



铜电解短路的阴极电流变化与结瘤形貌

蒙 毅, 刘 欢, 李 纯, 铁 军, 赵仁涛

(北方工业大学 机械与材料工程学院, 北京 100144)

摘 要: 铜电解精炼生产过程中, 结瘤引起的阴阳极间短路会造成明显的电流效率损失和产品质量下降, 检测阴极电流的变化趋势可以快速且准确地判断短路是否发生。本文通过在实验室构建铜电解系统对单个结瘤短路前后的现象进行研究, 探究结瘤生长全过程的阴极电流变化规律, 观察分析结瘤形貌的变化特点, 并进一步利用 COMSOL Multiphysics 仿真软件模拟结瘤的生长过程, 建立结瘤生长模型。结果表明: 短路前阴极电流变化不显著, 预测短路的难度较大; 短路一旦发生, 电流将以 0.47~0.94 A/min 的速率急剧增大, 可以利用此特征对短路进行快速检测。通过电解实验发现, 结瘤前端形成的冠状物的单侧径向生长速度为 0.19 mm/h, 而其前端局部形成的树枝状凸起促进了结瘤的轴向生长速度, 使其达到了 0.33 mm/h, 两者共同作用造成电解过程中结瘤尺寸的显著增加。结合仿真和实验结果可知, 电解后期高电流密度造成结瘤冠状前端局部发生铜的不均匀沉积, 由此形成的快速生长接触阳极导致了短路的发生。

关键词: 铜电解精炼; 极间短路; 阴极电流; 结瘤形貌; 仿真模拟

文章编号: 1004-0609(2022)-01-0262-09

中图分类号: TF804.4

文献标志码: A

引文格式: 蒙 毅, 刘 欢, 李 纯, 等. 铜电解短路的阴极电流变化与结瘤形貌[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(1): 262–270. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36663

MENG Yi, LIU Huan, LI Chun, et al. Cathodic current change and nodulation morphology during short circuit of copper electrolysis[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(1): 262–270. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36663

金属铜是国民经济、国防工业、科技发展及人民日常生活必不可少的基础材料和战略物资, 在工业生产中一直占据着重要地位。铜的电解精炼是获取高纯度精铜的主要手段, 其工艺日趋成熟, 在生产工艺技术、流程和装备等方面不断发展, 持续向高效、优质、节能的方向迈进。

铜电解精炼的首要目的是生产出高纯度的阴极铜, 其主要技术目标是提高生产率、使能耗最小化。然而阴极和阳极间短路引起的电流效率损失可达 3%, 是造成生产效率降低、能耗增加的主要原因^[1]。极间短路一般是由阴极表面上形成的结瘤与邻近的阳极接触所引起的。阴极表面附着大的导电粒子、阴极倾斜或变形导致的电流分布不均以及添

加剂使用不当是结瘤形成的主要原因^[1–3], 导致结瘤的产生难以避免。随着电解精炼的进行, 结瘤逐渐生长直至接触阳极形成短路。

目前, 工业生产过程中的极间短路检查手段主要有洒水、手拖干簧管查槽和手持高斯计检查等, 通过检测槽内的温度和磁场等参数的变化情况判断电流的分布情况, 从而达到检查极间短路的目的^[4]。但是上述方法劳动强度大, 且容易产生漏检的情况^[5]。赵仁涛等^[6]开发了一种自动巡检的红外成像检测方法, 其利用顶棚巡检小车监测极板发热情况来判断极间是否发生短路, 该方法可以有效降低工人劳动强度和短路漏检率。但是上述方法普遍存在的缺点是: 只有在阴极导电棒已经通过了很大

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21978004)

收稿日期: 2021-02-25; 修订日期: 2021-07-01

通信作者: 铁 军, 教授, 博士; 电话: 13811069567; E-mail: tiejun67@263.net

的电流且温度很高时, 短路情况才能被检测出来^[7]。

本项目组的前期研究工作表明^[8], 阴极上通过的电流对极板间短路极为敏感, 检测阴极电流, 不仅能够及时发现短路, 而且能够定位发生短路的阴极。此外, DEVOS 等^[9-11]发现, 铜电解时铜枝晶形貌、生长方式的不同会导致电流变化规律的明显不同。

本文通过在实验室搭建铜电解实验平台, 用铜柱模拟人工结瘤进行铜电解短路实验, 对电解过程的阴极电流进行实时测量, 利用线性拟合方法处理实验获得的阴极电流数据, 观察和测量结瘤的形貌变化; 使用 COMSOL Multiphysics 仿真软件对结瘤生长过程进行模拟, 建立结瘤生长模型。

1 实验

1.1 铜电解结瘤短路的实验研究

实验用铜电解实验平台主要由直流电源、循环泵、电解槽和温控系统组成, 如图 1 所示。为了获得与工业生产环境相近的条件, 设计实验槽为 3 个相对独立的区域, 用于形成“下进上出”的循环模式, 并实现加热、电解等工序。采用电磁式计量泵实现电解液的流动, 流量控制为 20 L/h。电解槽上加装保温盖以减少电解液蒸发。通过加热器、热电偶和温控箱加热和保温电解液。设定电解温度为 $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$ 、电压为 0.3 V。

本实验所用电解液为工业电解质溶液, 其中 Cu^{2+} 和 SO_4^{2-} 的浓度分别为 50 g/L 和 175 g/L。阴、阳极为 T2 紫铜板, 其浸入电解液的极板尺寸为 $120\text{ mm} \times 120\text{ mm}$ 。

实验过程中, 使用与极板同材质的铜柱模拟结瘤, 其直径 d 6 mm, 初始高度为 19 mm, 如图 2 所示。设置阴阳极板的极间距为 24 mm, 使铜柱顶端距阳极表面 5 mm。铜柱顶面和侧表面均为光滑表面, 减少因表面凹凸不平导致电流密度分布不均的影响。

使用光纤环电流测量仪对阴极电流进行实时连续测量。光纤环电流测量仪由大量程的光纤电流传感器^[12]改装而成, 主要由传感光纤环、光电系统和数据采集系统构成, 其中光纤环内径 d 30 mm, 如图 3 所示。测量阴极电流时, 将阴极导线穿过光纤环采集电流信号, 电流信号被转换成光信号并通过传输光纤传送到数据采集系统, 随后经过信号处理得到通过阴极的电流值。

1.2 结瘤生长的有限元模拟

1.2.1 几何模型和反应控制方程

本文利用 COMSOL Multiphysics 仿真软件进行铜电解时结瘤生长的数值模拟, 计算模型如图 4 所示。该模型为结瘤及其附近区域的二维模型, 左右两侧设为电绝缘边界, 顶部和底部分别是阳极表面和阴极表面。底部凸起部分为模拟的结瘤, 结瘤前端距阳极表面 5 mm, 内部是硫酸铜和硫酸组成的电解质。计算阴极电流时, 简化为二维轴对称模型。

ADACHI 等^[13]研究了电镀过程的电子迁移, 建立了二次电流分布的结瘤仿真模型, 其未考虑电解液中各物质扩散产生的浓度变化的影响。本文主要考察临近短路状态下的结瘤生长, 其电流密度远大于正常电解时的电流密度, 势必会造成浓差极化, 因此, 使用 3 次电流分布的 Nernst-Planck 方程来求

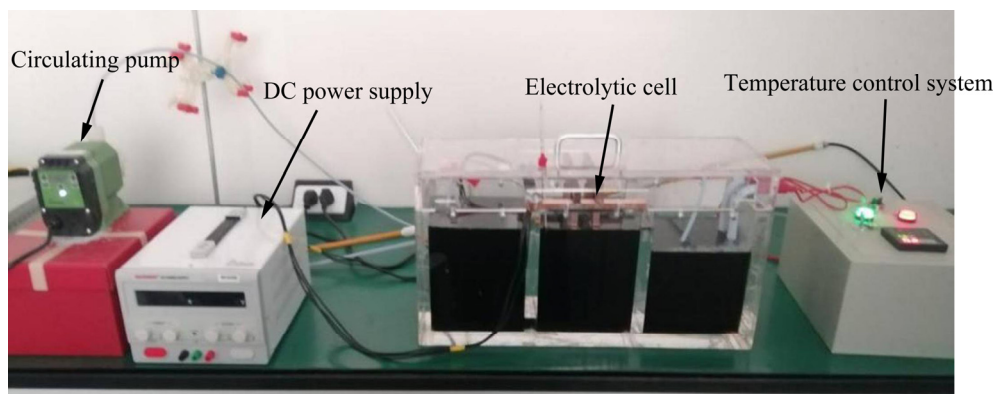


图 1 铜电解实验平台

Fig. 1 Copper electrolysis experiment platform

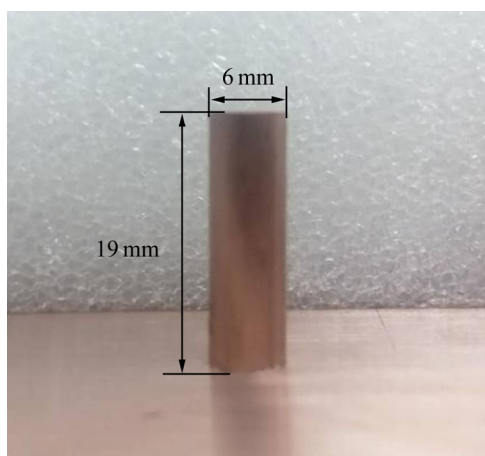


图2 人为引入的结瘤初始尺寸和形貌

Fig. 2 Initial size and shape of man-made nodulation

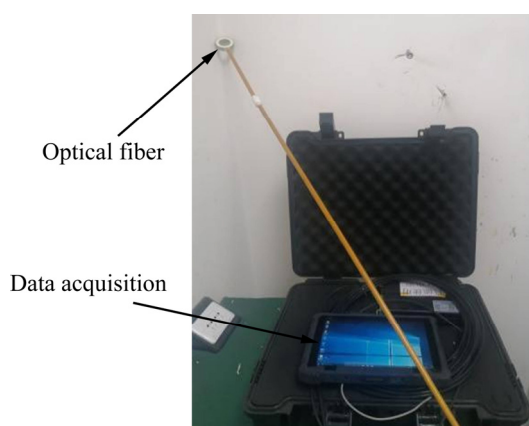


图3 光纤环电流测量仪

Fig. 3 Optical fiber ring current measuring instrument

解电解质溶液中的电流密度分布和 Cu^{2+} 、 H^+ 和 SO_4^{2-} 这三种离子的浓度^[3, 14]。假设硫酸铜和硫酸完全电离为 Cu^{2+} 、 H^+ 和 SO_4^{2-} ，则 Nernst-Planck 方程如式(1)所示：

$$N_i = -z_i u_i F c_i \nabla \phi_i - D_i \nabla c_i + c_i \mathbf{v} \quad (1)$$

式中： N_i 是物质 i 的通量密度， $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ； z_i 是电荷数； u_i 是迁移率， $\text{m}^2/(\text{s} \cdot \text{V})$ ； c_i 是浓度， mol/m^3 ； D_i 是扩散系数， m^2/s ； F 是法拉第常数， C/mol ； $-\nabla \phi_i$ 表示电场； ∇c_i 是浓度梯度； \mathbf{v} 是速度矢量， m/s 。

假设电解液中没有均相反应，则溶液中质量守恒受式(2)支配：

$$\nabla \cdot N_i + \frac{\partial c_i}{\partial t} = 0 \quad (2)$$

溶液中离子的迁移率由 Nernst-Einstein 方程给出，如式(3)所示：

$$u_i = \frac{D_i}{RT} \quad (3)$$

式中： R 是摩尔气体常数， $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ； T 是热力学温度， K ；

使用浓度相关的 Butler-Volmer 方程定义阴阳极边界条件，求解局部电流密度，如式(4)所示：

$$J_{\text{loc}} = J_0 \left[c_{\text{R}} \exp\left(\frac{\alpha_{\text{a}} F \eta}{RT}\right) - c_{\text{O}} \exp\left(\frac{-\alpha_{\text{c}} F \eta}{RT}\right) \right] \quad (4)$$

式中： J_{loc} 是界面上的局部电流密度， A/m^2 ； J_0 是平衡交换电流密度， A/m^2 ； c_{R} 是还原物浓度， mol/m^3 ； c_{O} 是氧化物浓度， mol/m^3 ； α_{a} 是阳极对称因子； α_{c} 是阴极对称因子； η 是过电位， V 。

本文考察的是阴极结瘤生长过程，因此对式(4)只取阴极项，得到式(5)所示方程：

$$J_{\text{loc,c}} = -J_0 c_{\text{O}} \exp\left(\frac{-\alpha_{\text{c}} F \eta}{RT}\right) \quad (5)$$

1.2.2 主要参数和网格划分

仿真模型所使用的主要参数如表 1 所示。

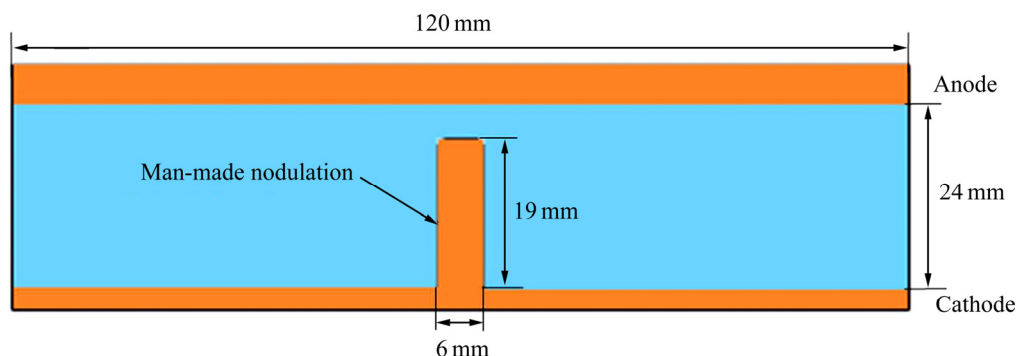


图4 二维仿真计算模型

Fig. 4 2-Dimension simulation model

表 1 仿真模型主要参数

Table 1 Main parameters of simulation model

Parameter	Value	Expression
System temperature/K	333	T_0
Anode potential/V	0.3	ϕ_{is_anode}
Cathode potential/V	0	$\phi_{is_cathode}$
Balanced exchange current density/($A \cdot m^{-2}$)	200	J_0
Copper ion concentration/($mol \cdot L^{-1}$)	760	C_{init}
Copper ion diffusion coefficient/($m^2 \cdot s^{-1}$)	3.5×10^{-8}	D_{Cu}
Cathode symmetry factor	0.23	α_c

使用自由三角形网格对几何模型进行网格划分。对阴阳极、电解液区域和结瘤侧表面采用超细化的网格尺寸,其最大单元尺寸 1 mm,最小单元尺寸 0.2 mm;对结瘤前端面采用极细化的网格尺寸以细致地研究结瘤生长情况,其最大单元尺寸 0.5 mm,最小单元尺寸 0.02 mm,如图 5 所示。当前网格的设置是对模型多次网格细化的结果,其仿真结果与较粗的网格划分获得的仿真结果相比,没有明显差异且具有良好的收敛性。仿真计算时间设置为 17 h,时间步长 1 h。

设置各仿真参数与实验条件相同,在 COMSOL Multiphysics 仿真软件中使用“三次电流分布”接口设定控制方程,应用“变形几何”接口跟踪网格的变形,即跟踪阴极表面镀层厚度变化,特别是结瘤生长界面的变化,建立结瘤生长模型。

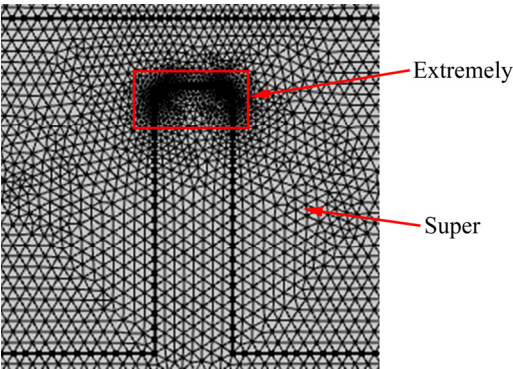


图 5 几何模型部分区域的网格划分
Fig. 5 Meshing of partial regions of geometric model

2 结果与讨论

2.1 铜电解结瘤短路实验

2.1.1 阴极电流分析

在进行铜电解实验时,发现电流对电解体系和

外部环境的变化极为敏感,因此,为避免偶然因素对实验规律的影响,本文在同样的实验条件下重复进行多次铜电解实验,并对这些实验获得的电流-时间曲线和结瘤形貌分别进行分析讨论。

图 6 所示为实验测量得到的典型电流-时间曲线,其记录了结瘤生长至短路整个过程的电流变化,历时 17 h 左右。观察图 6 可以发现,结瘤生长过程中,电流先是平稳变化,当电解时间持续到大约 16.5 h 时,电流开始由 6 A 左右急剧增大至 11 A 左右,随后变化变缓。该变化趋势与对工业电解槽中测量所得阴极电流-时间曲线^[12]相似,因此,推测电流-时间曲线突变点(见图 6 圆圈所示)即为结瘤与阳极接触发生短路时刻。

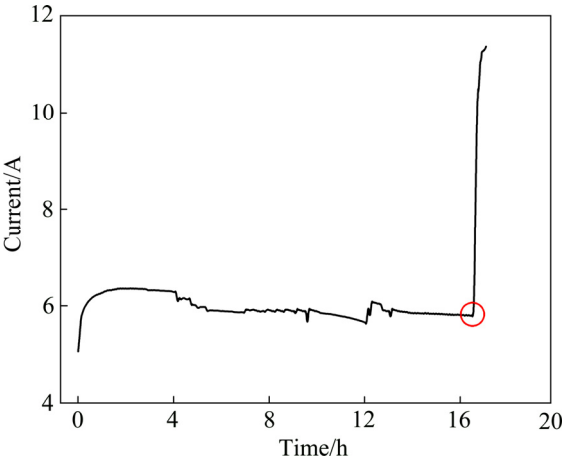


图 6 实验测得典型电流-时间曲线
Fig. 6 Current-time curve measured in experiment

图 6 中电流急剧增加部分表现出良好的线性特征,但是将该部分数据放大后,发现电流震荡增大,也与工业阴极短路电流-时间曲线^[12]相似,图 7 给出几条典型的电流突变点附近的电流-时间变化曲线。采用线性拟合方法对短路电流数据进行处理,

用拟合曲线的斜率(k)表征曲线的变化趋势,其结果如图7所示。

由图7可以发现,3组相同工况实验下的短路电流增长速率(斜率)略有不同,分别为0.94、0.78和0.47 A/min,造成短路电流增长速率存在差异的

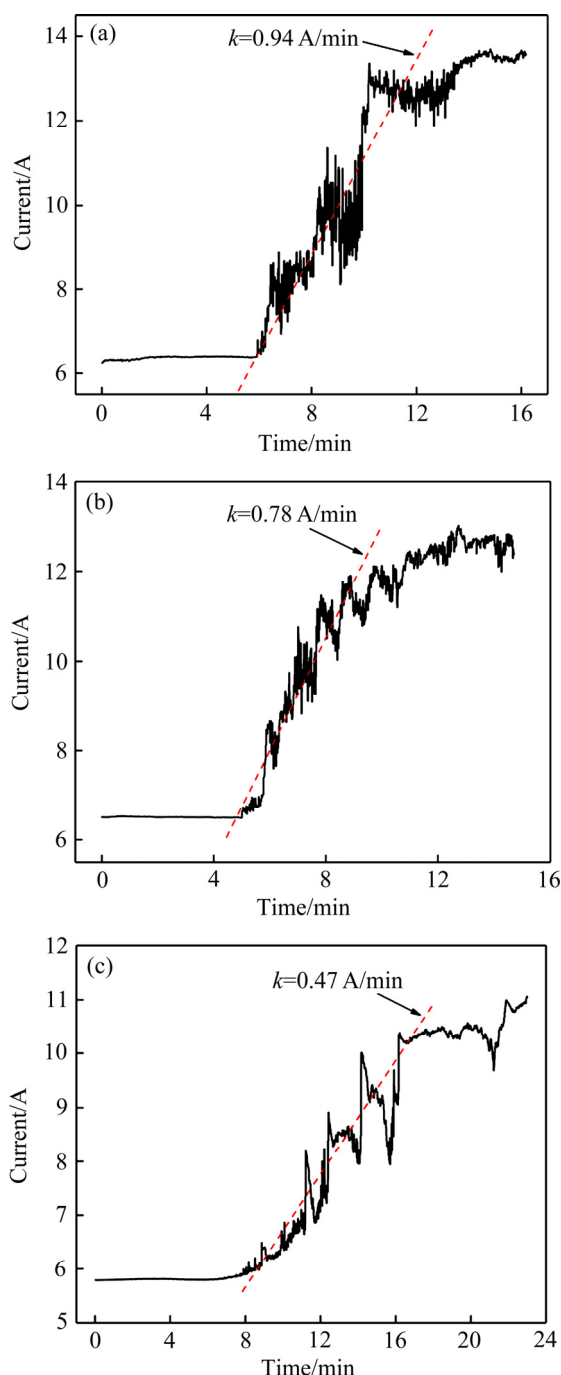


图7 电流突变点附近的电流-时间变化曲线及线性拟合结果

Fig. 7 Current-time curves around mutation points got in different measurement experiments and corresponding linear fitting results: (a) Experiment 1; (b) Experiment 2; (c) Experiment 3

原因可能是由于电解实验的周期较长(平均为17 h左右),实验期间系统温度、电解液浓度等参数不可避免地发生略微变化。图7中的短路电流增长速率差异属于实验过程中的系统误差,且误差范围处于合理的变化范围,因此一方面可以证明该铜电解实验平台具有较好的稳定性;另一方面也说明对于实验室铜电解系统,短路电流增加速率为0.47~0.94 A/min,结瘤一旦引起短路,电流出现增大是普遍特征,可以通过分析电流斜率来实现短路的快速判断。

2.1.2 结瘤形貌和尺寸分析

图8(a)所示为图6中典型电流-时间曲线对应的结瘤实物图,图8(b)所示为由此得到的结瘤示意图。对比图2和图8(a)可以发现,人为引入的原始结瘤在形貌和尺寸上发生了显著变化。人工结瘤经过生长,使得整体尺寸变大,而且由底部向上端结瘤尺寸逐渐增大,并在前端形成冠状物。此外,还发现发生短路的接触点为结瘤冠状前端局部形成的树枝状凸起。由此可以推断,在临近短路时,结瘤的生长发生转变,由前端冠状物的增大向形成凸起转变,随后凸起接触阳极,导致短路发生。

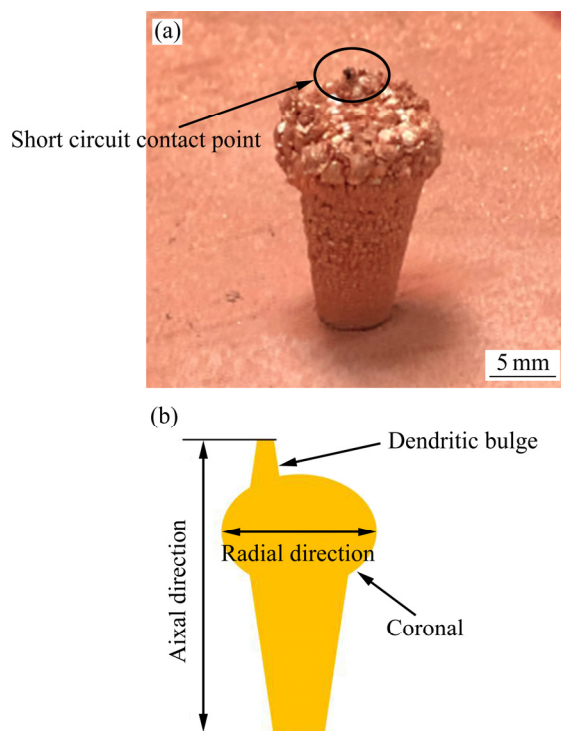


图8 典型结瘤形貌实物图和示意图

Fig. 8 Photo(a) and corresponding schematic diagram(b) of typical nodulation morphology

2.1.1 节中得到的短路电流增加斜率在 $0.47 \sim 0.94 \text{ A/min}$ 范围内, 其结果明显小于工业电解槽对应的测量结果($6 \sim 21 \text{ A/min}$)^[12]。工业电解槽阴极电流的测量是通过“再短路”方式实现^[12], 在测量过程中存在多个触点的接触以及较大的接触面积; 而本文所述实验的结瘤, 相对于工业电解槽的“再短路”实验来讲, 是首次与阳极发生短路接触, 接触点只有一个且接触面积较小, 如图 8(a)中所示, 这是导致通过实验室测量平台获得的短路电流增长斜率小于工业槽的主要原因, 且本实验测得的电流增大特性可能更接近工业上阴-阳极的初次短路状况。

实验发现, 结瘤沿轴向的生长是影响短路发生的主要原因, 而前端冠状物的形成与结瘤向两侧的径向生长有关, “轴向”、“径向”的意义如图 8(b)所示。经测算可得, 结瘤轴向的平均生长量为 5.6 mm , 结合图 6 可知, 轴向生长速度为 0.33 mm/h ; 同理, 结瘤前端径向的平均生长量为 6.4 mm , 由此可知, 结瘤单侧径向生长速度为 0.19 mm/h 。综上所述可以发现, 结瘤的轴向生长速度明显快于其前端径向生长速度。

此外, 观察实验后的阴极板和结瘤表面(见图 8(a)), 发现阴极板与结瘤表面的粗糙程度明显不同: 阴极板表面镀层细密均匀, 而结瘤表面镀层呈现明显的颗粒状, 且结瘤由底部向顶部, 铜沉积物颗粒逐渐变得粗大、疏松。

2.2 结瘤生长的有限元模拟

2.2.1 结瘤形貌和电流密度分布分析

图 9 所示为通过仿真计算获得的电解 17 h 的结

瘤形貌和电流密度分布图。对比图 9 和图 8(a)可知, 仿真结果得到的结瘤形貌与实验结果存在相似之处: 仿真得到的结瘤整体形貌与实验结果相似, 均出现冠状前端, 且测得的结瘤单侧径向生长速度为 0.15 mm/h , 与实验结果(0.19 mm/h)相差不大, 从而可以验证仿真模型的可靠性。但仿真结果与实验结果也存在差异: 实验结果中结瘤的冠状前端局部形成凸起, 其在仿真结果中未能得到, 此外仿真计算获得的结瘤轴向生长速度为 0.22 mm/h , 小于实验测量结果(0.33 mm/h)。

仿真计算发现, 即使设定的电解时间超过 17 h (如 40 h 时), 建立的结瘤模型也没有达到短路的状态, 只是随着时间的增加, 结瘤的冠状前端径向尺寸不断增大。NAKAI 等^[13, 15]在模拟结瘤实验时也观察到了树枝状沉积形貌, 而这在仿真结瘤模型中并没有出现。他们认为在电解实验中, 结瘤高度超过一定阈值高度后, 电流密度超过极限电流密度, 铜的沉积会发生转变, 由均匀沉积转变为树枝状沉积, 沉积速度也变快。因此, 综上所述可以得出如下结论: 实验中结瘤树枝状凸起的形貌的形成和生长促进了短路的发生, 而仿真结瘤前端未形成凸起使得结瘤轴向生长速度大大减慢。

由图 9 还可以发现, 距离阳极越近的位置, 电流密度越大, 其对应的结瘤径向尺寸也越大。图 10 是根据图 9 电流密度分布获得的电流密度分布拟合曲线, 纵坐标是电流密度大小(J_x), 横坐标是结瘤上不同位置距阴极的法向距离(x)。由图 10 可知, 结瘤附近距离阴极越远(即距阳极越近)的位置电流密度越大, 大的电流密度导致铜的沉积速度较快^[16], 从而使得结瘤前端的径向尺寸比底部要大。此外,

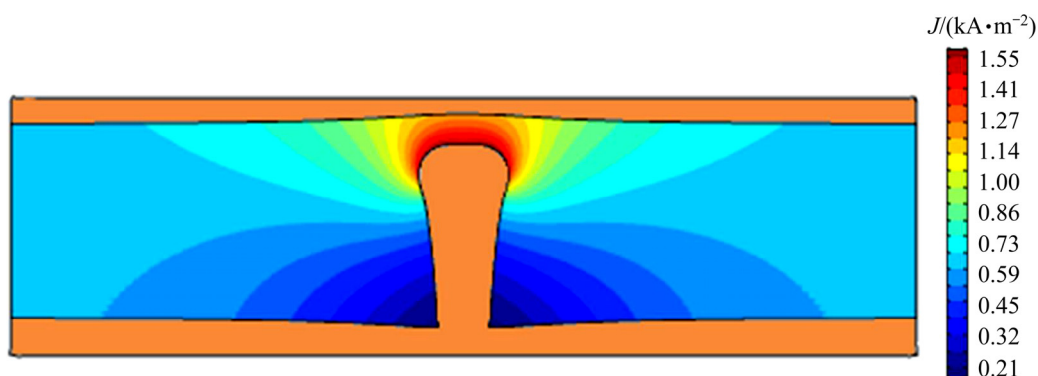


图 9 仿真获得结瘤生长 17 h 后的结瘤形貌及电流密度分布

Fig. 9 Nodulation morphology and current density distribution of nodulation obtained by simulation after 17 h growth

通过上述结果和分析还可以推断,在图 8(a)中所观察到的阴极表面和结瘤表面粗糙程度不同,是由于电流密度差异导致的。

2.2.2 短路前阴极电流分析

将二维几何模型(见图 4)简化后得到二维轴对称模型,利用其中的线积分方法,可以得到短路前的仿真电流数据,并对其进行拟合得到电流-时间拟合曲线(0~17h),如图 11 所示,纵坐标是电流大小(I),横坐标是电解时间(t)。通过观察图 11 发现,仿真获得的短路前阴极电流随时间增加而增大,其线性拟合曲线斜率大约为 0.04 A/h ,即 $6.67 \times 10^{-4} \text{ A/min}$ 。以上仿真结果表明,虽然短路前电流随时

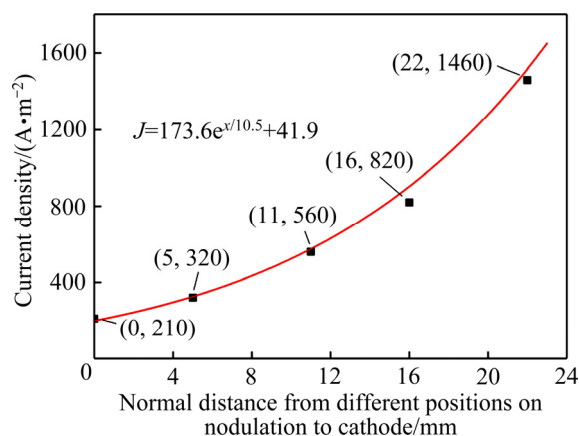


图 10 仿真获得结瘤上各位置的电流密度分布拟合曲线
Fig. 10 Fitting curve of current density distribution dependent on different locations of nodulation obtained by simulation

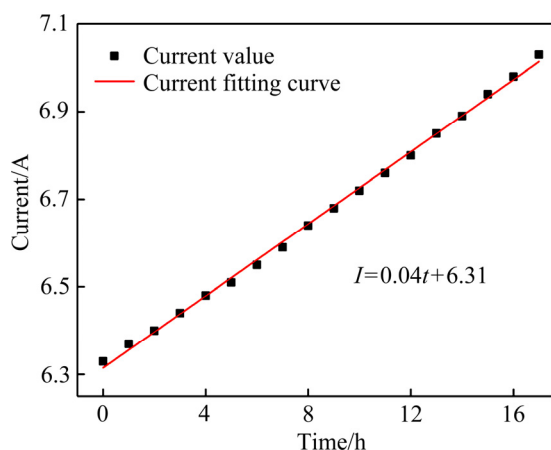


图 11 仿真获得的短路前电流值及其拟合曲线
Fig. 11 Current value and its fitting curve before short circuit obtained by simulation

间增大,但增加斜率很小,使得这种增大趋势在实验中难以测出,导致在实际工业应用中,通过电流增加的斜率来预测短路发生的难度较大。

综上所述可知,对比上述实验结果与仿真结果发现,电流密度分布对结瘤形貌的变化有显著影响。电解初期,结瘤附近电流密度较小,铜沉积较慢使得镀层均匀生长;随着电解的进行,结瘤前端和底部电流密度差异变大,前端位置大的电流密度使得铜沉积加快,形成冠状前端;临近短路时,结瘤前端更大的电流密度使得其局部发生铜的不均匀沉积,在局部产生凸起,凸起的迅速长大导致短路发生。据此可以通过以下几个途径,以期能减少工业铜电解生产过程中结瘤的产生:1) 严格控制阳极板杂质含量,并把握好添加剂配比和电解液循环量,避免或减少阳极泥黏附于阴极上导致的电流密度分布差异形成结瘤;2) 加强始极片或不锈钢阴极板面质量管理,严防由于板面弯曲或变形导致的电流密度分布不均形成的结瘤;3) 加强装槽时的检查和监管力度,确保阴、阳极排列整齐,避免电流密度分布不均匀。

3 结论

1) 根据仿真模型,短路前电流随时间增大,但增加斜率很小,在实际测量中很难测得该增大趋势。

2) 铜电解时结瘤引起的短路电流急剧增大是普遍特征,本实验短路时电流以 $0.47 \sim 0.94 \text{ A/min}$ 的速度快速增加,利用该特征可实现短路发生的快速检测。

3) 电解过程中,结瘤前端冠状物的形成及其局部树枝状凸起的产生是结瘤尺寸显著增加的主要原因。且树枝状凸起的形成使得实验结瘤的轴向生长速度达到了 0.33 mm/h ,明显快于实验结瘤前端单侧径向生长速度(0.19 mm/h)。

4) 对比仿真和实验结果可知,电解后期高电流密度下,结瘤冠状前端局部发生铜的不均匀沉积,形成树枝状凸起,随后树枝状凸起快速生长接触阳极导致短路发生。

REFERENCES

- [1] SCHLESINGER M E, KING M J, SOLE M C, et al. Extractive metallurgy of copper[M]. 5th ed. UK: Elsevier Ltd., 2011: 260–275.
- [2] MUBAROK M Z, FILZWIESER I, PASCHEN P. Dendritic cathode growth during copper electrorefining in the presence of solid particles[J]. *Erzmetall*, 2005, 58(6): 315–321.
- [3] WERNER J M, ZENG W, FREE M L, et al. Modeling and validation of local electrowinning electrode current density using two phase flow and Nernst-Planck equations[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2018, 165(5): E190–E207.
- [4] 朱祖泽, 贺家齐. 现代铜冶金学[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 558–563.
- ZHU Zu-ze, HE Jia-qi. Modern copper metallurgy[M]. Beijing: Science Press, 2003: 558–563.
- [5] 赵仁涛. 基于红外图像的铜电解精炼过程状态检测研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2016.
- ZHAO Ren-tao. Research on state detection method of copper electrolytic refining process based on infrared images[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2016.
- [6] ZHAO Ren-tao, ZHANG Yu, LI Hua-de, et al. Fault diagnosis based on current distribution estimation for copper electrolytic tank[J]. *CIESC Journal*, 2015, 66(5): 1806–1814.
- [7] WIECHMANN E P, MORALES A S, AQUEVEQUE P E, et al. Measurement of cathodic currents in equipotential inter-cell bars for copper electrowinning and electrorefining plants[C]// 2007 IEEE Industry Application Annual Meeting. New Orleans, USA: IEEE-Industry-Applications-Society, 2007: 2074–2079.
- [8] 铁 军, 赵仁涛, 张志芳, 等. 一种基于电流的预测电极短路的方法及系统: 中国, CN201810214300.8[P]. 2019–02–22.
- TIE Jun, ZHAO Ren-tao, ZHANG Zhi-fang, et al. A current-based method and system for predicting electrode short circuit: China, CN201810214300.8[P]. 2019–02–22.
- [9] DEVOS O, GABRIELLI C, BEITONE L, et al. Growth of electrolytic copper dendrites. I: Current transients and optical observation[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2007, 606(2): 75–84.
- [10] DEVOS O, GABRIELLI C, BEITONE L, et al. Growth of electrolytic copper dendrites. II: Oxalic acid medium[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2007, 606(2): 85–94.
- [11] DEVOS O, GABRIELLI C, BEITONE L, et al. Growth of electrolytic copper dendrites. III: Influence of the presence of copper sulphate[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2007, 606(2): 95–102.
- [12] ZENG Qing-yu, LI Chun, MENG Yi, et al. Analysis of interelectrode short-circuit current in industrial copper electrorefining cells[J]. *Measurement*, 2020, 164: 108015.
- [13] ADACHI K, NAKAI Y, KITADA A, et al. FEM simulation of nodulation in copper electro-refining[C]// KIM H, WESSTROM B, ALAM S, et al. Rare Metal Technology. Phoenix, USA: Springer Cham, 2018: 215–222.
- [14] ZENG W, FREE M L, WERNER J M, et al. Simulation and validation studies of impurity particle behavior in copper electrorefining[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 162(14): 338–352.
- [15] NAKAI Y, ADACHI K, KITADA A, et al. Experimental modeling of nodulation in copper electrorefining[C]// Rare Metal Technology. Phoenix, USA: Springer Cham, 2018: 319–323.
- [16] 陈正奎. 铜电沉积过程中阴极过电势的影响因素[J]. *湿法冶金*, 2016, 35(1): 5–11.
- CHEN Zheng-kui. Affecting factors of cathodic overpotential in copper electrodeposition[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2016, 35(1): 5–11.

Cathodic current change and nodulation morphology during short circuit of copper electrolysis

MENG Yi, LIU Huan, LI Chun, TIE Jun, ZHAO Ren-tao

(School of Mechanical and Materials Engineering, North China University of Technology, Beijing 100144, China)

Abstract: In the production of copper electro-refining, the short circuit between cathode and anode caused by nodulation leads to obvious loss of current efficiency and decrease of product quality. The occurrence of short circuit can be judged quickly and accurately by detecting cathode current. In this paper, a copper electrolysis system was constructed in the laboratory to simulate the short-circuit process caused by a single nodulation. The change of cathode current during the whole process of nodulation growing and the morphology of the nodulation were studied. Furthermore, the growth process of nodulation was simulated by COMSOL Multiphysics software to establish the nodulation growth model. The results show that, the change of cathode current before short circuit is not obvious, resulting in a difficulty to predict the short circuit. However, once the short circuit occurs, the current increases rapidly in rate range of 0.47–0.94 A/min, which can be used to detect the short circuit quickly. Based on the electrolysis experiment, the growth rate of coronal formed at the front of the nodulation is 0.19 mm/h along the radial direction, and the dendritic bulge formed locally at the front of the coronal accelerates the growth rate of the nodulation along the axial direction, reaching up to 0.33 mm/h, as a result of the significant increase of the nodulation size in the process of electrolysis. According to the results of experiment and simulation, in the later electrolysis process, the high current density around the nodulation will cause the nonuniform deposition of copper at the front of the coronal in some local regions. As a result, the nodulation will grow rapidly to contact the anode finally, leading to the interelectrode short circuit.

Key words: copper electro-refining; interelectrode short circuit; cathode current; nodulation morphology; simulation

Foundation item: Project(21978004) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2021-02-25; **Accepted date:** 2021-07-01

Corresponding author: TIE Jun; Tel: +86-13811069567; E-mail: tiejun67@263.net

(编辑 李艳红)