定趋势, 电解周期为 168 h, 正电性杂质质量分数升至最高, 之后稳定于 0.99×10^{-6} 左右。

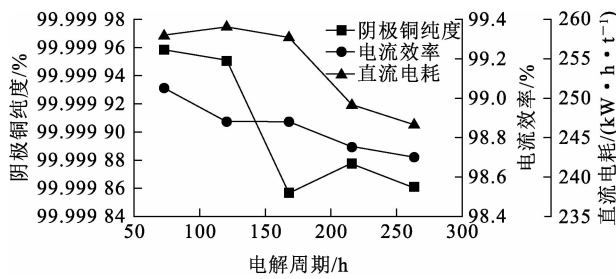


图 11 电解周期对阴极铜纯度、电流效率和直流电耗的影响

由图 11 看出, 随电解周期延长, 阴极铜纯度先降低后趋于稳定; 电解周期处于 72~120 h 时, 高纯铜纯度基本稳定于 99.999 950% 以上; 电解周期延长至 168 h 时, 高纯铜纯度降至 99.999 856%; 随电解周期继续延长至 264 h, 高纯铜纯度稳定在 99.999 850%~99.999 880% 之间。随电解周期延长, 电解液中各杂质浓度逐渐累积, 导致其在阴极铜中夹杂程度逐渐加大, 其中阴极铜中正电性杂质质量分数存在 2 个稳定阶段, 而 S、Cl 和负电性杂质质量分数则呈逐步上升趋势。这主要是由于正电性杂质在阴极的夹杂机制包括共沉积、置换和以阳极泥形式被包埋, 且正电性杂质 Ag 受溶液中 Cl^- 浓度影响较大; 而 S、Cl 和负电性杂质的夹杂机制包括共沉积和以单质或化合物形式被包埋, 且以吸附包埋为主。随电解周期延长, 电解液中正电性杂质累积速度将低于非正电性杂质, 其浓度更易趋于稳定, 因此阴极铜中正电性杂质质量分数存在稳定阶段, 而非正电性杂质质量分数则逐渐升高, 表现为阴极铜纯度先稳定后下降。由图 11 还可看出: 随电解周期延长, 电流效率和直流电耗均逐渐降低。这是因为随电解进行, 阳极不断溶解, 电解液中各类杂质离子浓度累积升高, 易引发阴极副反应, 高价态杂质离子在阴阳极间易发生氧化-还原穿梭效应,

造成电能空耗, 从而导致阴极电流效率下降; 此外, 随电解进行, 阳极板逐渐减薄, 高纯致密的阴极沉积层逐渐增厚, 阳极表面变得非常光滑, 使界面电阻下降, 槽电压逐渐减小; 因此, 电流效率存在下降趋势但变化幅度较小, 槽电压逐渐降低, 受槽电压和电流效率的共同影响, 直流电耗逐渐降低。

综合考虑, 在最佳电解条件下, 如电解液不进行开路处理, 在 72~120 h 电解周期内所得阴极铜纯度均在 99.999 950% 以上, 正电性杂质质量分数可控制在 $0.26 \times 10^{-6} \sim 0.30 \times 10^{-6}$ (全部为 Ag), S、Cl 杂质质量分数可控制在 $0.18 \times 10^{-6} \sim 0.35 \times 10^{-6}$, 负电性杂质质量分数可控制在 $0.11 \times 10^{-6} \sim 0.22 \times 10^{-6}$ (主要为 Si, 质量分数在 $0.05 \times 10^{-6} \sim 0.10 \times 10^{-6}$ 之间), 电流效率为 99.00%, 直流电耗为 258.00 kW·h/t。如电解周期超过 120 h, 需要对电解液进行开路净化处理。采用硝酸体系电解精炼阴极铜纯度可达 6N5、Ag 和 Si 杂质元素符合国家标准 (GB/T 26017—2020) HPCu-6N 要求, 除 Ag 和 Si 外的主控杂质元素均达国家标准 (GB/T 26017—2020) 中 HPCu-6N5 要求。

3 结论

采用硝酸体系一步电解精炼法可制备高纯阴极铜。配制电解液的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 试剂纯度达 99.0%, 通过预电解除杂可获得符合 6N 高纯铜制备要求的电解液。最佳的电解液配方为 Cu^{2+} 质量浓度 50 g/L, HNO_3 质量浓度 31.5 g/L, Cl^- 质量浓度 0.1 g/L。最佳电解条件为: 恒电流电解, 电流密度 100 A/m², 电解温度 25 °C, 异极距 60 mm, 电解周期 72~120 h。该条件下制备的阴极铜纯度可达 99.999 950% 以上, 正电性杂质质量分数为 $0.26 \times 10^{-6} \sim 0.30 \times 10^{-6}$, S、Cl 杂质质量分数为 $0.18 \times 10^{-6} \sim 0.35 \times 10^{-6}$, 负电性杂质质量分数为 $0.11 \times 10^{-6} \sim 0.22 \times 10^{-6}$, 电流效率为 99.00%, 直流电耗为 258.00 kW·h/t。采用硝酸体系电解精炼可制备纯度达 6N5、主控杂质元素达国标 (GB/T 26017—2020) 中 HPCu-6N 要求的高纯阴极铜。

参考文献:

[1] 袁胜孚. 键合引线市场现状及发展趋势[C]//中国有色金属加工工业协会, 河南省三门峡市人民政府, 上海期货交易所. 2021年中国铜加工产业年度大会暨中国(三门峡)铜产

- 业高质量发展大会文集.[出版地不详]:中国瑞林工程技术股份有限公司,2021:6.
- [2] 何足道. 补足音响系统中的关键一环不可忽视的模拟音频线材:上[J]. 家庭影院技术,2017(9):90-93.
- [3] 高岩,贺昕,刘晓. 大规模集成电路用高纯铜及铜合金靶材研究与应用现状[J]. 材料导报,2018,32(增刊2):111-113.
- [4] 何金江,吕保国,贾倩,等. 集成电路用高纯金属溅射靶材发展研究[J]. 中国工程科学,2023,25(1):79-87.
- [5] 黄洁,邓思杨,马晓婷,等. 全球铜产业发展现状与建议[J]. 现代矿业,2021,37(6):1-5.
- [6] 石洁,罗超,王怀胜,等. 感应区域熔炼法制备高纯铜[J]. 稀有金属材料与工程,2010,39(增刊1):418-421.
- [7] 田庆华,何志强,郭学益,等. 区域熔炼制备高纯金属研究进展[J]. 中国有色金属学报,2023,33(10):3321-3336.
- [8] 陈洁. 高纯铜真空净化工艺研究[D]. 大连:大连理工大学,2011.
- [9] 谭毅,石爽. 高纯材料电子束精炼制备技术研究现状与发展趋势[J]. 航空制造技术,2018,61(增刊2):28-36.
- [10] KEKESI T, MIMURA K, ISHIKAWA Y, et al. Preparation of ultra-high-purity copper by anion exchange[J]. Metallurgical and Materials Transactions;B,1997,28(6):987-993.
- [11] 王东,于昊松,梁栋,等. 高纯铜制备方法及研究进展[J/OL]. 材料导报,1-24[2024-01-15]http://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1078.TB.20231127.1036.002.html.
- [12] 李文良,罗远辉. 区域熔炼制备高纯金属的综述[J]. 矿冶,2010,19(2):57-62.
- [13] 付亚波,陈洁,刘宁,等. 真空熔炼直接定向凝固制备99.999%高纯铜大铸锭[J]. 稀有金属材料与工程,2011,40(增刊2):103-106.
- [14] 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.
- [15] 杜婷婷. 硝酸体系电解制备高纯铜的工艺研究[D]. 沈阳:东北大学,2014.
- [16] 陈煜宏,宋保山,杨彦春. 一种高纯铜制备方法:CN115449848A[P]. 2022-12-09.
- [17] 中国有色金属工业协会. 高纯铜:GB/T 26017—2020[S]. 北京:中国标准出版社,2020.
- [18] 迪安 J A. 兰氏化学手册[M]. 15 版. 北京:科学出版社,2003.
- [19] 曹华珍,冯闻宇,张惠斌,等. 硝酸体系电解精炼高纯铜过程中氯的夹杂机制[J]. 中国有色金属学报:英文版,2020,30(5):1387-1396.

Preparation of High Purity Copper by Electrorefining in Nitric Acid System

YANG Wenming¹, WANG Yu^{2,3}, LUO Jingsong^{1,2}, DENG Ge^{1,2}, LIN Yan^{2,3,4},

ZENG Wenbin^{1,2}, MU Yaling¹

(1. Southwest Copper Branch, Yunnan Copper Co., Ltd., Kunming 650102, China;

2. Faculty of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

3. Yunnan Province China-Lao Energy & Mining Analysis and Technological Innovation International Joint R&D Center, Kunming 650093, China;

4. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming 650093, China)

Abstract: A new process for preparing high-purity copper by electrorefining in a nitric acid system was developed using a 4N copper cathode as raw material. The effects of electrolyte composition on the content of S, Cl, typical positively charged and negatively charged impurities in copper cathodes were investigated. Moreover, the influence of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ raw material purity, electrolyte components (Cu^{2+} , HNO_3 and Cl^- mass concentrations), and electrolysis period on copper cathode purity, impurity content, current efficiency, and electrical energy consumption was analyzed. The results show that the optimum process conditions are to prepare the electrolyte using 99% purity of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, with Cu^{2+} mass concentration of 50 g/L, HNO_3 mass concentration of 31.5 g/L, Cl^- mass concentration of 0.1 g/L, and electrolysis period of 72 ~ 120 h. Under the optimal conditions, high-purity copper cathode with purity up to 6N5 and main control impurity elements can meet the high purity cathode copper required by HPCu-6N in the national standard (GB/T 26017—2020).

Key words: electrorefining; high-purity copper; nitric acid system; electrolyte; preparation