

锌冶炼多金属铜渣旋流电积短程高效提铜工艺研究

周中华^{1,2}, 罗劲松^{1,3}, 张少博^{1,2}, 成 圳¹, 王智毅¹, 李存兄¹

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093; 2. 云南云铜锌业股份有限公司, 云南 昆明 650102; 3. 中铜东南铜业有限公司, 福建 宁德 352106)

摘要: 针对锌冶炼系统产出的含铜、铜、锌、镉等多金属复杂铜渣, 传统处理工艺存在能耗高、流程复杂、金属提取效率低的问题, 本研究开发了一种基于旋流电积的短程高效提取工艺。该工艺同时实现了规避有机物污染、铜锌铜高效协同浸出及铜的选择性提取。本研究重点聚焦于旋流电积提铜工艺中多金属离子浸出液直接旋流电积时, 以 Cu^{2+} 为主的金属离子电解迁移行为, 并采用四段梯级贫化工艺对富集铜、铜、锌的浸出液进行直接旋流电积脱铜实验。结果表明: 所得阴极铜产品纯度达99.97%以上, 电流效率高于97.83%。相较于传统工艺, 该优化工艺有效避免了溶剂萃取引入的有机物污染风险, 显著简化了“浸出-净化-电积”流程, 为锌冶炼复杂多金属铜渣中铜资源的绿色经济型循环利用提供了新途径。

关键词: 锌冶炼系统; 多金属复杂铜渣; 旋流电积; 电积脱铜; 梯级贫化工艺; 绿色循环利用

doi: 10.3969/j.issn.1009-3842.2026.04.001

中图分类号: TF803.27 文献标识码: A 文章编号: 1009-3842(2026)04-0001-12

铜是一种重要的有色金属, 在电力电气、建筑工业、交通运输、机械制造、军工业、轻工业、化学工业等行业中是不可缺少的原材料^[1]。我国铜资源匮乏, 对外依存度高达80%, 资源短缺问题突出^[2]。近年来, 我国高品位铜资源呈现结构性短缺^[3], 致使铜冶炼企业普遍面临“原料荒”与“成本困局”的双重压力。因此, 强化有色金属冶炼过程中伴生铜资源综合回收利用的研究至关重要。锌冶炼矿石中通常伴生0.5%~1%的铜^[4], 每年进入湿法炼锌领域的铜资源量达6.8万吨^[5]。以2025年中国锌产量752.8万吨推算, 产生的铜渣量约为3.3万~4.9万吨, 占铜资源的0.7%~1.1%, 此部分铜资源的回收是缓解我国铜资源紧张局面的重要补充。当前, 全球85%以上的锌通过“焙烧-浸出-净化-电积”的湿法冶炼流程提取^[6-8], 其中铜主要富集于浸出液或净化工序产出的铜镉渣中^[9-10]。

为改善锌冶炼过程铜二次资源的回收利用, 需明确铜在锌冶炼系统中的行为和走向。典型锌冶炼流程分为三部分: 锌精矿沸腾焙烧、锌焙砂浸出及硫酸锌浸出液净化。沸腾焙烧条件下, 铜在焙砂中以氧化铜(CuO)与氧化亚铜(Cu_2O)等物相形式存

在^[11], 并于沸腾层底部沉积形成硫化铜(CuS)^[12]。锌焙砂浸出过程中, 焙砂中的 CuO 、 Cu_2O 、硫酸铜(CuSO_4)等物相在弱酸条件下高效溶解^[13], 二价铜离子(Cu^{2+})主要以 Cu_2O 形式沉淀入渣^[14-15]。中性浸出阶段, 约50%的铜进入浸出液, 其余留存于浸出渣。硫酸锌浸出液净化采用三段式工业流程: 一段除铜镉、二段除钴镍、三段除残镉^[16-17], 最终净化渣中的铜以 Cu_2O 、砷化三铜(Cu_3As)、铁酸铜(CuFe_2O_4)等形式存在。

锌冶炼实际生产中, 部分铜富集至浸出液, 经净化后电积获得阴极铜; 另一部分进入多金属铜渣作为二次资源回用。上述过程中, 传统板式电积依赖自然对流传质, 传质效率低, 易引发浓差极化, 造成阴极沉积层疏松或枝晶, 因而对浸出液纯度要求极高^[18-19], 导致工业生产中电流效率通常仅能维持在85%~92%, 平均能耗为2 000 $\text{kW}\cdot\text{h/t}$ ^[20]。传统的“浸出-多段净化-萃取-电积”流程冗长, 金属铜在多次渣相分离中损失较大, 全流程铜回收率往往徘徊在85%~90%之间^[21]。此外, 多金属铜渣回收中, 溶剂萃取易致电积前液有机物含量骤增, 严重干扰脱铜过程^[22]。

收稿日期: 2026-01-05; 修订日期: 2026-02-04

基金项目: 国家自然科学基金(52474381); 云南省重点研发计划项目(yfgc202404, 202403AA080009, 202401BN070001-025, 202501BN070001-008); 云南省高校服务重点产业科技项目(FWVCY-2D2024004)

作者简介: 周中华(1980—), 女, 江西上饶人, 博士, 高级工程师, 研究方向: 锌冶炼, E-mail: 2190958995@qq.com; 通信作者: 李存兄, 教授, E-mail: licunxiong@126.com

提升电积过程对复杂离子浸出液的适应性,可缩短电积脱铜流程并规避有机物污染,进而提高铜二次资源回收效率。与传统板式电积不同,旋流电积技术基于金属离子电化学势差原理,通过电积液高速循环优化传质过程^[23]。该工艺在电解多金属料液时展现出更强的杂质离子耐受性、更高的生产效率及电流效率^[24-25]。基于此,本研究以锌冶炼系统多金属铜渣为原料,采用旋流电积工艺优化铜二次资源再利用。通过对含铜复杂浸出液实施四段式旋流电积,直接制得高纯阴极铜,省略净化步骤,电流效率达98.48%,阴极铜纯度超过99.9%。在工业化应用上,旋流电积工艺具有设备模块化、占地面积小、全封闭无酸雾等显著优势,对复杂离子的耐受性使其能直接嵌入现有湿法系统,为传统冶炼厂构建“短流

程、低成本”的绿色循环产线提供了新途径。

1 实 验

1.1 多金属铜渣的矿物学表征

实验所用多金属铜渣来自国内某湿法炼锌企业。实验开展前,将原料置于55℃烘箱内干燥24 h,再将干燥后的原料经磨矿机磨细至粒径<74 μm,然后筛分,备用。为确定多金属铜渣的主要化学元素组成,使用电感耦合等离子体发射光谱法(inductively coupled plasma optical emission spectroscopy, ICP-OES)对其进行化学元素分析检测,结果见表1。由表1可知,多金属铜渣中铜含量高达73.12%,并含有3.07% 锌、330 g/t 铜、149.9 g/t 银、3.73% 硫。

表1 多金属铜渣的主要化学组成

Table 1 Main chemical composition of polymetallic copper slag

元素	Cu/%	Zn/%	Ag/(g/t)	S/%	Fe/%	Pb/%	As/%	Cl/%	Si/%
含量	73.12	3.07	330	149.9	3.73	0.680	0.076	0.350	2.16

为进一步确定多金属铜渣的物相组成,对其进行了X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)分析,结果如图1所示。由图1可知,多金属铜渣中的铜主要以单质铜(Cu)、Cu₂O、CuO等物相形式存在,锌以氧化锌(ZnO)形式存在,因铜的含量较低,未能检测到含铜物相的X射线特征衍射峰。

1.2 多金属铜渣氧压酸浸

对多金属铜渣原料进行了氧压酸浸处理,使其转变为可进行电积的多金属复杂浸出液。为了确定最佳浸出工艺参数,首先开展了多金属铜渣氧压酸浸单因素实验研究,重点考察了液固比、初始酸度、反应温度、氧分压及反应时间等关键因素对铜、铜、锌浸出率的影响。综合实验结果,确定了多金属铜渣氧压酸浸的最佳工艺参数:液固比10:1,初始酸度135 g/L,反应温度140℃,氧分压0.6 MPa,反应时间120 min。浸出过程的具体操作如下:取一定量的多金属铜渣与质量浓度为135 g/L稀硫酸溶液按液固比为10:1调浆后,置于FYXD永磁旋转搅拌高压釜内,密闭釜体,开启搅拌轴冷却阀,设定反应温度为140℃,调节氧分压为0.6 MPa;待釜内温度达到设定值时开始计时,观察并记录实验过程现象,全程控制搅拌转速为400 r/min;反应120 min后,停止加热,开启盘冷阀,待釜内温度降至60℃后,关闭搅拌、轴冷阀、盘冷阀、控制仪,开始卸釜操作;反应矿浆经液固分离后,浸出渣用65℃、pH=2的弱酸性洗水淋洗后,置于干燥箱内烘干、制样后送检分析;浸出液经测量体积后,送检分析,其余备用。

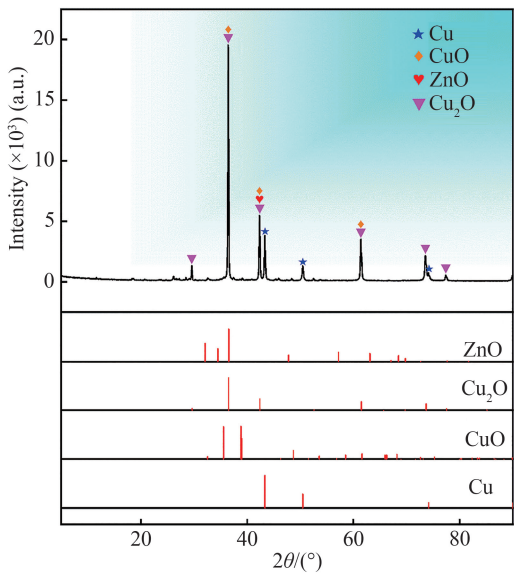


图1 多金属铜渣的XRD图谱

Fig. 1 XRD pattern of polymetallic copper slag

1.3 多金属浸出液旋流电积

将预处理后的阴极基板与反应腔体内壁紧密贴合，确保极板排布方向与溶液流动方向一致，以优化金属沉积层的剥离特性。向储液槽注入定量氧压酸浸液后，启动离心式循环泵，依据流量计示值调节电积液流速至设定值。在强制循环作用下，电积介质经底部切向入口形成旋转流态进入反应腔，完成电化学沉积过程后，返回储液单元。经历预设循环周期后，终止实验，取出沉积阴极，经超纯水超声清洗后，真空干燥备用。基于物相特征与工艺匹配性分析，构建氧压酸浸-旋流电积耦合工艺：通过调控浸出体系氧化还原电位，促进有价金属元素溶出，利用旋流电积装置对未净化浸出母液直接实施铜电积。

2 多金属浸出液旋流电积过程研究

2.1 多金属溶液旋流电积过程原理

旋流电积过程示意图如图2所示。多金属铜渣经氧压酸浸处理后，浸出液中Cu²⁺质量浓度约为75 g/L，并含有其他金属和非金属杂质离子。旋流电积工艺通过引入高流速的电解质，使扩散层厚度显著减小。同时，电解质的高流速产生的湍流，有效地增强了传质效果。此外，也抑制了极化现象，从而避免了阳极和阴极反应速率的降低^[29]。

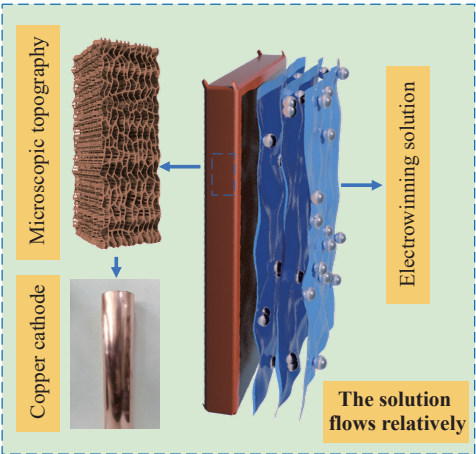


图2 旋流电积过程示意图
Fig. 2 Schematic diagram of cyclone electrowinning (CE) process

铜电积过程的多相电化学反应体系遵循法拉第电解定律与能斯特方程的基本原理。在阴极界面，Cu²⁺通过双电子还原反应(Cu²⁺+2e⁻→Cu⁰)形成金属铜沉积层，该过程受扩散-反应混合控制；在阳极则

发生析氧反应(2H₂O→O₂↑+4H⁺+4e⁻)，导致电积液pH值持续下降。这一对电极反应构成闭合电荷传递循环，其动力学特征可通过塔菲尔(Tafel)方程进行定量描述。

铜电积过程包含以下关键步骤：

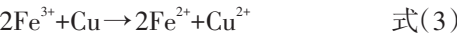
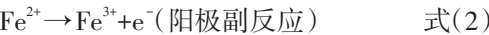
- 1) 阳极氧化动力学：水分子在钛基阳极表面经历电子转移，生成的气态氧通过马拉高尼(Marangoni)效应脱离电极表面，其气泡演化行为影响电积液传质特性^[26]。
- 2) 阴极沉积机制：Cu²⁺通过对流-扩散作用突破扩散边界层，在阴极表面形成位错生长的铜晶体，其沉积形貌受Cu²⁺浓度梯度与过电位共同决定。
- 3) 电荷转移：电积液内部通过离子迁移构建导电通路，外部电路则形成定向电子流，二者通过双电层结构实现能量交换。Cu²⁺在阴极获得电子，每获得两个电子将产生一个铜原子沉积在阴极上。

金属的标准电极电位决定其从电积液中析出的顺序。电极电位越低，越容易失电子；电极电位越高，越容易得电子。各金属电极电位见表2。

表2 金属标准电极电位

Table 2 Standard electrode potentials for metals				
金属	Cu ²⁺ /Cu	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	Fe ²⁺ /Fe	Zn ²⁺ /Zn
φ ⁰ /V	0.34	0.77	-0.44	-0.76

铜电积过程中，在外部电流的作用下，溶液中的阴、阳离子分别向阳极、阴极移动，并在相应电极表面失去或得到电子，发生氧化还原反应，Cu²⁺在阴极附近得电子后，附着于阴极表面，形成阴极铜。对于杂质离子，Fe²⁺/Fe³⁺氧化还原对会引发电流损耗[式(1, 2)]，部分Fe³⁺移动至阴极附近时，被Cu还原成Fe²⁺而使铜溶解，反应如式(3)。铁只会在阴阳极上发生离子价态间的互相转换而不会在阴极上优先析出^[27]。由25℃时Cu-Fe-H₂O系Eh-pH图(图3)可知，溶液中Fe³⁺质量浓度越高，Fe²⁺/Fe³⁺质量浓度比越低，溶液中铜越易于以Cu²⁺形式存在。升高溶液电位，有利于溶液中Cu²⁺的电积^[28]。铜在强酸性环境、电位较高的条件下以In³⁺形态存在。



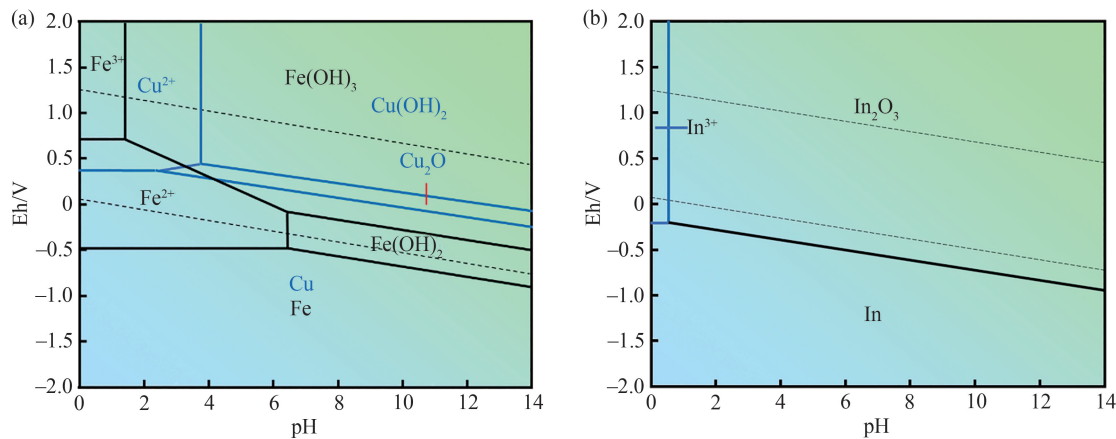


图3 25 °C时(a) Cu-Fe-H₂O系与(b) In-H₂O系的Eh-pH图
Fig. 3 Eh-pH diagram of (a) Cu-Fe-H₂O system and (b) In-H₂O system at 25 °C

2.2 氧压酸浸液梯级贫化电积工艺流程

本研究采用旋流电积工艺开展了多金属铜渣氧压酸浸液梯级贫化电积研究。为避免电积过程中溶液因Cu²⁺质量浓度过低而产生黑铜粉，保证电积效率和阴极铜品质，采用了基于Cu²⁺质量浓度梯度的动态电流密度调控方法，设计了四段梯级贫化电积工艺，根据电积液中Cu²⁺浓度梯级变化同步对电流密度进行调控，具体控制参数见表3。

由表3可知，I段至IV段旋流电积液终点Cu²⁺质量浓度分别为40、20、10和2 g/L。随着体系Cu²⁺质量浓度不断降低，为有效避免因杂质离子共沉积以及浓差极化导致枝晶生长而影响阴极铜结晶质量，对梯级贫化电积的电流密度进行了调控。基于Cu²⁺浓度梯度的动态电流密度调控可保证阴极铜品质：I段阴极铜预期含铜达99.99%，II段阴极铜预期含铜达99.95%，III段、IV段阴极铜预期含铜

表3 氧压酸浸液梯级贫化电积参数设置

Table 3 Parameter settings of stepwise depletion electrowinning of acid extracted solution under oxidation and pressure

电积段数	预期终点Cu ²⁺ 质量浓度/(g/L)	电流密度/(A/m ²)	预期阴极铜品质/%
I	40	600~700	99.99
II	20	600~700	99.95
III	10	400~600	99.90
IV	2	300~360	99.90

达99.90%。

3 氧压酸浸液四段梯级旋流电积工艺实验研究

四段梯级旋流电积所用铜电积前液，为多金属铜渣氧压酸浸液与贫化电积探索性实验产出的电积后液的混合溶液，其化学成分见表4。

表4 四段梯级旋流电积前液成分

Table 4 Composition of pre-electrowinning fluid of the four-stage cascade CE

元素	Cu ²⁺ /(g/L)	Zn ²⁺ /(g/L)	TFe/(g/L)	In ³⁺ /(mg/L)	As ⁵⁺ /(mg/L)	H ₂ SO ₄ /(g/L)	Cl ⁻ /(mg/L)	Mn ²⁺ /(g/L)
质量浓度	58.5	5.07	1.13	14.3	518	33.4	128	0.24

3.1 I段旋流电积

1) 电积液循环流量的影响

I段旋流电积实验在常温环境下进行，采用恒定电流密度模式(600 A/m²)，通过控制电积时间将终点Cu²⁺质量浓度控制在40 g/L左右，分别在800 L/h和1 000 L/h的电积液循环流量下开展了对比试验。

I段旋流电积的过程控制参数见表5。考察了不同电积时间、电积液循环流量下电积液中Cu²⁺和H⁺质量浓度变化规律、铜沉积率和过程电流效率，结果如图4所示。

由图4(a)可知，在I段旋流电积过程中，电积液中Cu²⁺质量浓度呈线性衰减趋势，H⁺积累速

率与电沉积时间呈正相关。此现象与浓度梯度驱动的电化学迁移效应密切相关。当电积液循环流量由 800 L/h 增大至 1 000 L/h 时, 阴极电流效率略微提高, 这源于流体剪切作用对扩散双电层的扰动效应^[29]。较高的溶液循环流量可增强 Cu²⁺ 向阴极表面的传质速率, 可有效避免阴极附近因离子浓度差异较大而导致的浓差极化现象, 但并未对溶液中 Cu²⁺ 质量浓度的降低以及电流效率造成显著影响。

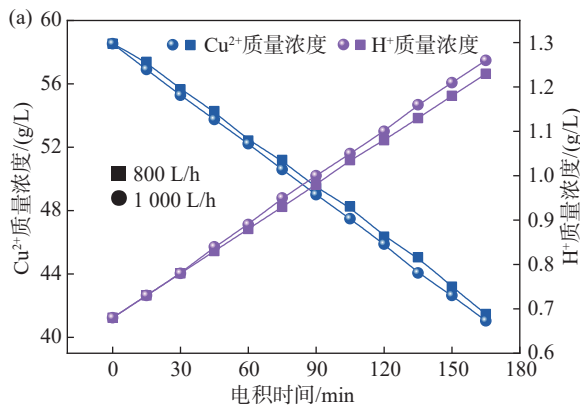


表5 I 段旋流电积溶液循环流量技术参数表
Table 5 Technical parameters of circulating flow rate of CE solution in stage I

循环流量/(L/h)	800	1 000
初始 Cu ²⁺ 质量浓度/(g/L)	58.53	58.53
终点 Cu ²⁺ 质量浓度/(g/L)	40.30	39.85
初始 H ⁺ 质量浓度/(g/L)	0.68	0.68
终点 H ⁺ 质量浓度/(g/L)	1.26	1.29
槽电压/V	3.00	3.00
电流效率/%	97.71	97.83

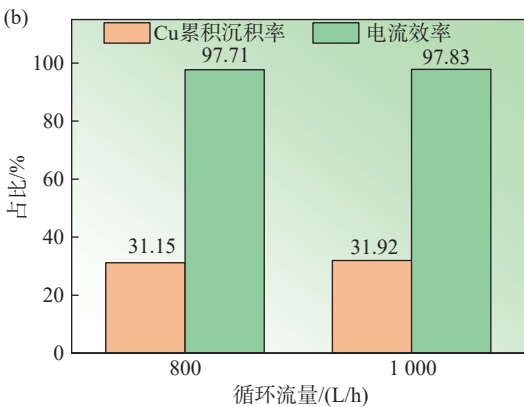


图4 (a) I 段循环流量对电积液中 Cu²⁺、H⁺ 质量浓度的影响; (b) I 段电积液循环流量对 Cu 累积沉积率及电流效率的影响
Fig. 4 Effects of stage I circulating flow rate on (a) concentrations of Cu²⁺ and H⁺ in electro-winning fluid and (b) Cu deposition rate and current efficiency

由图4(b)可知, 经过 I 段旋流电积后, 循环流量分别为 800 L/h 与 1 000 L/h 时, Cu²⁺ 在阴极上的沉积率分别达到 31.15% 与 31.92%, 电流效率分别为 97.71% 与 97.83%。

2) 电流密度的影响

在常温、电积液循环流量 800 L/h 的条件下进行了 I 段旋流电积电流密度影响实验, 采用双梯度电流密度对照模式(600, 700 A/m²), 通过控制电积时间将终点 Cu²⁺ 质量浓度控制在 40 g/L 左右。电流密度、电积槽电压、终点 Cu²⁺ 质量浓度等核心参数参照表6执行。不同电流密度下电积液中 Cu²⁺ 和 H⁺ 质量浓度变化、铜沉积率和过程电流效率如图 5 所示。

由图5(a)可知, 在电流密度分别为 600、700 A/m² 的条件下, 电积液中 Cu²⁺ 质量浓度呈线性衰减趋势, H⁺ 积累速率与电沉积时间呈正相关。当电流密度为 700 A/m² 时, 溶液中的 Cu²⁺ 沉积速率更快, 根据法拉第定律, Cu²⁺ 在阴极的沉积速率与电流密度成正比,

表6 I 段旋流电积电流密度技术参数表
Table 6 Technical parameters of CE current density in stage I

电流密度/(A/m ²)	600	700
初始 Cu ²⁺ 质量浓度/(g/L)	58.53	58.53
终点 Cu ²⁺ 质量浓度/(g/L)	40.30	40.64
初始 H ⁺ 质量浓度/(g/L)	0.68	0.68
终点 H ⁺ 质量浓度/(g/L)	1.26	1.28
槽电压/V	3.00	3.20
电流效率/%	97.71	97.65

但实际传质过程中可能会受到电积溶液体系中 Fe²⁺、Fe³⁺ 等变价离子的影响。I 段旋流电积过程中, 溶液中 Cu²⁺ 相对含量较高, 高电流密度能维持较高的电流效率, 缩短电积时间, 减少电积周期。较高的电流密度需要外接更高的槽电压, 较高的槽电压将导致电积过程中溶液升温速率加快, 提高溶液中离子迁移速率和扩散速率, 但过高的溶液温度会在一定程度上增加电阻, 降低电流效率。

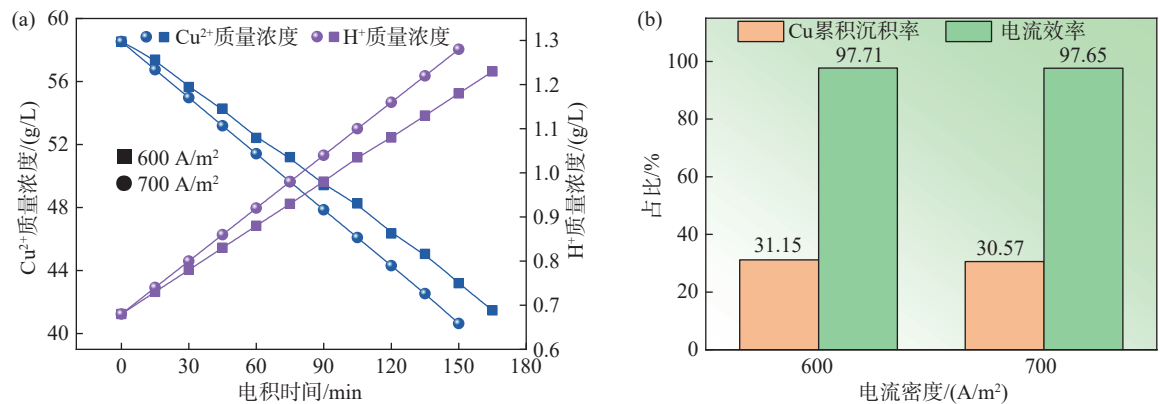


图5 (a) I段电流密度对电积液中 Cu^{2+} 与 H^+ 质量浓度的影响;(b) I段电流密度对Cu累积沉积率及电流效率的影响

Fig. 5 Effects of stage I current density on (a) concentrations of Cu^{2+} and H^+ in electrowinning fluid and (b) Cu deposition rate and current efficiency

由图5(b)可知,在电流密度为600、700 A/m^2 的条件下,溶液中 Cu^{2+} 沉积率分别为31.15%、30.57%,电流效率分别为97.71%、97.65%。由此表明,在电积液中 Cu^{2+} 质量浓度相对较高的条件下,电流密度变化带来的影响较微弱。

3.2 II段旋流电积

1) 电积液循环流量的影响

以I段电积后液作为II段旋流电积的料液,开展了II段旋流电积实验研究。II段旋流电积实验在常温环境下进行,采用恒定电流密度模式(600 A/m^2),通过控制电积时间将终点 Cu^{2+} 质量浓度控制在20 g/L左右,分别在800 L/h和1 000 L/h的电积液循环流量下开展对比实验,II段旋流电积的过程控制参数见表7。考察了不同电积时间、电积液循环流量下电积液中 Cu^{2+} 和 H^+ 质量浓度变化规律、铜沉积

表7 II段旋流电积溶液循环流量技术参数表

Table 7 Technical parameters of circulating flow rate of CE solution in stage II

循环流量/(L/h)	800	1 000
初始 Cu^{2+} 质量浓度/(g/L)	40.30	39.85
终点 Cu^{2+} 质量浓度/(g/L)	18.10	18.60
初始 H^+ 质量浓度/(g/L)	1.26	1.29
终点 H^+ 质量浓度/(g/L)	1.94	1.98
槽电压/V	3.00	3.00
电流效率/%	97.75	97.53

率和过程电流效率,结果如图6所示。

由图6(a)可知,随电积时间的增加,溶液中 Cu^{2+} 质量浓度均匀下降, H^+ 质量浓度等比例升高。但从整个阶段来看,当控制旋流电积初始 Cu^{2+} 质量浓度约为40 g/L、终点 Cu^{2+} 质量浓度约为20 g/L时,电积溶液循环流量对电积过程整体的影响较小。

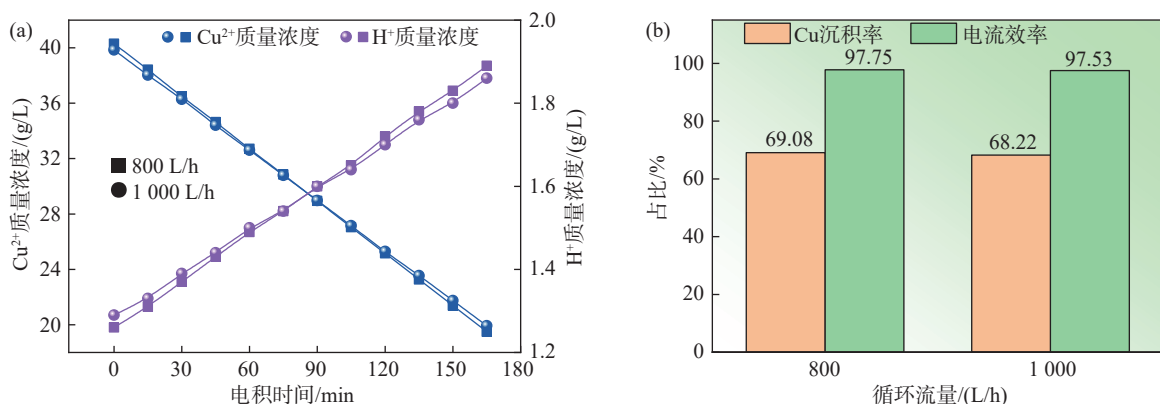


图6 (a) II段循环流量对电积液中 Cu^{2+} 、 H^+ 质量浓度的影响;(b) II段循环流量对Cu沉积率及电流效率的影响

Fig. 6 Effects of stage II circulating flow rate on (a) concentrations of Cu^{2+} and H^+ in electrowinning fluid and (b) Cu deposition rate and current efficiency

由图6(b)可知,经过Ⅱ段电积后,循环流量为800 L/h与1 000 L/h条件下,Cu²⁺在阴极上的沉积率分别达到69.08%与68.22%,电流效率分别达97.75%与97.53%。

2) 电流密度的影响

在常温以及电积液循环流量800 L/h的条件下进行Ⅱ段旋流电积电流密度影响实验,采用双梯度对照模式(600, 700 A/m²),通过控制电积时间将终点Cu²⁺质量浓度控制在20 g/L左右。设备运行期间,电流密度、电积槽电压、终点Cu²⁺质量浓度等核心参数严格参照表8执行。不同电流密度下电积液中Cu²⁺和H⁺质量浓度变化规律、铜沉积率和过程电流效率结果如图7所示。

根据图7(a)的电积沉积曲线可知,阴极电积液中Cu²⁺质量浓度的衰减与电积时间呈显著负相关性。随电流密度增大,Cu²⁺沉积速率更快,电积

表8 Ⅱ段旋流电积电流密度技术参数表
Table 8 Technical parameters of CE current density in stage Ⅱ

电流密度/(A/m ²)	600	700
初始Cu ²⁺ 质量浓度/(g/L)	40.30	40.64
终点Cu ²⁺ 质量浓度/(g/L)	18.10	18.27
初始H ⁺ 质量浓度/(g/L)	1.26	1.28
终点H ⁺ 质量浓度/(g/L)	1.94	1.96
槽电压/V	3.00	3.20
电流效率/%	97.75	97.96

时间更短。体系中H⁺的富集行为表现出与Cu²⁺浓度梯度变化的正向耦合特征,溶液中Cu²⁺下降速率越快,对应的H⁺质量浓度增长速率越快。由图7(b)可知,在电流密度为700 A/m²的条件下,Cu²⁺沉积率达68.79%,电流效率达97.96%,充分验证了高电流密度条件下铜电积过程的质量传递优势。

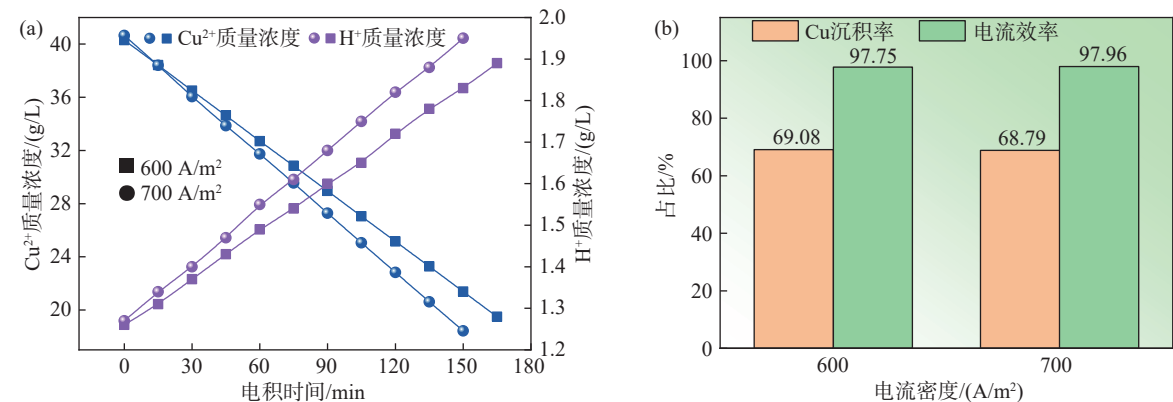


图7 (a)Ⅱ段电流密度对电积液中Cu²⁺与H⁺质量浓度的影响;(b)Ⅱ段电流密度对Cu沉积率及电流效率的影响
Fig. 7 Effects of stage Ⅱ current density on (a) concentrations of Cu²⁺ and H⁺ in electrowinning fluid and (b) Cu deposition rate and current efficiency

3.3 Ⅲ段旋流电积

1) 溶液循环流量

以Ⅱ段旋流电积后液作为Ⅲ段旋流电积的料液,开展了Ⅲ段旋流电积实验研究。Ⅲ段旋流电积实验在常温环境下进行,采用恒定电流密度模式(400 A/m²),通过控制电积时间将终点Cu²⁺质量浓度控制在10 g/L左右,对比电积液循环流量分别在800 L/h和1 000 L/h下的试验结果。Ⅲ段旋流电积的过程控制参数见表9。考察了不同电积时间、电积液循环流量下电积液中Cu²⁺和H⁺质量浓度变化规律、铜沉积率和过程电流效率,结果如图8所示。

表9 Ⅲ段旋流电积溶液循环流量技术参数表
Table 9 Technical parameters of circulating flow rate of CE solution in stage Ⅲ

循环流量/(L/h)	800	1 000
初始Cu ²⁺ 质量浓度/(g/L)	18.10	18.60
终点Cu ²⁺ 质量浓度/(g/L)	8.92	8.86
初始H ⁺ 质量浓度/(g/L)	1.94	1.98
终点H ⁺ 质量浓度/(g/L)	2.23	2.27
槽电压/V	2.60	2.60
电流效率/%	98.26	98.58

相较于第Ⅰ段、第Ⅱ段旋流电积过程,Ⅲ段旋流电积溶液中Cu²⁺质量浓度较低,当初始Cu²⁺质量

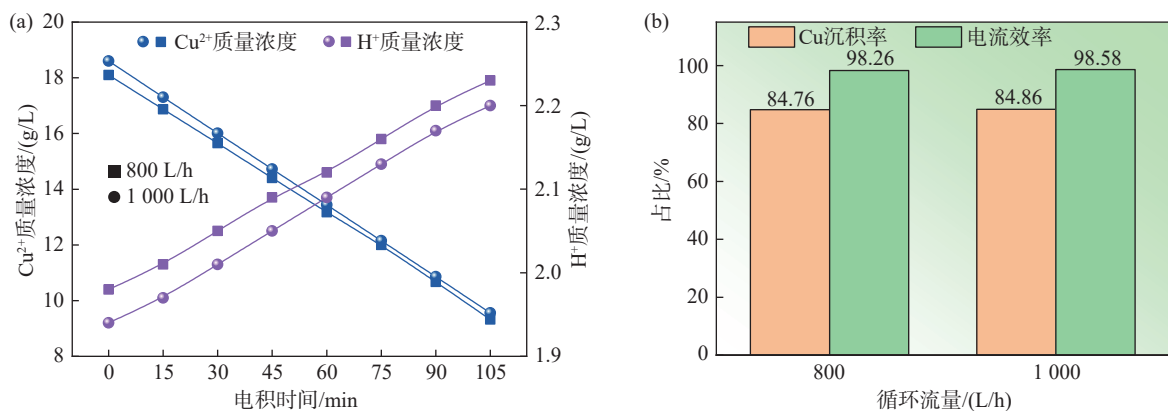


图8 (a)Ⅲ段循环流量对电积液中 Cu^{2+} 、 H^+ 质量浓度的影响;(b)Ⅲ段循环流量对Cu沉积率及电流效率的影响
Fig. 8 Effects of stageⅢ circulating flow rate on (a) concentrations of Cu^{2+} and H^+ in electro-winning fluid and (b) Cu deposition rate and current efficiency

浓度约为18 g/L、终点 Cu^{2+} 质量浓度约为9 g/L时,循环流量的改变对 Cu^{2+} 沉积速率影响不大。在电积液循环流量分别为800 L/h与1 000 L/h的条件下, Cu^{2+} 质量浓度随电积时间延长近乎平行降低,同时 H^+ 质量浓度随电积时间延长近乎平行升高。该现象表明第Ⅲ段旋流电积过程稳定。由图8(b)可知,在Ⅲ段电积液循环流量为800 L/h与1 000 L/h的条件下, Cu^{2+} 在阴极上的沉积率分别为84.76%与84.86%,电流效率分别为98.26%与98.58%。

2) 电流密度

在常温以及电积液循环流量800 L/h的条件下进行了Ⅲ段旋流电积电流密度影响实验,采用双梯度对照模式(400, 600 A/m^2),通过控制电积时间将终点 Cu^{2+} 质量浓度控制在10 g/L左右。设备运行期间,电流密度、电积槽电压、终点 Cu^{2+} 质量浓度等核

心参数严格参照表10执行。不同电流密度下电积液中 Cu^{2+} 和 H^+ 质量浓度变化规律、铜沉积率和过程电流效率结果如图9所示。

由图9(a)可知,相较于第Ⅰ段、第Ⅱ段旋流电积过程,当电积液中 Cu^{2+} 质量浓度达到18 g/L以后,随着电积过程的进行,在600 A/m^2 的高电流密度下,

表10 Ⅲ段旋流电积电流密度技术参数表

Table 10 Technical parameters of CE current density in stageⅢ		
电流密度/(A/m^2)	400	600
初始 Cu^{2+} 质量浓度/(g/L)	18.10	18.27
终点 Cu^{2+} 质量浓度/(g/L)	8.92	9.02
初始 H^+ 质量浓度/(g/L)	1.94	1.96
终点 H^+ 质量浓度/(g/L)	2.23	2.25
槽电压/V	2.60	3.00
电流效率/%	98.46	98.10

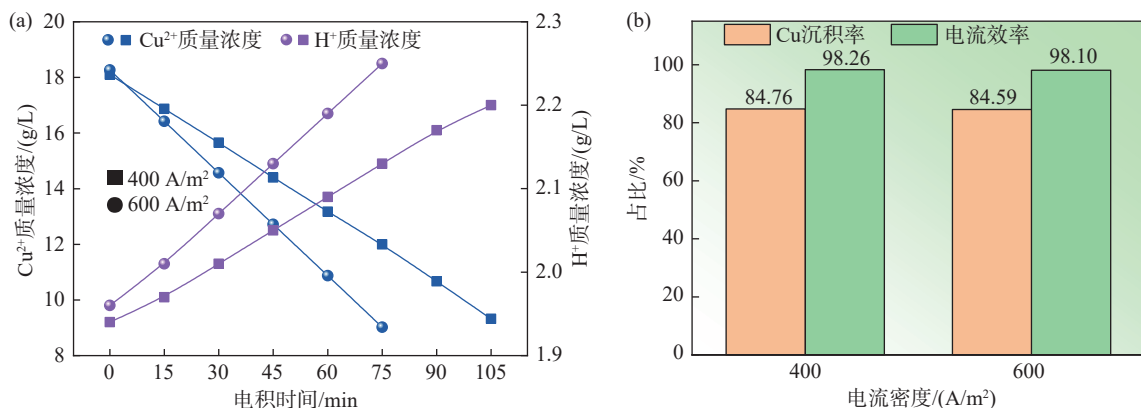


图9 (a)Ⅲ段电流密度对电积液中 Cu^{2+} 与 H^+ 质量浓度的影响;(b)Ⅲ段电流密度对Cu沉积率及电流效率的影响
Fig. 9 Effects of stageⅢ current density on (a) concentrations of Cu^{2+} and H^+ in electro-winning fluid and (b) Cu deposition rate and current efficiency

电积液中 Cu^{2+} 质量浓度的降低速度更加显著,而且随着电积时间延长,电积液中 Cu^{2+} 质量浓度逐渐降低至约9 g/L,且这种差异越来越大。电积液中 H^+ 质量浓度呈现出相似的变化规律。由图9可知,达到相同的终点 Cu^{2+} 质量浓度(约9 g/L)以及相同的铜沉积率(约84.6%),在 400 A/m^2 和 600 A/m^2 的电流密度下,分别耗时105 min和75 min。可见,当电积液中 Cu^{2+} 质量浓度为9~18 g/L时,电流密度越大,铜的电积速率越快。

3.4 IV段旋流电积

1) 溶液循环流量

以Ⅲ段旋流电积后液作为Ⅳ段旋流电积的料液,开展了Ⅳ段旋流电积实验研究。Ⅳ段旋流电积实验在常温环境下进行,采用恒定电流密度模式(300 A/m^2),通过控制电积时间将终点 Cu^{2+} 质量浓度控制在

2 g/L,对比电积液循环流量分别在800 L/h和1 000 L/h条件下的试验结果。Ⅳ段旋流电积流量条件下的控制参数见表11。考察了不同电积时间、电积液循环流量下电积液中 Cu^{2+} 和 H^+ 质量浓度变化规律、铜沉积率和过程电流效率,结果如图10所示。

表 11 IV段旋流电积溶液循环流量技术参数表
Table 11 Technical parameters of circulating flow rate of CE solution in stage IV

循环流量/(L/h)	800	1 000
初始 Cu^{2+} 质量浓度/(g/L)	8.92	8.86
终点 Cu^{2+} 质量浓度/(g/L)	1.74	0.15
初始 H^+ 质量浓度/(g/L)	2.23	2.27
终点 H^+ 质量浓度/(g/L)	2.45	2.52
槽电压/V	2.40	2.40
电流效率/%	98.48	97.54

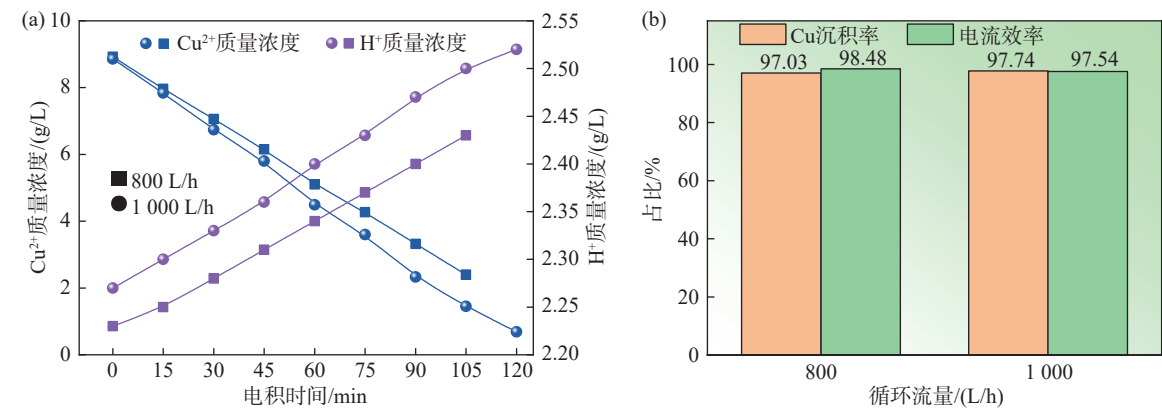


图 10 (a) IV段循环流量对电积液中 Cu^{2+} 、 H^+ 质量浓度的影响;(b) IV段循环流量对Cu沉积率及电流效率的影响
Fig. 10 Effects of stage IV circulating flow rate on (a) concentrations of Cu^{2+} and H^+ in electrowinning fluid and (b) Cu deposition rate and current efficiency

由表11可知,Ⅳ段旋流电积液中 Cu^{2+} 质量浓度低于6 g/L以后,不同循环流量条件下的 Cu^{2+} 质量浓度变化越来越显著。当体系中 Cu^{2+} 质量浓度低于6 g/L时,在800 L/h的循环流量条件下, Cu^{2+} 质量浓度下降速度平缓且稳定,更有利于电积过程的稳定进行;而在1 000 L/h的循环流量条件下,当 Cu^{2+} 质量浓度低于4 g/L时,阴极附近发生的副反应加剧。

当电积液循环流量为800 L/h时,Ⅳ段旋流电积的电流效率为98.48%;当循环流量提高至1 000 L/h后,电流效率略有降低,为97.54%。在研究过程中发现,在Ⅳ段旋流电积末期, AsH_3 报警装置发出警报。因此,在工业实际生产过程中,当溶液体系中存

在As元素时,贫化电积终点 Cu^{2+} 质量浓度不宜过低。

2) 电流密度

在常温以及电积液循环流量800 L/h的条件下进行了Ⅳ段旋流电积电流密度影响实验,采用双梯度对照模式($300, 360\text{ A/m}^2$),通过控制电积时间将终点 Cu^{2+} 质量浓度控制在2 g/L左右。设备运行期间,电流密度、电积槽电压、终点 Cu^{2+} 质量浓度等核心参数严格参照表12执行。不同电流密度下电积液中 Cu^{2+} 和 H^+ 质量浓度变化规律、铜沉积率和过程电流效率结果如图11所示。

由图11(a)可知,随着电积过程的进行,体系中的 Cu^{2+} 质量浓度稳定下降, H^+ 质量浓度稳定升高。

360 A/m²的电流密度既能促使电积过程快速进行，又能保证电积过程的稳定性。由图 11(b)可知，当电流密度为 360 A/m²时，经过Ⅳ段旋流电积后 Cu²⁺ 沉积率可达 98.82%，相较于 300 A/m² 电流密度而言，电流效率仅降低 0.13%。

综上所述，采用基于 Cu²⁺ 浓度梯度的动态电流密度调控方法，通过四段梯级贫化电积工艺，保证了旋流贫化电积过程的稳定运行，使电流效率和阴极铜沉积率处于高位稳定状态。经Ⅳ段旋流电积后

表 12 Ⅳ段旋流电积电流密度技术参数表
Table 12 Technical parameters of CE current density in stage Ⅳ

电流密度/(A/m ²)	300	360
初始 Cu ²⁺ 质量浓度/(g/L)	8.92	9.02
终点 Cu ²⁺ 质量浓度/(g/L)	1.74	1.86
初始 H ⁺ 质量浓度/(g/L)	2.23	2.25
终点 H ⁺ 质量浓度/(g/L)	2.45	2.48
槽电压/V	2.40	2.60
电流效率/%	98.48	98.35

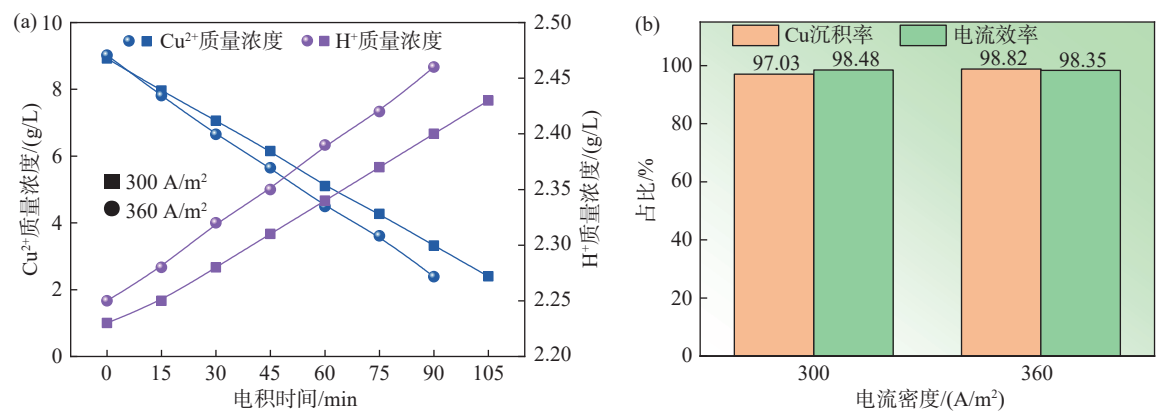


图 11 (a)Ⅳ段电流密度对电积液中 Cu²⁺ 与 H⁺ 质量浓度的影响;(b)Ⅳ段电流密度对 Cu 沉积率及电流效率的影响
Fig. 11 Effects of stage Ⅳ current density on (a) concentrations of Cu²⁺ and H⁺ in electrowinning fluid and (b) Cu deposition rate and current efficiency

产出的电积液可返回至湿法炼锌系统的常规溶液净化工序，溶液中的锌离子将随系统主流程经净化除杂后进入锌电积工序，最终生产出锌锭。针对溶液中富集的稀散金属铜，通常采用萃取或置换等成熟工艺进行富集回收。

3.5 阴极铜质量分析

对四段旋流电积产出阴极铜产品的铜含量及形貌进行了分析，结果分别如表 13、图 12 所示。由图 12 可知，不同旋流电积条件下获得的阴极铜产

表 13 不同条件下阴极铜产品质量分析

阶段	控制条件及参数				阴极铜产品
	循环流量/(L/h)	电流密度/(A/m ²)	槽电压/V	电流效率/%	阴极铜 Cu 含量/%
I	1 000	600	3.00	97.83	99.99
II	800	700	3.20	97.96	99.99
III	1 000	400	2.60	98.58	99.97
IV	800	300	2.40	98.48	99.97

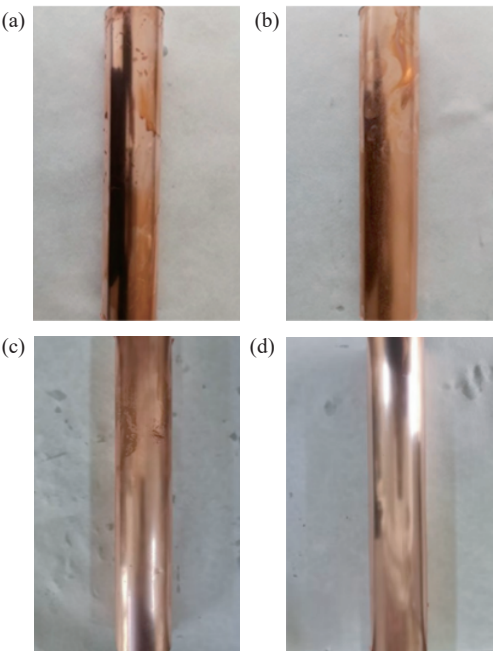


图 12 I 至Ⅳ段旋流电积阴极铜产品形貌图：
(a) I 段;(b) II 段;(c) III 段;(d) IV 段
Fig. 12 Morphology of CE cathode copper products from stage I to IV: (a) stage I; (b) stage II; (c) stage III; (d) stage IV

品呈现均质黄色金属光泽,无明显瘤状凸起或枝晶生长;阴极铜管表面平整,呈现出典型的金属沉积层结构,边缘轮廓清晰,无明显翘曲或变形;铜管表面附着少量电积液残留痕迹,形成轻微条纹状纹理,但未影响整体致密性。

由表13可知,I段至IV段阴极铜产品含铜量分别为99.99%、99.99%、99.97%、99.97%,各阶段的阴极铜产品品质高于预期,全流程多金属铜渣中铜的回收率可达98%。

4 结 论

本研究以国内某湿法炼锌企业多金属铜渣的浸出液为原料开展了四段旋流电积实验,分别从溶液循环速度、电流密度、 Cu^{2+} 总沉积率、产品阴极铜形貌等方面进行了实验探索,并得出以下结论:

1) I段旋流电积溶液循环流量为1 000 L/h、电流密度为600 A/m²时,电流效率最高达97.83%,阴极铜中金属Cu含量达99.99%。II段旋流电积溶液循环流量为800 L/h、电流密度为700 A/m²时,电流效率最高达97.96%,阴极铜中金属Cu含量达99.99%。III段旋流电积溶液循环流量为1 000 L/h、电流密度为400 A/m²时,电流效率最高达98.58%,阴极铜中金属Cu含量达99.97%。IV段旋流电积溶液循环流量为800 L/h、电流密度为300 A/m²时,电流效率最高达98.48%,阴极铜中金属Cu含量达99.97%。

2) 四段旋流电积条件下获得的阴极铜产品呈现均质黄色金属光泽,晶粒均匀,表面平整致密。

3) 基于 Cu^{2+} 浓度梯度的动态电流密度调控方法,通过四段梯级贫化电积工艺,保证了旋流贫化电积过程的稳定运行,使电流效率和阴极铜沉积率处于高位稳定状态。

参考文献:

- [1] 罗劲松,顾智辉,林晓坦,等.湿法炼锌溶液中离子交换树脂静态吸附 Cu^{2+} 行为及机理研究[J].铜业工程,2024(4): 87-96.
- [2] Jiang G M, Peng B, Liang Y J, et al. Recovery of valuable metals from zinc leaching residue by sulfate roasting and water leaching[J].Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(5): 1180-1187.
- [3] 李炳蓉,于虎,林清泉,等.循环经济模式下铜尾矿资源综合利用研究进展[J].铜业工程,2025(3): 93-105.
- [4] Zhang B K, Wang Q M, Guo X Y, et al. Mechanism and kinetics for chlorination roasting of copper smelting slag[J].Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2023, 33(2): 563-575.
- [5] 刘槟彬,葛建平.中国新能源矿产供应的安全保障[J].科技导报,2023,41(20): 97-105.
- [6] 陈文波,韩晓龙,赵宏,等.湿法炼锌多金属铜渣的综合利用新工艺研究[J].有色金属(冶炼部分),2014(6): 22-25.
- [7] 张兆闫,李存兄,戴兴征,等.含锗锌浸出渣加压强化浸出及铁沉淀行为[J].中国有色金属学报,2022,32(11): 3456-3469.
- [8] 郭新玲.从锌冶炼净化渣中回收高品位铜精矿[J].有色金属(冶炼部分),2013(10): 4-6, 38.
- [9] 周毅,蒋文龙,查国正,等.从铅铜冶炼的副产物中回收共伴生贵金属[J].中国有色金属学报,2022,32(4): 1063-1077.
- [10] Guo J H, Xu H A, Li B, et al. Leaching kinetics of copper and valuable metal extraction from copper-cadmium residues of zinc hydrometallurgy by oxidation acid leaching[J].International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2022, 20(3): 295-303.
- [11] 周东林,王邦伟,许志杰,等.还原浸出炼锌系统提升铜回收率的生产实践[J].中国有色冶金,2021,50(5): 54-58.
- [12] 彭幼林.沸腾焙烧高铜锌精矿的工艺研究及生产实践[J].中国冶金,2018,28(8): 68-70, 75.
- [13] 吴爱祥,王洪江,习泳,等.铜矿浸出热力学分析[J].湿法冶金,2005,24(4): 192-198.
- [14] 吴钧,曾鹏,周中华,等.常规两段浸出法提高锌焙烧矿中铜回收率的研究[J].铜业工程,2022(6): 74-78.
- [15] Zhu H Q, Shang Y, Du J B, et al. A fuzzy control method based on rule extraction for zinc leaching process of zinc hydrometallurgy[J].Mining, Metallurgy & Exploration, 2023, 40(4): 1321-1331.
- [16] 王建华.贫镉液利用净化钴渣除钴的研究及生产实践[J].中国有色冶金,2020,49(1): 1-3, 29.
- [17] 鲁兴武,李守荣,张恩玉,等.湿法炼锌中性浸出液分步除铜镉净化新工艺[J].矿冶,2020,29(1): 51-56.
- [18] 谭辉,谢婷,岳青.旋流电积技术专利技术现状[J].中国科技信息,2024(20): 75-77.
- [19] 唐磊.添加剂作用下铜电解液旋流电积工艺研究[D].昆明:昆明理工大学,2024.

- [20] 谢雄辉, 陈帮耀, 陈步明, 等. 铜电积的节能增效措施研究进展[J]. 材料保护, 2023, 56(11): 126-138.
- [21] 易龙生, 赵立华, 许元洪, 等. 电镀污泥中铜的浸出和溶剂萃取回收研究[J]. 矿冶工程, 2019, 39(4): 115-118, 122.
- [22] 涂宇珊. 氧压浸出锌电解液总有机碳减量技术研究[D]. 长沙: 中南大学, 2023.
- [23] Lei T Y, Shu J C, Deng Y L, et al. Enhanced recovery of copper from reclaimed copper smelting fly ash via leaching and electrowinning processes[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 273: 118943.
- [24] 徐洪傲. 氧化酸浸-旋流电积回收铜镉渣中有价金属铜的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2020.
- [25] Yang W J, Wang Y, Li B, et al. Effect of Fe^{3+} on electrowinning of copper by CE[J]. Minerals Engineering, 2023, 191: 107942.
- [26] Farooq U, Hussain M, Shabbir N, et al. Convection analysis of couple stress nanofluid flow across stretching surface with the considerations of Marangoni convection[J]. Microfluidics and Nanofluidics, 2025, 29(4): 23.
- [27] 顾利坤, 徐洪傲, 李博, 等. 铜镉渣酸浸液旋流电积提铜对比分析[J]. 化工进展, 2021, 40(5): 2900-2908.
- [28] 李晓晖, 胡森, 艾仙斌, 等. 铁离子对土状铜矿中铜浸出影响研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2015(7): 5-7.
- [29] Zhu J, Wu X Y, Qin G Y. Anisotropic flow, flow fluctuation, and flow decorrelation in relativistic heavy-ion collisions: the roles of sub-nucleon structure and shear viscosity[J]. Chinese Physics C, 2025, 49(4): 044103.

Short-Flow High-Efficiency Copper Extraction from Zinc Smelting Polymetallic Copper Slag via Cyclone Electrowinning Process

Zhou Zhonghua¹, Luo Jinsong^{1,3}, Zhang Shaobo^{1,2}, Cheng Zhen¹, Wang Zhiyi¹, Li Cunxiong¹

(1. School of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. Yunnan Yuntong Zinc Industry Co., Ltd., Kunming 650102, China; 3. Zhongtong Southeast Copper Co., Ltd., Ningde 352106, China)

Abstract: Conventional treatment methods for complex copper slags originating from zinc smelting are often constrained by high energy consumption, intricate workflows, and low metal recovery efficiencies. To address these challenges, a streamlined, high-efficiency technology based on cyclone electrowinning was developed. This novel process enabled the synergistic leaching of copper, zinc, and indium while selectively extracting copper, effectively obviating the need for solvent extraction and its associated organic pollution risks. This study specifically investigated electrolytic migration behavior of metal ions—predominantly Cu^{2+} —during direct cyclone electrowinning of polymetallic leachates. Utilizing a four-stage stepwise depletion protocol, the process yielded cathode copper with a purity exceeding 99.97% and a current efficiency greater than 97.83%. By significantly simplifying the traditional "leaching-purification-electrowinning" circuit, this technology provided a green, cost-effective pathway for the circular utilization of copper resources from complex polymetallic slags.

Key words: zinc smelting system; polymetallic complex copper slag; cyclone electrowinning; electrolytic copper removal; stepwise depletion process; green recycling

doi: 10.3969/j.issn.1009-3842.2026.04.001

引文格式: 周中华, 罗劲松, 张少博, 成圳, 王智毅, 李存兄. 锌冶炼多金属铜渣旋流电积短程高效提铜工艺研究[J]. 铜业工程, 2026(4): 1-12.

Zhou Zhonghua, Luo Jinsong, Zhang Shaobo, Cheng Zhen, Wang Zhiyi, Li Cunxiong. Short-flow high-efficiency copper extraction from zinc smelting polymetallic copper slag via cyclone electrowinning process[J]. Copper Engineering, 2026(4): 1-12.