



# 铜的电解精炼

七五年

白银有色金属公司选冶厂电解车间

# 前 言

这本小册子是为铜电解生产工人编写的技术课讲义。编者力图用较通俗的语言来阐明铜电解生产的基本理论和实践，以提高生产工人的理论水平和操作技能。生产实践部分，以本厂为主，适当介绍国内其它同类厂矿有关情况及铜电解生产新技术。

随着生产技术的发展，加之编者水平有限，经验缺乏，书中许多观点不免过于陈旧。对一些问题的探讨也难免管窥蠡测，甚至错误。恳切希望工人、技术人员以及有暇阅及此书的同志提出批评指正，以期进一步修改。

本书1—5章由尚鸿远同志编写，6—7章由张钟录同志编写。

# 目 录

<b>第一章 基本理化知识</b> .....	(1)
第一节 物质结构.....	(1)
第二节 溶液.....	(7)
第三节 两种导体.....	(10)
第四节 电学基本概念.....	(11)
第五节 电极电位.....	(12)
第六节 分解电压 超电压 析出电位.....	(15)
<b>第二章 铜电解的理论基础</b> .....	(19)
第一节 铜的性质和用途.....	(19)
第二节 电解的目的.....	(20)
第三节 电解的原理.....	(21)
第四节 电解过程的电极反应.....	(24)
第五节 杂质在电解过程中的行为.....	(31)
第六节 阴极沉积物构造及其影响因素.....	(36)
第七节 钝化现象.....	(42)
第八节 电解定律和电流效率.....	(55)
<b>第三章 铜电解精炼的生产实践</b> .....	(59)
第一节 概述.....	(59)
第二节 阳极、阴极及电解液的配制.....	(59)
第三节 始极片的生产实践.....	(65)
第四节 肥皂水的使用原理及其技术条件控制.....	(71)

第五节	电铜生产操作实践	(76)
第六节	电解铜质量的规定	(85)
第七节	铜电解生产中某些常见现象分析	(87)
第八节	铜电解生产的电路联结	(90)
第九节	车间设备及其布置	(93)
第十节	铜电解生产中漏电损失的测量及 绝缘措施	(107)
第十一节	电解车间的防腐	(111)
<b>第四章</b>	<b>铜电解生产技术条件及其控制</b>	<b>(116)</b>
第一节	电流密度	(116)
第二节	电解液成分及杂质的极限含量	(118)
第三节	电解液的添加剂	(127)
第四节	电解液的温度及其加热方式	(131)
第五节	电解液的循环	(135)
第六节	槽电压和极间距	(137)
第七节	电铜长粒子原因分析及消除措施	(142)
第八节	铜电解主要经济指标	(145)
<b>第五章</b>	<b>铜电解精炼的发展方向</b>	<b>(148)</b>
第一节	高电流密度生产	(148)
第二节	一价铜盐溶液电解	(155)
<b>第六章</b>	<b>电解液的净化</b>	<b>(157)</b>
第一节	电解液净化概述	(157)
第二节	净液量的计算	(158)
第三节	硫酸铜的生产	(161)
第四节	电解脱铜	(168)
第五节	硫酸镍的生产	(172)

<b>第七章 阳极泥的处理</b> .....	(176)
<b>第一节 阳极泥的过滤</b> .....	(176)
<b>第二节 阳极泥的处理</b> .....	(177)

# 第一章 基本理化知识

## 第一节 物质结构

### 一、分 子

我们知道，一切物质都是由极小的微粒构成的。这些微粒叫做分子。分子是永衡运动着的，而且相互之间有一定的距离。生活中，很多现象可以证明分子的存在：水泼在地上会慢慢干掉、香蕉水会挥发、我们可以用鼻子分辨出各种物质的气味等等，都是由于这些物质的微粒即分子运动的结果。

分子非常微小，用间接的方法可以求出它大小。例如水分子的直径约为  $0.000,000,028$  厘米 ( $2.8 \times 10^{-9}$  C m)，分子的重量也可以求出来，一个水分子大约重  $0.000,000,000,000,000,000,000,03$  克 ( $3 \times 10^{-23}$  克)。

### 二、原子和元素

分子并不是最小的物质微粒，它是由更小的微粒——原子构成的。一切原子也都处于不断的运动中。同种的原子在重量、大小和其它性质上都相同，不同的原子其大小、重量及性质也就不同。我们称具有一定化学性质的同一种类的原子叫做元素。现在，世界上已知的元素有 103 种，分作金属元素和非金属元素。

### 三、单质、化合物、化合价

#### 1. 单质、化合物

由同种原子构成分子的物质称为单质。由不同原子构成

分子的物质称为化合物。

例如氢分子是由两个氢原子构成，铜是一个铜原子构成铜分子，是单质；硫酸是由二个氢原子、一个硫原子、四个氧原子构成的，是化合物；硫酸铜是由一个铜原子、一个硫原子、四个氧原子构成分子是化合物。

## 2. 化合价

化合价又称原子价，简称价。它表示各种元素的原子相互化合的数目。通常以氢的化合价等于1为标准，其它元素的化合价，就是与该元素的一个原子相化合或被该元素一个原子所置换的氢原子数。

例如：1个氯原子与一个氢原子化合生成氯化氢分子，氯的化合价是1

1个氧原子与2个氢原子化合生成水分子，氧的化合价为2

1个铜原子1个氧原子化合生成氧化铜分子，铜的化合价是2

2个铜原子与一个氧原子化合生成氧化亚铜分子，铜的化合价为1

## 3. 原子团、原子团的化合价

原子团是几个原子结合而成的一个带电集团，在许多反应中作为一个整体参加，例如酸根氢氧根等。原子团或根（基）也有化合价，带负电的原子团其化合价为负。也以氢的化合价等于1为标准，例如硫酸根的化合价为2、氢氧根的化合价为1

## 四、原子量、分子量

各种物质的分子重量不同，是由于构成各种物质的原子



轻重不同的缘故。那么，各种元素的原子究竟有多重呢？原子的重量很小，无法用“秤”称出来，但可以用间接的方法求出来。例如O原子的重量是  $26.608 \times 10^{-24}$ 克

H原子的重量是  $1.663 \times 10^{-24}$ 克

C原子的重量是  $19.956 \times 10^{-24}$ 克

S原子的重量是  $53.216 \times 10^{-24}$ 克

这些数字在记忆和计算上都很不方便。为了方便，我们采用“氧单位”做为原子重量的单位。

我们规定一个氧原子重量的1/16为一个“氧单位”，\*以“氧单位”做单位，原子的相对重量就叫做该原子的原子量。这样，氧原子量是16，氢的原子量是1.008，硫的原子量是32.1，碳的原子量是12，铜的原子量63.54。

同样，分子量是用“氧单位”做重量单位的分子的重量。例如， $H_2$ 分子量是2.016  $O_2$ 分子量是32  $CuSO_4$ 分子量是159.54  $H_2SO_4$ 分子量是98

### 五、当量、克当量

表示元素或化合物相互作用时的重量比的数值。一个元素的当量是该元素与8个重量单位的氧或1.008个重量单位的氢相化合或从化合物中置换出这些氧和氢的重量单位。

例如氧化铜( $CuO$ )中，铜的当量是： $\frac{63.54 \times 8}{16} = 31.77$

即63.54个重量单位的铜与16个重量单位的氧化合得到79.54重量单位的氧化铜，铜在氧化铜中的当量是31.77。

物质的当量可按下面公式计算：

\*最近国际上规定以碳原子重量的1/12为一个“国际单位”与“氧单位”略有差别。

元素和单质的当量 =  $\frac{\text{元素的原子量}}{\text{元素的化合价}}$

例如铜的当量 =  $\frac{63.54}{2} = 31.77$

酸的当量 =  $\frac{\text{酸的分子量}}{\text{酸的分子中可被置换的氢原子数}}$

例如  $\text{H}_2\text{SO}_4$  当量 =  $\frac{98.08}{2} = 49.04$

碱的当量 =  $\frac{\text{碱的分子量}}{\text{碱分子中所含的氢氧基数}}$

例如  $\text{NaOH}$  当量 =  $\frac{40.01}{1} = 40.01$

盐的当量 =  $\frac{\text{盐的分子量}}{\text{盐分子中金属原子数} \times \text{金属化合价}}$

例如  $\text{CuSO}_4$  的当量 =  $\frac{159.54}{1 \times 2} = 79.77$

此外还有氧化剂、还原剂等的当量，不一一介绍。

当量如用克表示即为克当量。1克当量物质重量用克表示在数值上与其当量相同。

例如：1克当量  $\text{Cu} = 31.77$  克

1克当量  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 49.04$  克

1克当量  $\text{CuSO}_4 = 79.77$  克

## 六、元素符号、分子式、化学方程式

为了方便起见，在化学上采用各元素的拉丁文名称第一音节或第一字母做为各元素的符号，叫元素符号。例如氢  $\text{H}$  氧  $\text{O}$ ，铜  $\text{Cu}$ ，铁  $\text{Fe}$ 。用元素符号表示物质分子组成的式子叫做分子式。分子式是根据实验结果求出来的。

常用元素的名称、元素符号及原子量表

表 1—1

元素名称	符号	原子量	元素名称	符号	原子量
氢	H	1.008	锰	Mn	55
碳	C	12.01	铁	Fe	56
氮	N	14	铜	Cu	63.54
氧	O	16	锌	Zn	65.38
钠	Na	23	砷	As	74.92
镁	Mg	24.3	银	Ag	108
铝	Al	27	锡	Sn	118.6
硅	Si	28	锑	Sb	121.7
磷	P	31	铋	Bi	209
硫	S	32	钨	W	183.8
氯	Cl	35.45	铂	Pt	195.0
钾	K	39	金	Au	197
钙	Ca	40	汞	Hg	200.5
铬	Cr	52	铅	Pb	207.2

例如氧分子式 $O_2$ 、硫酸铜分子式 $CuSO_4$ 等等。

其中字母O表示氧分子由氧原子构成，右下角数码2表示该分子由2个原子组成。

用分子式表示化学反应的式子叫做化学方程式。化学方程式也是根据实验结果而来的。例如：



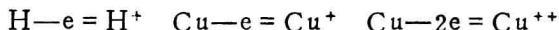
反应物的分子式写在左边，生成物的分子式写在右边，各元素在反应式两边的原子数目必须相等。

## 七、原子结构

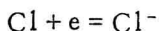
原子不是最小的微粒，各种物质元素的原子由原子核和电子组成。原子核是带有正电荷的微粒。核外有若干“层”电子，电子带负电，并沿一定的“轨道”围绕着原子核转动。原子核的质量比电子的质量大得多。氢的原子核质量最小，大约是电子质量的1840倍。

不同物质元素的原子，它们的原子核的质量和原子核所带电荷的多少不同，绕原子核转动的电子数目也不同。正常情况下，原子核所带正电荷跟核周围所有电子带负电荷数目相等。因此整个原子不带电显中性。例如氢、氧、铜的原子结构如图1—1所示。

由于某种原因原子失去或得到电子，变成离子。失去电子的原子带正电，称为正离子。例如：



得到电子的原子带负电，称为负离子。例如



由于原子核与电子的相互作用，对于任何一种元素的原子来说只能失去或得到某一定数目的电子，这个数目刚好就

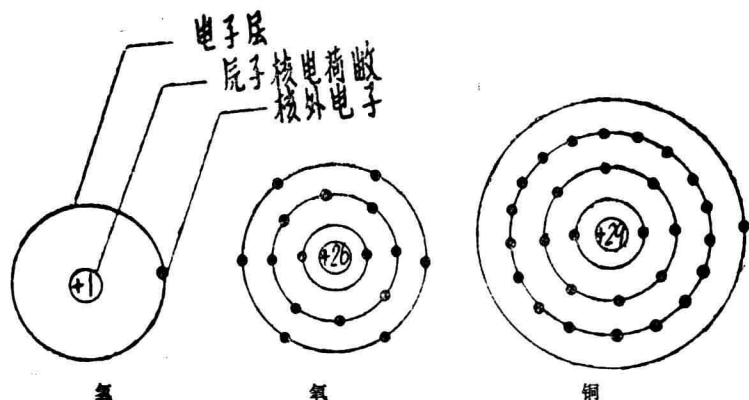


图 1—1 氢、氧、铜的原子结构示意图

是该元素的化合价。例如，在一定的条件，铜原子能够失去一个（或二个）电子，而成为一价铜离子（或二价铜离子）。相应的铜的化合价是 1 或 2 两种。关于化合价的原理，涉及原子物理方面的知识，这里不做更进一步的介绍了。

## 第二节 溶 液

### 一、溶 液

两种或两种以上物质组成的均匀混合物叫做溶液。

通常人们所指的溶液是指液态溶液，例如硫酸铜水溶液，糖水溶液等。

溶液由溶剂与溶质组成。溶剂与溶质没有严格区分。习惯上把含量多的成分叫溶剂，含量少的叫溶质。硫酸溶于水，硫酸是溶质，水是溶剂。工业电解液是含有一定游离硫酸及少量杂质的硫酸铜水溶液，硫酸铜、硫酸、杂质是溶质，

水是溶剂。

## 二、溶液的浓度

一定量的溶液中含溶质的数量叫做溶液浓度。溶液浓度的常用表示方法有：

### 1. 百分比浓度：

重量百分数：100克溶液中含溶质克数。例如肥皂水脂肪酸浓度5.6%，表示100克肥皂水中含脂肪酸5.6克。

### 2. 体积重量浓度：每升溶液中含溶质的克数。

例如工业电解液含酸180g/l. Cu45g/l. Ni12g/l分别表示每升电解液中含酸180g. 铜45g. 镍12g。

此外还有克分子浓度，当量浓度，稀释度等表示法。

## 三、溶解度

在一定的温度下，一定量的溶剂里能溶解溶质的数量有一定的限度，超过这个限度就“饱”了不能再溶解了。这时称为该温度下某物质的饱和溶液，不到这个限度称不饱和溶液。

在一定的温度下，某物质在100克溶剂里所能溶解的最多克数，称为某物质在某温度下的溶解度。

例如25℃时，100克H<sub>2</sub>O中溶解CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O34.9克，则25℃时，CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O在水中的溶解度为34.9。

固体和液体溶解度一般随溶剂温度上升而增大，气体的溶解度随溶剂温度上升而降低，这一性质在生产中有很大意义。

电解液净化过程中，冻结结晶的过程就是利用了硫酸铜溶解度随温度降低而变小的性质。在中和罐中溶解铜皮时，温度则应控制不高于90℃，因为高于90℃氧气的溶解度降低，

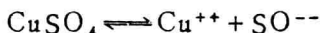
使铜的溶解度减小。一般控制在80℃—85℃为宜。

#### 四、电 离

溶液或熔融状态的化合物能导电的物质叫做电解质，不能导电的叫做非电解质。酸、硷、盐的水溶液，例如硫酸铜水溶液、硫酸水溶液能导电，因此，硫酸铜、硫酸是电解质。葡萄糖 $C_6H_{12}O_6$ 、硫脲 $(NH_2)_2CS$ 的溶液不能导电，葡萄糖硫脲是非电解质。

任何电解质分子在水溶液中受水分子作用，都会分成两部分，叫做电离。带正电的部分叫做阳离子（正离子），带负电的部分，叫做阴离子（或负离子）。阳离子和阴离子带的电荷数相等。

例如：电解液在未通电前，硫酸铜会按下式电离：



“+”号表示带一个正电荷，“-”号表示带一个负电荷

“ $\rightleftharpoons$ ”表示反应同时向相反的两个方向进行，在一定的条件下，达到动平衡。

#### 五、扩 散

由于分子或原子等的热运动而引起的物质迁移现象。在溶液中，扩散主要是由于浓度差和温度差引起的。其规律是微粒由浓度大的区域（或温度高的区域）向浓度小的区域（或温度低区域）迁移。一直到各部分浓度均一为止。扩散也可在不同相间（例如气—固，液—固）进行。

表示物质扩散能力大小的物理量称为扩散系数。

在铜电解中，电解液各部浓度、温度的均匀是通过强制搅拌（循环）来实现的。搅拌的作用主要是增大扩散系数，加速过程的进行。

### 第三节 两种导电体

#### 一、导电体、半导体、绝缘体

能够导电的物体叫导电体，不能导电的物体叫绝缘体。导电体和绝缘体没有严格的界限。在室温下，导电能力介于导电体和绝缘体之间的，具有微弱导电性能的物质叫做半导体。

金属、石墨、电解液等是导体。

玻璃、云母、石蜡、硬橡胶、塑料、丝绸等是绝缘体。

硅、锗、硫化锌等是半导体。

#### 二、两种导电体

金属和石墨导电体在通电前后本身不发生任何化学变化，它们导电是由于内部自由电子定向运动的结果。称为第一类导体即自由电子导体。

硫酸铜及氯化钠的水溶液，在通电时，两电极上都发生化学变化，即发生电解作用，这些物质导电是由于溶液中带电离子定向运动的结果。阳离子趋向阴极，阴离子趋向阳极，离子在两极上放电，就发生了化学变化，这类导体叫做第二类导体，即电解质导体。

第一类导体比第二类导体的导电率大得多。第一类导体的电阻率一般随温度的升高而增大，第二类导体的电阻率随温度的升高而减小，所以电解精炼中，电解液采取高温，可以降低电解液电阻，降低槽电压，从而降低电能消耗。



## 第四节 电学基本概念

### 一、电 量

当电流通过电解槽时，就有铜在阴极上析出来。电流愈大，通过的时间愈长阴极上析出的铜愈多。电流愈大，通过的时间愈长通过的电荷就愈多。电荷的多少叫做电量。电量的单位是库仑。我们规定通过银盐溶液、能在阴极上析出1.118毫克银的电量叫做一库仑。

一个电子的电量是 $1.602 \times 10^{-19}$ 库仑。

### 二、电流强度

每秒钟通过导体截面的电量称电流强度。电流强度的单位是安培，1安培就是每秒钟通过导体截面的电量是一库仑。

12000安培就是每秒钟通过母线板截面12000库仑。

### 三、电动势、电压

我们知道水从高处往低处流，是因为高的地方位能比低的地方大。对电流来说也是一样，例如220伏交流电火线比零线高220伏特，接通用电器电流就会由火线流向零线。

我们把驱使电子（或离子）在电路中流动的推动力叫做电动势。电路中任两点之间电动势的差叫做电压，一般我们规定了“0”电位，相对于“0”位的电动势就是电压。电动势或电压的单位是伏特，即在电阻为一欧姆的导体上通过一安培电流所产生的电量差叫做一伏特。

### 四、电 阻

导体对电流的阻碍作用叫做导体的电阻。

实验表明，同一种物质电阻跟导体的长度成正比与横截